

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI TIZI OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

En Chimie

Option : chimie appliquée

Présentée par

Malika CHENNA

Magister en chimie physique et théorique

THEME

Élimination Des Molécules Récalcitrantes Par Procédés D'oxydation Avancés & Procédé Électrochimique

Soutenue publiquement 11/10/ 2016 devant le jury composé :

Président :	Mr. TAZKRATT Saïd	MCA	UMMTO
Examineurs :	Mr. SAHMOUNE Amar	Pr.	UMMTO
	Mme MAKHLOUFI Malika	MC.A	UMMTO
	Mr. DROUCHE Madani	Pr.	ENP
	Mme KABOUCHE salima	MC.A	U Boumerdes
Directeur :	Mr. LOUNICI Hakim	Pr.	UAMOB/BIOGEP
Invité :	Mr GANA Med Lamine	Dr.	CRD

Octobre 2016

*Ce n'est pas dans la science qu'est le bonheur,
mais dans l'acquisition de la science. »*

EDGAR POE (1809/1849), LE POUVOIR DES MOTS

Dédicaces

J'ai fermé toutes les portes, éteint les lumières.

Pensé à toi très fort, assis par terre.

Et moi qui étais sûr que tu étais immortelle.

Aujourd'hui c'est si dur, moi en bas, toi au ciel

Qu'il va être dur à l'avenir pour moi de ne plus pouvoir compter
sur ta présence, mais

Sache que tu seras à jamais dans mon cœur, ma grande mère.

A tous ceux et celles qui ont contribué à ma formation.

Avant-propos

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des procédés « BIOGEP » de département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique et sous la direction de Monsieur Professeur **H. LOUNICI**.

Un grand Merci à mon directeur de thèse Monsieur le Professeur **H.LOUNICI**, pour m'avoir acceptée dans son équipe, son aide inestimable, sa compétence, sa grande expérience et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de cette thèse sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'il soit assuré de mon entière gratitude pour tout ce qu'il a fait pour moi au cours de ces années. Merci également d'avoir mis à ma disposition les outils et appareils nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **H. GRIB**, Directeur du laboratoire BIOGEP ainsi qu'aux professeurs **N. MAMERI**, **M. DROUCHE** et **M^{me} N. ABDI** qui m'ont fait profiter de l'étendue de leurs connaissances, de leurs expériences dans le domaine de leurs esprits critiques ainsi que de leurs remarques constructives qui ont enrichi le travail. Leur dynamisme et leur enthousiasme sont pour moi un exemple.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **S.TAZKRAT** qui a bien voulu accepter de présider cet honorable jury.

Mes vifs remerciement s'adressent également à **Mr A.SAHMOUNE** Professeur à l'UMMTO; à **M^{me} M. MAKHLOUFI** Maître de conférences à L'UMMTO ; à **Mr M. DROUCHE** Professeur à l'ENP; à **Mme H. KABOUCHE** Maître de conférences à l'U. Boumerdes ; en me faisant l'honneur d'accepter de faire partie du JURY

Je tiens spécialement à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie à tous mes amis du laboratoire qui m'ont soutenue, encouragée et remonté le moral avant et pendant ce travail de thèse et durant sa rédaction. Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues de l'université de M'Sila et un grand remerciement également pour tous mes enseignants de l'université de UMMTO et USTHB.

Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à mes parents et mes sœurs, source de mon Bonheur, et qui m'ont particulièrement aidée dans les situations difficiles.

Il n'y a qu'un seul salut, c'est la connaissance directe

MR Hakim LOUNICI

Abréviation

Symbole	Description
A°	Angstrom
a _o	Variable factice
a ₁	Coefficient décrivant l'effet individuel du premier paramètre
a ₂	Coefficient décrivant l'effet individuel du deuxième paramètre
a ₃	Coefficient décrivant l'effet individuel du troisième paramètre
a _n	Terme quadratique décrivant l'effet de courbure dû au deuxième paramètre
a ₃₃	Terme quadratique décrivant l'effet de courbure dû au troisième paramètre
a ₁₂	Coefficient décrivant l'interaction entre le premier et le deuxième paramètre
a ₁₃	Coefficient décrivant l'interaction entre le premier et le troisième paramètre
a ₂₃	Coefficient décrivant l'interaction entre le deuxième et le troisième paramètre
a ₁₂₃	Coefficient décrivant l'interaction entre tous les paramètres étudiés
abs	Absorbance
ANOVA	Analysais Of Variance
BC	Bleu Cibacron
Bc	bande de conduction
BH	Bleu Hydrone
BS	Bleu Solophényl
BV	bande de valence et adsorbé
C	représente la demande en réactifs
c _o	Concentration initiale de la solution à t = 0
CA	Charbon actif
CF	Coagulation floculation
cm	Centimètre
COT	Carbone Organique Total
COCV	composés organochlorés volatils
COV	Composé organique volatils
DBO	Demande Biologique en Oxygène (mg O ₂ /L)
DBO ₅	Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours (mg O ₂ /L)
DCO	Demande Chimique en Oxygène (mg O ₂ /L)
D.O	Densité optique
Ddl	degré de liberté
e	Électron
E _A	Force d'attraction de van der vaals
E _n	Force de répulsion électrostatique
H	Heure
h+	Trous positifs
K	Constante de vitesse d'oxydation
Ƒ	désigne le nombre de facteurs considérés
Kabs	Constantes de vitesse absolue
kapp	Constantes de vitesse apparentes
Ks	Cte de solubilité
L	Litre

Symbole	Description
L	Epaisseur de la cuve
m	Masse
mA	Milliampère
M	mole / Litre
mg/L	milligramme par litre
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MES	Matières En Suspension
m_i	le nombre de modalités du facteur i
MF	Microfiltration
MS	Matière sèche
MSR	Modèle de surface de réponse
mg	Milligramme
min	Minute
mm	Millimètre
mL	Millilitre
μm	Micromètre
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PIE	Point isoélectrique
pH	potentiel d'Hydrogène
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
POPs	Polluants Organiques Persistants
ppm	Partie par million
pZ	Potentiel zéta
R^2	coefficient de corrélation
$R_{2\text{ajusté}}$	coefficient de détermination ajusté
s	Seconde
SCT	la somme des carrés totale
SCM	la somme des carrés moyen
SCE	la somme des carrés des résidus
T	Température absolue ($^{\circ}\text{C}$)
TAC	Titre Alcalimétrique Complet
UF	Ultrafiltration
UV	Ultra Violet
V	Volume
X_1	premier paramètre
X_2	deuxième paramètre
X_3	Troisième paramètre
Y_i	Réponse mesurée
y	Équation de la réponse obtenue par le modèle
Z	Valence du cation
Symboles grecs	
λ	Longueur d'onde
Φ	Potentiel total à l'interface
Φ_0	Potentiel différentiel dans la couche adsorbée
ε	coefficient d'absorption molaire

LISTE DES ÉQUATIONS

Equation I. 1	$C = k \cdot z^{-6}$	13
Equation I.2	$O_3 \rightarrow O_2 + O$	23
Equation I.3	$O + H_2O_{(aq)} \rightarrow H_2O_2$	23
Equation I.4	$O + H_2O_{(g)} \rightarrow 2 \cdot HO^\bullet$	23
Equation I.5	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	23
Equation I.6	$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO^\bullet + O_2^{\circ-} + O_2$	23
Equation I.7	$O_3 + O_2^{\circ-} \rightarrow O_3^{0-} + O_2$	23
Equation I.8	$O_3^{0-} + H^+ \leftrightarrow HO_3^\circ$	23
Equation I.9H	$O_3 \rightarrow OH^- + O_2$	23
Equation I.10	$O_3^{0-} \leftrightarrow O^{0-} + O_2$	23
Equation I.11	$O^{\circ-} + H_2O \leftrightarrow HO^\bullet + HO^-$	23
Equation I. 12	$OH^\circ + O_3 \rightarrow HO_2^\circ + O_2$	23
Equation I. 13	$OH^\circ + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3$	23
Equation I.14	$OH^\circ + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{0-} + OH^-$	23
Equation I.15	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + HO_2^\bullet + O_2$	25
Equation I.16	$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + HO^\bullet$	26
Equation I.17	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + HO_2^\bullet + O_2$	26
Equation I.18	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet$	26
Equation I.19	$R + h\nu \rightarrow R^*$	29
Equation I.20	$R^* + O_2 \rightarrow R^{\bullet+} + O_2^\bullet$	29
Equation I.21	$R^{\bullet+} \rightarrow \text{Produits}$	29
Equation I.22	$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2$	29
Equation I.23	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + HO_2^\bullet + O_2$	29
Equation I- 24	$H_2O_2 \rightarrow 2OH^\bullet$	30
Equation I. 25	$OH^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet$	30
Equation I. 26	$HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + H_2O + O_2$	30
Equation I.27	$OH^\bullet + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	30
Equation I. 28	$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	30
Equation I. 29	$OH^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	30
Equation I. 30	$OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$	30
Equation I.31	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^\bullet$	31
Equation I.32	$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2$	31
Equation I.33	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + HO_2^\bullet + O_2$	31
Equation I. 34	$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + HO^\bullet$	31
Equation I. 35	$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^\bullet + H^+$	31
Equation I. 36	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 HO^\bullet$	31
Equation I. 37	$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$	32
Equation I. 38	$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^\bullet$	32
Equation I. 39	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + HO^\bullet$	32
Equation I.40	Semi-conducteur + $h\nu \rightarrow e_{BC}^- + h_{Bv}^+$	33
Equation I.41	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + e_{BC}^- + h_{Bv}^+$	34
Equation I.42	$TiO_2 + e_{BC}^- + h_{Bv}^+ \rightarrow TiO_2 + \text{chaleur}$	34
Equation I.43	$O_{ads} + h^+ \rightarrow H^+ + HO^\circ_{ads}$	34

Equation I.44	$OH_{ads}^- + h^+ \rightarrow HO_{ads}^\circ$	34
Equation I.45	$R_{ads} + h^+ \rightarrow R_{ads}^\circ$	34
Equation I.46	$e_{CB}^- + O_2(adsorb\acute{e}) \rightarrow O_2^{\circ-}$	34
Equation I.47	$e_{CB}^- + h_{VB}^+ \rightarrow chaleur$	34
Equation I.48	$Y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^k \alpha_0 x_i + \sum_{i=1}^k \alpha_0 x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \alpha_{ij} x_i x_j$	58
Equation I.49	$p = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$	58
Equation I.50	$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$	60
Equation I.51	$Y = C^{te} + \sum_{i=1}^k W_i$ et $p = 1 + \sum_{i=1}^k (m_i - 1)$	62
Equation I.52	$Y = C^{te} + \sum_{i=1}^k W_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k C_{ij} et p = 1 + \sum_{i=1}^k (m_i - 1) \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k (m_i - 1)(m_j - 1)$	62
Equation I.53	$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$	64
Equation I.54	$SCT = SCE + SCM$	64
Equation I.55	$SCR = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$	64
Equation I.56	$SCE = \sum_{i=1}^N (y_i - y_i)^2$	64
Equation I.57	$F_{obs} = \frac{SCM}{SCE}$	64
Equation I.58	$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT}$	65
Equation I.59	$R_{ajust\acute{e}e}^2 = 1 - \frac{\frac{SCE}{N-p}}{N-1}$	65
Equation I.60	$PRESS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{1-h_{ii}} \right)$	66
Equation I.61	$Y = B_0 + \sum_{i=1}^K B_i X_i + \sum_{i=1}^k B_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K B_{ij} X_i X_j + \epsilon \dots$	68
Equation II.1	$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$	80
Equation II.2	$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3$	81
Equation II.3	$R\% = 64,32 - 4,625 * X_1 - 5,625 * X_2 + 8,125 * X_3 - 6,625 * X_1 * X_2 + 4,125 * X_1 * X_3 + 3,125 * X_2 * X_3 - 2.875 * X_1 * X_2 * X_3. Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3$	85
Equation II.4	$P_i = \frac{b_i}{\sum b_i^2}$	89
Equation II.5	$R\% = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3. P_i = \frac{b_i}{\sum b_i^2}$	97
Equation II.6	$R\% = \frac{c_0 - c}{c_0} * 100$	98
Equation II.7	$R\% = 84,56 - 4,25 * X_1 - 9 * X_2 + 14,75 * X_3 - 6,41 * X_1^2 - 26,04 * X_2^2 + 6,09 * X_3^2 + 4,75 * X_1 * X_3 + 4,25 * X_2 * X_3$	100
Equation II.8	$\frac{\partial R\%}{\partial X_1} = -4.25 - 12.82 * X_1 + 4.75 * X_3 = 0$	105
Equation II.9	$\frac{\partial R\%}{\partial X_2} = -9 - 52,80 * X_2 + 4,25 * X_3 = 0$	105
Equation II.10	$\frac{\partial R\%}{\partial X_3} = +14,75 + 12,18 * X_3 + 4,75 * X_1 + 4,25 * X_2 = 0$	105
Equation III.1	$v = -\frac{d[R]}{dt} = \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\} potolyse + \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\} HO^\circ$	124
Equation III.2	$\text{Ln} \frac{[R]_0}{[R]_t} = k_{app} * OH$	124
Equation III.3	$\text{Ln} \frac{[R]_0}{[R]_t} = (k_{app} * OH + k_{app.Photo}) * t = k_{app.tot} * t$	124

Equation III.4 $Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4$ 167

Equation III.5 $Y = 0.60 - 0.014X_1 - 0.031X_2 + 0.066X_3 - 0.085X_4 - 0.044X_1X_2 - 0.055X_1X_3 - 0.033X_2X_3 + 0.021X_2X_4 + 0.1X_3X_4 - 0.013X_1X_2X_3 + 0.026X_1X_2X_4 - 0.0093X_1X_3X_4 - 0.0024X_2X_3X_4$. a (BH) 175

Equation III.16 $Y = 0.70 + 0.046X_1 + 0.028X_2 + 0.093X_3 + 0.0706X_4 - 0.034X_1X_2 - 0.076X_1X_3 - 0.06X_2X_3 - 0.034X_1X_4 - 0.053X_2X_4 - 0.053X_3X_4 - 0.018X_1X_2X_3 - 0.020X_1X_2X_4 + 0.0668X_1X_3X_4 + 0.033X_2X_3X_4 - 0.0143X_1X_2X_3X_4$ b (BS) 175

Equation III.17 $Y = 0.72 + 0.019X_1 - 0.048X_2 + 0.055X_3 + 0.030X_4 + 0.029X_1X_2 + 0.024X_1X_3 + 0.016X_2X_3 - 0.027X_2X_4 - 0.013X_3X_4 - 0.031X_1X_2X_3 - 0.059X_1X_2X_4 + 0.041X_1X_3X_4 - 0.018X_2X_3X_4$ c (BC) 175

Liste des figures

Volet A

Figures du chapitre I :

Figure I.1 : Principe de l'adsorption sur charbon actif	7
Figure I.2 : Schéma d'une membrane de nano filtration	9
Figure I.3 : Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule	10
Figure I.4 : Potentiel électrique de particules colloïdales	11
Figure I.5 : Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium	14
Figure I.6 : Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation	15

Figures du chapitre II :

Figure II.1 : Classification des procédés d'oxydation avancée	19
Figure II.2 : Structure de résonance de l'ozone	22
Figure II.3 : Schéma réactionnel du procédé photo-Fenton	32
Figure II.4 : Schéma du processus Photocatalytique dans une particule de TiO_2	35

Figures du chapitre III :

Figure III.1 : Le marché mondial 2005, en chiffres d'affaire, des pesticides par région et par catégorie de produits	45
Figure III.2 : Formule développée du Malathion	45

Figures du chapitre V :

Figure V.1 : Evolution des techniques de criblage	59
Figure V.2 : Domaine expérimental	61
Figure V.3 : Plan factoriel sans interaction	67
Figure V.4 : représentation de la surface de réponse	68

Volet B

Figures du chapitre I :

Figure I.1 : Réacteur pour le procédé UV/ H_2O_2	71
Figure I.2 : Photolyse du Malathion par rayonnement UV et UV/ H_2O_2 . $C_0=100\text{mg/L}$	73
Figure I.3 : Modélisation de l'influence de la teneur en peroxyde d'hydrogènes sur la dégradation du Malathion par le système UV/ H_2O_2 $C=100\text{mg/L}$	74
Figure I.4 : Constante cinétique	74
Figure I.5 : modélisation de l'influence de la concentration du Malathion sur la dégradation avancée du Malathion par le système UV/ H_2O_2 , $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=3\text{mL}$	75
Figure I.6 : Modélisation de l'influence du PH initial de la solution du Malathion sur la réaction de dégradation avancée du Malathion par le système UV/ H_2O_2 $C=100\text{mg}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=3\text{mL}$	77
Figure I.7 : Evolution de la constante cinétique en fonction de pH	78
Figure I.8 : Evolution du PH de la solution	78

Figures du chapitre II :

Figure II.1 : Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abattement sans interaction	81
Figure II.2 : Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abattement avec interaction	85
Figure II.3 : Graphe d'analyse des résidus	86
Figure II.4 : Analyse graphique des effets : concentration, volume en H_2O_2 et PH sur la minéralisation	87
Figure II.5 : Analyse graphique de Pareto	88

Figure II.6 : Valeur de la réponse en divers points du domaine d'étude	90
Figure II.7 : Graphe des interactions	91
Figure II.8 : D'isoréponse à différents niveaux des facteurs 1, 2 et 3	94
 Figures du chapitre III :	
Figure III.1 : Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abattement	100
Figure III. 2 : analyse graphique des effets	101
Figure III.3 : Présente la Surface de réponse en fonction de volume de H ₂ O ₂ et la concentration en Malathion dans un espace à trois dimensions, ainsi que la courbe iso-réponse qui constituent une projection de la surface dans un plan horizontal	102
Figure III. 4 : Présente la Surface de réponse en fonction de PH et la concentration en Malathion dans un espace à trois dimensions, ainsi que la courbe iso-réponse qui constituent une projection de la surface dans un plan horizontal	103
Figure III.5 : Présente la Surface de réponse en fonction de pH et volume de H ₂ O ₂ dans un espace à trois dimensions, ainsi que la courbe iso-réponse qui constituent une projection de la surface dans un plan horizontal	104
 <u>Volet C</u>	
Figures du chapitre I :	
Figure I.1 : Spectres d'absorbance du (a) BS, (b) BS BH, (c) BC	109
Figure I.2 : Evolution du mélange Bleu Hydronex/H ₂ O ₂ (a) (3ppm) et (3 mL) en H ₂ O ₂ ; (b) (3ppm) et (10 mL) en H ₂ O ₂	111
Figure I.3 : Evolution du mélange Bleu Solopfonyl/H ₂ O ₂ (a) (3ppm) et (3 mL) en H ₂ O ₂ ; (b) (3ppm) et (10 mL) en H ₂ O ₂	112
Figure I .4: Evolution du mélange Bleu Cibacron/H ₂ O ₂ (a) (3ppm) et (3 mL) en H ₂ O ₂ ; (b) (3ppm) et (10 mL) en H ₂ O ₂	113
Figure I.5 : Modélisation de l'influence de la présence de H ₂ O ₂ sur la photolyse de différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC	118
Figure I.6 : Evolution spectrale du processus de décoloration des trois colorants en fonction du temps de traitement. (3ppm)-H ₂ O ₂ (3mL)	120
Figure I.7 : Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC	123
Figure I.8 : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC	126
Figure I.9 : Modélisation de l'influence de volume en H ₂ O ₂ sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) B	128
Figure I.10 : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de volume en H ₂ O ₂ sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC	130
Figure I.11 : Modélisation de l'influence de PH de la solution sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC	133
Figure I.12 : Evolution du pH de la solution de colorant à dégrader par le procédé UV/H ₂ O ₂ (a) BH, (b) BS, (c) BC	135
Figure I.13 : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de pH sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC	137
 Figures du chapitre II :	
Figure II.1 : le dispositif expérimental (Jar test)	139
Figure II. 2 : Le mode opératoire en Jar test	141

Figure II.3 : le colorant avant et après traitement	141
Figure II.4 : Modélisation de l'influence de la concentration de coagulant sur l'élimination des colorants(a)BC, (b) BH, (c) BS	145
Figure II.5 : Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 30 minutes (a (BC), b (BH), c (BS))	148
Figure II.6 : Modélisation de l'influence de la vitesse et du temps d'agitation BC(a), BH(b), BS(c)	150
Figure II.7 : Influence de la vitesse d'agitation sur les taux concentrations résiduelles (exprimées en C/C_0) dans les cas de coagulation floculation des solutions colorées BC (a); BH (b) ; c(BS)	152
Figure II.8 : Modélisation de l'influence de la dose de coagulant sur l'élimination de différentes concentrations des colorants BH(a), BC(b), BS(c)	154
Figure II. 9 : Modélisation de l'influence du pH de la solution sur l'élimination de différentes concentrations des colorants BH(a), BC(b), BS(c)	155
Figure II. 10 : Modélisation de l'influence du pH sur le taux d'élimination des colorants	156
Figure II.11 : MEB de colorant BC avant et après traitement à l'échelle 200 μ m	157
Figure II.12 : MEB de colorant BC avant et après traitement à l'échelle 100 μ m	158
Figure II.13 : MEB de colorant BC avant et après traitement à l'échelle 50 μ m	158
Figure II.14 : MEB de colorant BC avant traitement à l'échelle 20 μ m	158
Figure II.15 : MEB de colorant BH avant et après traitement à l'échelle 200 μ m	159
Figure II.16 : MEB de colorant BH avant et après traitement à l'échelle 100 μ m	159
Figure II.17 : MEB de colorant BH avant et après traitement à l'échelle 50 μ m	159
Figure II.18 : MEB de colorant BH avant et traitement à l'échelle 20 μ m	160
Figure II.19 : MEB de colorant BS avant et après traitement à l'échelle 200 μ m	160
Figure II.20 : MEB de colorant BS avant et après traitement à l'échelle 100 μ m	160
Figure II.21 : MEB de colorant BS avant et après traitement à l'échelle 500 μ m	161
Figure II.22 : MEB de colorant BS avant traitement à l'échelle 20 μ m	161
Figure II.23 : Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	162
Figure II.25 : Histogramme représente une comparaison de rendement des trois colorants	163
Figures du chapitre III :	
Figure III.1 : Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abattement avec interaction (a) BH (b) BS (c) Bc	178
Figure III.2 : Diagramme Pareto (a) BH (b) BS (c) BC	180
Figure III. 3 : Des effets des facteurs(a) BH (b) BS (c) BC	181
Figure III.4 : Tracé de l'interaction moyenne	183

Liste des tables

Volet A

Tables du chapitre I :

Tableau I.1 : Classification des composés de l'effluent suivant leur taille	6
Tableau I.2 : Temps de décantation de différentes particules	10
Tableau I.3 : les étapes de l'agrégation	12

Tables du chapitre II :

Tableau II.1 : Domaines d'application des POA	18
Tableau II.2 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	19
Tableau II.3 : Constantes de vitesse de la réaction du radical HO• avec les composés organiques en milieu aqueux Buxton et al, 1988	21
Tableau II.4 : Caractéristiques de l'ozone	23
Tableau II.5 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/ visible de solution de Fe ³⁺	32
Tableau II.6 : Avantages et inconvénients des POA	36

Tables du chapitre III :

Tableau III.1 : Les principales familles de pesticides	38
Tableau III.2 : Différents groupes de pesticides selon la cible visée	41
Tableau III.3 : Exemples de pesticides Famille chimique	43
Tableau III.4 : Les propriétés physicochimiques du Malathion	46

Tables du chapitre IV

Tableau IV. 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Groupes auxochromes croissante	49
--	----

Tables du chapitre V

Tableau V.1 : Analyse de la variance (ANOVA)	65
--	----

VOLET B

Tables du chapitre I:

Tableau I.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.	72
Tableau I.2: Constantes de vitesse et temps de demi-vie de Malathion à différentes concentrations	76

Tables du chapitre II :

Tableau II.1 : Domaine expérimental pour la minéralisation du Malathion	80
Tableau II.2 : Matrice d'expériences et plan d'expérience	81
Tableau II.3 : Coefficient des modèles de taux d'abattement	82
Tableau II.4 : D'analyse des coefficients de modèle	84
Tableau II.5 : D'analyse de Régression	84
Tableau II.6 : Des Résidus	86

Tables du chapitre III :

Tableau III.1 : Domaine expérimental pour la minéralisation du Malathion	97
Tableau III.2 : matrice d'expériences et plan d'expérience	97
Tableau III.3 : coefficient des modèles de taux d'abattement	98

Tableau III.4 : D'analyse des coefficients de modèle	99
Tableau III.5 : D'analyse de Régression	99
Tableau III.6 : Optimisation de la réponse après fixation de X_1 et $X_2 \Delta X_3 = 0,25$	106
Volet C	
Tables du chapitre I :	
Tableau I.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude	115
Tableau I. 2. : Caractéristiques des colorants chimiques employés	115
Tableau I.3 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) de l'influence de la concentration initiales de la solution sur la photolyse	126
Tableau I.4 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) de l'influence de volume en H_2O_2 sur la photolyse	131
Tableau I.5 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) de l'influence de pH sur la sur la photolyse des colorants	137
Tables du chapitre II :	
Tableau II.1 Produits chimiques utilisés dans cette étude.	139
Tables du chapitre III:	
Tableau III. 1 : Domaine expérimental pour l'étude de la disparition de (BH) ; (BS). (BC)	167
Tableau III.2 : Matrice d'expérience, plan d'expérience et résultats expérimentaux (a) BH, (b) BS, (c) BC	168
Tableau III.3 : D'analyse des coefficients : (a) BH ; (b) BS ; (c) BC	170
Tableau III. 4 : Coefficient du modèle	172
Tableau III.5 : D'analyse de Régression : a (BH) ; b (BS) ; c (BC)	174
Tableau III.6 : Résidus (a) BH, (b) BS , (c) BC	175
Tableau III.7 : Grandeurs caractéristiques : a (BH) ; b(BS) ; c (BC)	177

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE	i
LISTE DES ÉQUATIONS	iii
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLES	ix

INTRODUCTION

VOLET A REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PROCEDES CONVENTIONNELS DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

I-GENERALITES SUR LA POLLUTION	4
I. 1-Définitions	4
I. 1.1-Classification	4
I. 1.1.1-Type de pollution	4
Pollution physique	4
Pollution atomique	5
Pollution chimique	5
Pollution biologique	5
I. 1.2-Origine de la pollution	5
Pollution domestique	5
Pollution urbaine	5
Pollution agricole	5
Pollution industrielle	6
I.1.3-La pollution des eaux	6
I.2-PROCEDES PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES	7
I.2.1-Adsorption sur charbon actif	7
I.2.2-Filtration membranaire	8
I.2.3-Coagulation/ floculation	9
I.2.3.1-Théorie de la double couche	11
I.2.3.2-La théorie chimique	12
I.2.3.3-Les étapes de l'agrégation	12
I.2.3.4-Temps de coagulation et de floculation	13
I.2.3.5-Optimisation de la Coagulation	13
I.2.3.6-Coagulants usuels	13
I.2.3.7-Floculats usuels	14
I.2.4-L'électrocoagulation	15
I.2.5-procédés biologiques	16
I.2.6-Les procédés chimiques	16
I.2.6.1-Les procédés classiques d'oxydation chimique	17
Le chlore	17
L'oxygène	17
Le peroxyde d'hydrogène	17
L'ozone	17

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE II : PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE

II.1-LES PRINCIPAUX PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE	18
II.1.1-Réactivité de HO [•] .	20
II.1.2-Réaction parasites	22
II.2-LES PROCEDE D'OXYDATION CHIMIQUE EN PHASE HOMOGENE	22
II.2.1-Procède d'ozonation	22
II.2.2-Perozonation (H ₂ O ₂ /O ₃)	25
II.2.3-Procède Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	25
II.2.3.1-Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	27
II.2.3.2-Les inconvénients du système fenton	28
II.3-PROCEDES PHOTOCATALYTIQUE EN PHASE HOMOGENE	28
II.3.1-Introduction	
II.3.2-Photolyse directe UV	28
II.3.3-Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)	29
II.3.4-Photolyse de H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ /UV)	30
II.3.5-Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV)	31
II.3.6-Photo-Fenton (système H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV)	31
II.4-PHOTOCATALYSE EN PHASE HETEROGENE (TiO ₂)	33
II.5-Comparaison des procédés d'oxydation avancée	36
II.6 -Conclusion	37

CHAPITRE III : GENERALITE SUR LES PESTICIDES

III.1-INTRODUCTION	38
III 2-DEFINITION ET CLASSIFICATION DES PESTICIDES	39
III 2.1-Définition	39
III.2.2-Classification	40
III.2.2.1-1 ^{er} système de classification	40
Les Herbicides	40
Les Fongicides	41
Les insecticides	41
III.2.2.2- 2 ^{ème} système de classification	41
Les Organochlorés	42
Les Organophosphorés	42
Les carbamates	42
III.3-Devenir des pesticides dans l'environnement	43
III.4-Dégradation Des Pesticides	44
III.5-Les pesticides un marché important	44
III.6-Propriétés physico-chimiques de pesticide utilisé dans ce travail	45
III.7-Origine/fabrication	46

TABLE DES MATIERES

Chapitre IV : LES COLORANTS : PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

IV.1-INTRODUCTION	47
IV.2-Généralités	48
Iv.3-Classification des colorants	49
IV.3.1-Classification selon la constitution chimique	49
Les colorants azoïques	49
Les colorants anthraquinoniques	50
Les colorants indigoïdes	50
Les colorants au soufre	50
Les colorants xanthènes	51
Les colorants Phtalocyanines	51
Les colorants nitrés et nitrosés	51
IV.3.2-Classification tinctoriale	52
Les colorants acides ou anioniques	52
Les colorants basiques ou cationiques	52
Les colorants développés ou azoïques insolubles	52
Les colorants de cuve	53
Colorants réactifs	53
Colorants directs	53
Les colorants à mordants	53
Colorants dispersés	54
IV.4-Les colorants et leurs impacts environnementaux	54
IV.5-Conclusion	54

CHAPITRE V : LES PLANS D'EXPERIENCES, ETUDE DE CRIBLAGE

V.1-Introduction a la méthode des plans d'expériences	56
V.2-Historique des plans de criblage	59
V.3 -Méthode de criblage ou Screening	59
V.3.1-Définir le problème	60
V.3.1.1-Définition de l'objectif de l'étude	60
V.3.1.2-Définition de la/les réponse(s) caractérisant l'objectif	60
V.3.2-Choix d'une stratégie expérimentale	61
V. 3.3-Définition des facteurs	61
V.3.4-Définition du domaine expérimental	61
V.3.5-Définition du modèle empirique	62
V .3.6-Construction du plan d'expériences	62
V.3.7-Expérimentation	62
V.3.8-Analyse globale des résultats d'essais	62
V. 3.8.1- Analyse mathématique des résultats d'essais	63
V.3.8.2-Analyse statistique du modèle	63
V.3 .8.3- Analyse graphique du modèle	66
V .3.8.3.1-Tracé des effets moyens	67
V.3.8.3. 2-Tracé des interactions	67
V .3.9-Validation du .modèle et des informations obtenues	67
V.4-LA METHODOLOGIE DES SURFACES DE REPONSE (MSR)	68

V.5 Conclusion	69
----------------	----

VOLET B ELIMINATION DE MALATHION

CHAPITRE I ETUDE DE LA PHOTOLYSE DU MALATHION

I.1-Introduction	70
I.2-Protocoles expérimentaux	71
I.2.1-Matériel et méthodes	71
I.2.2-Produits chimiques	72
I.2.3-Préparation des solutions	72
I.3-Résultats et discussion	72
I.3.1-Photolyse du malathion par rayonnement UV uniquement et UV/H ₂ O ₂	72
I.3.2-Modélisation de l'influence de la teneur du peroxyde d'hydrogène	73
I.3.3-Modélisation de l'influence de la concentration initiale du malathion	75
I.3.4-Modélisation de l'influence du pH de la solution	77

CHAPITRE II APPLICATION DE METHODE DES PLANS D'EXPERIENCE

II.1-Application des méthodes des plans d'expériences	79
II.2-Définition des objectifs et des Réponses	79
II.3-Domaine expérimental choisi	80
II.4-Modèle sans interaction	81
II.5-Modèle avec interaction	82
II.5.1-Analyse globale des résultats d'essais	82
II.5.2-Analyse mathématique des résultats d'essais	82
II.5.3-Analyse statistique du modèle	83
II.5.4-Analyse de la variance	84
II.6-Analyse graphique du modèle	85
II.6.1-Graphe d'adéquation du modèle	85
II.6.2-Graphe des résidus	86
II.6.3-Diagramme des coefficients	87
II.6.4-Tracé graphe des effets	88
II.6.5-Tracé des interactions	91
II.6.6-Courbe d'Isoréponse	92
II.7-Résultats du plan factoriel complet à trois facteurs	95

CHAPITRE III MODELISATION PAR PLANS D'EXPERIENCE POUR SURFACE DE REPONSE LA MINERALISATION DU MALATHION

III-Modélisation par plans d'expérience pour surface de réponse la minéralisation du Malathion	96
III.1-Définition des objectifs et des répons	96
III.2-Définition des facteurs	96
III.3-Domaine expérimental choisi	96
III.4-Définition du modèle empirique	97
III.5-Analyse globale des résultats d'essai	98
III.5.1-Analyse mathématique des résultats d'essais	98
IV.5.2 -Analyse statistique globale des modèles	98
IV.5.3-Analyse de la variance	99
III.6-Analyse graphique du modèle	100

TABLE DES MATIERES

III.6.1-Graphique d'adéquation du modèle	100
III.6.2-Tracé graphe des effets	101
III.7-Représentation graphique des surfaces de réponse	101
III.8-Optimisation	105
III.9-Conclusion	106

Volet C Elimination des colorants

CHAPITRE I Elimination des colorants textiles par POA

I.-Introduction	108
I.1-Caractéristiques spectrales des trois colorants	109
I.2-Etude du mélange H ₂ O ₂ / colorant	110
I.3-Protocoles expérimentales	114
I.3.1-Matériel et méthodes	114
I.3.2-Produits chimiques	114
I.3.3-Caractéristiques des colorants utilisés	115
I.3.4-Protocoles des essais	115
I.3.5-Méthodes d'analyse	115
I.4-Résultats et discussion	116
I.4.1-Modélisation de l'influence de la présence de H ₂ O ₂ sur la photolyse de différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC	117
I.4.2-Evolution spectrale du processus de décoloration des trois colorants en fonction du temps de traitement	119
I.4.3-Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC	121
I.4.3.1-Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)	123
I.4.4-Modélisation de l'influence de volume en H ₂ O ₂ la photolyse de différents Des colorants BH, (b) BS, (c) BC	127
I.4.4.1-Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)	130
I.4.5 Modélisation de l'influence de PH de la solution sur la photolyse de différents Colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC	132
I.4.5.1-Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)	136
I.5-Conclusion	139

CHAPITRE II ÉLIMINATION DES COLORANTS TEXTILES PAR COAGULATION-FLOCCULATION	
II.1-Introduction	140
II.2-Matériel et méthodes	140
II.2.1-Caractéristiques de coagulant utilisé	140
II.2.2-Produits chimique utilisés	141
II.2.3-Dispositif expérimental	141
II.2.4-Mode opératoire	142
II.3-Résultats et discussion	143
II.3.1-Mise en évidence des floccs formés	143
II.3.2-Optimisation des conditions opératoires	144
II.3.3-Modélisation de l'influence de la concentration du coagulant	144
II.3.4-Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation	150
II.3.5-Modélisation de l'influence de la dose du coagulant et de la concentration initiale du colorant	155
II.3.6-Modélisation de l'influence du pH de la solution	157
II.4-Caractérisation des floccs formés	159
II.4.1-Caractérisation par microscopie électronique à balayage	159
II.4.2-Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	164
II.5-Comparaison entre les trois colorants	165
II.6-Conclusion	166
III.3 APPLICATION DE METHODE DES PLANS D'EXPERIENCE	
III.1-Introduction	167
III.2-Effet des paramètres sur la taux de dégradation des trois colorants	167
III.3-Analyse globale des résultats d'essais	169
III.3.1-Analyse mathématique des résultats d'essais	171
III.3.2-Analyse statistique du modèle	173
III.3.4-Analyse de la variance	175
III.3.5-Analyse graphique du modèle	178
III.3.5.1-Graphe d'adéquation du modèle	178
III.3.5.2-Diagramme Pareto	189
III.3.5.2-Tracé graphe des effets	181
III.3.5.3-Tracé des interactions	182
III.4-Conclusion générale	185

Introduction

Introduction

L'eau est la matière la plus importante sur notre planète, il est le principal constituant des êtres vivants et demeure l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. L'eau constitue également une composante essentielle de notre civilisation et intervient à tous les niveaux de l'activité humaine (domestique et industrielle). L'eau n'est donc pas uniquement un espace vital, un vecteur énergétique ou un moyen de transport, mais également un élément essentiel pour tout genre de production.

La contamination de l'eau par diverses substances organiques engendre un changement dans ses propriétés. Ces eaux dites polluées contiennent de nombreuses substances organiques et inorganiques susceptibles de nuire gravement à l'environnement. Ces composés ont diverses origines, ils peuvent provenir entre autres des eaux résiduaires industrielles et des usines textiles nonobstant leur caractère aggravant lorsqu'il s'agit des composés organique persistants (COP).

La présence de ces polluants émergeant dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des agences environnementales et dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers composés persistants dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques a donné naissance à une nouvelle discipline « procédés d'oxydation avancée POA ».

Bien que les procédés de traitement classique des eaux aient fortement progressés, ils se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que pesticides, colorants et autres résidus industriels ou agricoles. Afin d'éliminer ces molécule persistantes, il est nécessaire d'appliquer à l'eau des traitements « poussés » ; parmi les techniques envisageables pour la destruction de cette pollution se trouvent les techniques d'oxydation avancée (TOA) (ou procédés d'oxydation avancée, POA). Du fait de leur caractère non polluant, elles constituent une solution s'inscrivant dans les objectifs de la chimie verte en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle en raison de sa haute réactivité ($E^{\circ} = 2,73 \text{ V}$). Parmi celles-ci on peut citer : des UV, UV-peroxyde, UV-Ozone, processus Photo-Fenton, qui ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques qui va transformer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biodégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O grâce à leur pouvoir oxydants élevés.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à deux types de traitement une photolyse directe par UV, UV/ H_2O_2 et un traitement physico-chimique basé sur la coagulation floculation.

Le système UV/ H_2O_2 d'oxydation avancée fait intervenir l'action de la lumière pour photolyser l'eau oxygénée pour générer des radicaux hydroxyles. Une étape décisive pour amorcer un enchainement de réactions aboutissant à une minéralisation (complète ou partielle) du Malathion et différents colorants azoïques, se traduisant par une accélération de la cinétique de dégradation de cette molécule. Les avantages de la photocatalyse hétérogène UV/ H_2O_2 résident

Introduction

essentiellement dans son pouvoir dégradant élevé dû au radical HO[•] et dans l'absence de résidu solide développés.

Dans cette thèse, une autre étude de traitement de trois types de colorants utilisant des procédés physico-chimiques est présentée. Le traitement physico-chimique consiste en une coagulation-floculation à différentes concentrations du coagulant (Al₂(SO₄)₃) et à différentes valeurs de PH; les conditions opératoires optimales ont fait l'objet de cette étude.

Les sels d'aluminium servent souvent de réactif en coagulation-floculation. Fiessinger et Bersillon 1977 ont utilisé des solutions de polymères d'aluminium pour flocculer des eaux colorants azoïque. Un traitement des effluents colorés de l'industrie textile par des sels d'aluminium préneutralisés et polymérisés a d'ailleurs été proposé (**Lahav et al. 1978**). Le principal inconvénient résulte de la difficile séparation liquide-solide ; en effet, dans le domaine de PH efficace, il subsiste de nombreuses particules colloïdales non décantables. Cette partie propose donc d'évaluer un traitement par les sels d'alumine, pour éliminer les colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile.

Une partie de cette thèse est consacrée à la présentation de la méthode des plans d'expériences et la méthode des plans pour surface de réponse qui est utilisée tout au long de ce travail. Ces méthodes consistent à organiser une démarche expérimentale en une analyse décisionnelle appliquant des règles rigoureuses basées sur l'exploitation des propriétés mathématiques et des matrices décrivant les expériences. Son objectif est la recherche des paramètres influents sur l'objectif fixé et résoudre nos problèmes d'optimisation ainsi que la construction d'une surface de réponses sur la totalité du domaine permet d'obtenir une image du phénomène étudiée. De plus l'utilisation d'outils statistiques appropriés, comme l'analyse de la variance, donne le degré de confiance à apporter aux résultats.

Face aux besoins de connaissances nouvelles, l'un des objectifs de cette modeste thèse est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée et une méthode physico-chimique sur l'élimination effective des polluants organiques sélectionnés. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de type des polluants qui sont classées comme des molécules récalcitrantes persistantes et suivie par un traitement physico-chimique. Enfin nous nous proposons une approche par modélisation à l'aide d'un modèle mathématique.

Le travail présenté dans ce document s'appuie sur le traitement des molécules récalcitrantes par différents procédés à savoir la photocatalyse en tant que procédé d'oxydation avancée (UV+H₂O₂) et un traitement physico-chimique la coagulation floculation, une comparaison générale a été mise en considération pour optimiser le traitement adéquat. Ce travail est structuré en 3 volets suivant une introduction générale.

Le volet **A** de notre étude est une synthèse bibliographique qui est présenté à travers cinq chapitres. Dans un premier temps, nous présentons des généralités sur la pollution de manière générale ainsi que l'état de l'art des techniques de traitement des eaux et le troisième chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la dégradation des pesticides en milieu aqueux.

L'ensemble de cette étude permet de mettre en évidence le risque sanitaire lié aux résidus de pesticides, et l'importance du système expérimental pour la définition de leurs toxicités. Le quatrième chapitre est une revue sur les caractéristiques des colorants industriels, leurs structures et leurs constitutions chimiques, ainsi que la toxicité engendrée par leur présence dans les eaux des rejets industriels, dont le traitement s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. Nous terminons par une étude bibliographique sur la modélisation.

Quant au volet **B**, il comprend trois chapitres dont le premier chapitre porte sur l'étude cinétique de la dégradation du Malathion de ce fait il présente l'ensemble des résultats obtenus sur les traitements proposés. Il détaille l'influence des paramètres sur la cinétique de traitement de Malathion.

Le deuxième et troisième chapitres sont consacrés à l'utilisation d'une expérimentation (type factoriel expérimental) afin de déterminer l'effet de chacun des paramètres expérimentaux sur les performances du processus AOP utilisant les plans d'expérience ainsi que les plans pour surface de réponse avec un modèle mathématique avec un minimum d'expériences. Ce mode mathématique réside peut-être utilisé pour expliquer le phénomène ou pour prévoir la performance du processus sans effectuer l'expérience. Cette dernière utilisation peut être considérée comme une simulation (Duea et Gùault, 1978). Il constitue en fait une des parties les plus importantes du document.

Le troisième volet est consacré à l'étude de la dégradation des colorants par procédé photochimique catalytique Homogène : UV/ H_2O_2 et l'élimination par coagulation floculation. En premier lieu, le chapitre 1 constitue une étude sur l'optimisation des conditions opératoires de dégradation des colorants menée au moyen de la méthodologie de recherche expérimentale.

En deuxième lieu, le chapitre 2 a pour objet d'étudier l'élimination de trois colorants, à savoir le BH, BS, BC par la technique de coagulation-floculation. L'élimination des colorants azoïque dépend de plusieurs facteurs notamment le PH et le rapport massique (coagulants/colorants). De même, les concentrations de colorant, de coagulants peuvent elles aussi avoir un effet sur l'élimination de ces cations. Étant donné la multitude des facteurs pouvant influencer l'élimination de ces colorants par le sel d'alumine, l'utilisation d'un plan factoriel s'est avérée nécessaire pour surmonter cette difficulté et déterminer les conditions favorables d'une élimination optimale des trois cations étudiés.

En conclusion, une synthèse des résultats obtenus sera présentée, en insistant sur les points les plus pertinents rencontrés lors de cette étude qui incluant quelques perspectives technologiques et scientifiques viendront clore ce manuscrit.

Volet A Revue Bibliographique

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PROCEDES CONVENTIONNELS DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

I GENERALITES SUR LA POLLUTION

I.1 Définitions

Il y a pollution d'une eau lorsque, par suite de rejets, un facteur Physique, chimique ou biologique aura atteint une valeur telle qu'elle risque de perturber l'équilibre biologique de cette eau et de causer tort à autrui. La pollution est donc une grandeur relative qui dépend à la fois de la nature du rejet et du cours d'eau dans lequel on le rejette. Ainsi, un même rejet peut provoquer une pollution importante dans une petite rivière et n'avoir aucune conséquence sur un grand fleuve.

La pollution de l'eau est une modification défavorable ou nocive des propriétés Physico-chimiques et biologiques, produite directement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établie. Tout facteur susceptible de provoquer un déséquilibre dans l'eau et qui altère sa qualité est appelé polluant (**Koller, 2004**). Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets Physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

La notion de pollution ne se réfère donc pas à la «pureté» des eaux, mais aux modifications de leurs caractéristiques dues aux actions humaines (**Pesson, 1980**).

I.1.1 Classification

I.1.1.1 Types de pollution

On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...). Le critère reposant selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories.

✚ Pollution Physique: Les principaux agents Physiques de la pollution sont : la chaleur, les matières en suspension (MES) et la radioactivité,...etc. Elle est due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement d'installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels que appauvrissement des eaux en oxygène, action stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, croissance de l'activité bactérienne...etc.

✚ Pollution atomique: due aux retombées de radioéléments issus des explosions d'arme nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires.

✚ Pollution chimique : La pollution chimique peut être chronique, accidentelle ou diffuse, ce risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (aménagement, industrie, agriculture) dont certains non dégradables. Les métaux lourds, métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3 (plomb, mercure, cadmium...) ne sont pas dégradables par voies chimique et biologique. Ils forment une famille de polluants très dangereux : absorbés par les plantes ou les animaux, ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire (Begum et al, 2009).

Les matières organiques : Ce sont tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires. A l'inverse des Matières en suspension (MES), les matières organiques constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes (μO) de l'eau et provoquent leur prolifération. Les micro-organismes se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement vidé de son oxygène, les μO (micro organismes) vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène en engendrant une odeur d'œufs pourris (Koller, 2004).

✚ Pollution biologique : Il s'agit de la pollution par les micro-organismes pathogènes (bactéries (*Salmonella*), virus (hépatite A), parasites, champignons, efflorescences etc.) (Hartmann, 2004). La pollution biologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau.

I.1.2. Origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution on distingue quatre catégories : pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle

✚ Pollution domestique : Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.)

✚ Pollution urbaine : Les eaux usées des habitations et des commerces entraînent la pollution urbaine de l'eau qui est représenté par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité elle se caractérise par


- Des germes fécaux
- De forte teneurs on matière organiques
- De sels minéraux (N, P)
- Des détergents

Cette pollution est généralement véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration.

✚ Pollution agricole : L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres

agricoles, des composés Phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

L'utilisation excessive d'engrais pour l'agriculture et l'élevage apporte une présence d'azote et de Phosphore en quantité excessive dans les cours d'eau. Les algues de surface prolifèrent rapidement entraînant une diminution de la luminosité et surtout une consommation importante d'oxygène dissous dans l'eau ; c'est le Phénomène d'eutrophisation. L'oxygène n'est alors plus en quantité suffisante pour les organismes supérieurs.

 *Pollution industrielle* : Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries. Elle est caractérisée par une grande diversité suivant l'utilisation de l'eau.

- Matières organiques et graisses (agro-alimentaire)
- Hydrocarbures (raffineries)
- Métaux (traitement de surface, métallurgie)
- Acides, Bases et produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries)
- Eau chaude (circuit de refroidissement des centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs, hôpitaux)

I.1.3 La pollution des eaux

La pollution des eaux est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine. L'évaluation de la pollution est donc basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent (tableau I.1).

Tableau I.1. Classification des composés de l'effluent suivant leur taille (Sperandio, 1998)

Classification	Diamètre des particules (μm)	Caractéristique	Exemple de composé
Exemple de composé	<0.08		Carbohydrates simples, acides aminés, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose),...
Colloïdale	0.08 – 1	Limite entre Phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires,...
Supra – colloïdale	1 – 100	Matières fines en suspension, visibles à l'oeil nu, Contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macro protéines
Particule	>100		Composés grossiers

Les pesticides et les colorants représentent une menace réelle pour l'environnement particulièrement pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de ces polluants sur l'ensemble des cours d'eau.

I.2 Procédés Physiques et Physico-chimiques

Les procédés Physico-chimiques constitue essentiellement les technologies membranaires (Göbel et al, 2007 ; Saravia et Frimmel, 2008), les techniques d'adsorption (Bui et Choi, 2009; Brashi et al, 2010), et en particulier l'adsorption sur charbon actif (Snyder et al., 2007), l'osmose inverse (Watkinson et al., 2007) et les procédés de coagulation (Xing et Sun, 2009) et de floculation (Suarez et al, 2009).

I.2.1 Adsorption sur charbon actif (CA)

Le charbon actif désigne un matériau microporeux possédant une grande surface spécifique. Il a ainsi une haute capacité d'adsorption et peut être le catalyseur de réaction chimiques le plus répandue. Le charbon actif est obtenu par la carbonisation de matières carbonées d'origine végétale (la pyrolyse), puis il est activé soit par des gaz oxydants à haute température, soit à l'aide d'acide Phosphorique (Margot et al, 2011). Lors de l'adsorption par charbon, le polluant est transféré de la Phase fluide vers la Phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant, L'adsorption peut être résumée en quatre étapes.

- étape 1 : transfert de l'adsorbat de la Phase liquide vers la couche limite.
- étape 2 : déplacement de l'adsorbat dans la couche limite,
- étape 3: Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
 - 3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 - 3b : A l'état libre, par diffusion de pore.
- ✚ étape 4 : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

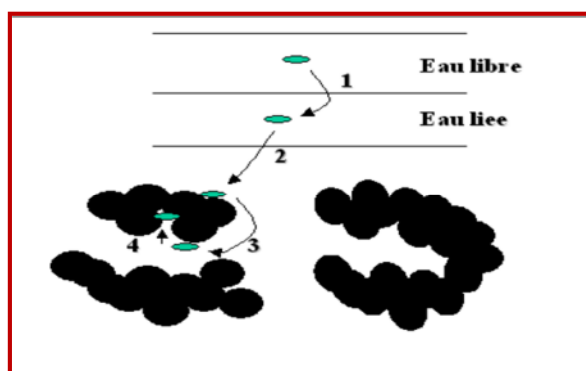


Figure I.1 : principe de l'adsorption sur charbon actif

Le charbon activé ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs polluants organiques et inorganiques (colorants et pesticides) des eaux usées (Jayson et al, 1982; Utrera-Hidalgo et al 1992).

Comme les polluants organiques et inorganiques ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les polluants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants (**Lambert et al, 1997; Lin, 1993; Ramakrishna, Viraraghavan, 1997**). Mais n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs (**Raghavacharya, 1997**) pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de PH (**Hao et al., 2007**) et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent.

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides (**McKay G et al, 1987**). De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé.

I.2.2 Filtration sur membrane :

La mise au point très récente des techniques séparatives mettant en jeu des membranes a curieusement commencé par les membranes les plus fines d'osmose inverse (seuil de coupure 1 à 10nm (OI)). Ce n'est qu'au cours de la dernière décennie que sont apparues des membranes moins fines d'ultrafiltration (seuil de coupure de 1à 0.1µm (UF)), puis très récemment de nanofiltration (seuil de coupure 10 à 100 nm (NF)).

La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. D'où l'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores et inférieure à celui des molécules à éliminer, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après (**Taylor et Jacobs, 1996**), parmi les trois types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais selon (**Calabro et al, 1992**) l'osmose inverse reste la plus répandue.

La nanofiltration est utilisée à l'origine dans le cadre du traitement de l'eau potable pour protéger la santé de l'être humain, la nanofiltration (NF) est logiquement analysée d'abord dans cette optique avant de faire l'objet aujourd'hui d'études pour son utilisation dans le traitement des eaux, dans un objectif d'élimination des composants de taille voisine du nanomètre. la nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" (**Van Der Bruggen et al., 2003**).

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension (**Anselme et Jacobs, 1996**), et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux (**Van Der Bruggen et al, 2003**) et le retraitement du concentré est jusqu'à 6 fois plus cher que celui de l'effluent originel. Les autres procédés

membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement (Mcadam et al, 2006; Leiknes, 2009).

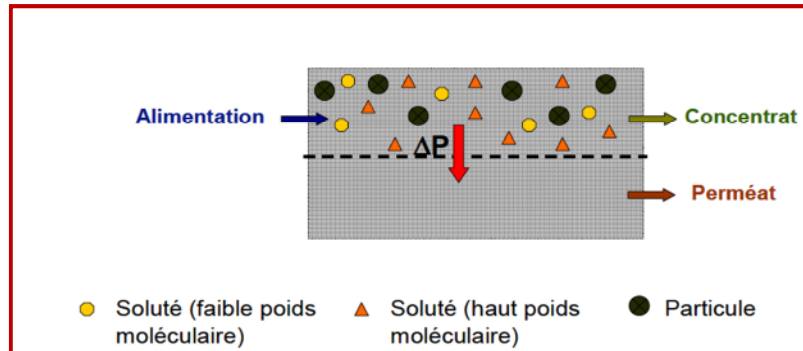


Figure I.2 : Schéma d'une membrane de nano filtration

I.2.3 Coagulation-floculation

L'eau contient de nombreux composés qui peuvent se regrouper en trois catégories

- Matières en suspension : Ces produits peuvent être d'origine minérale (sables, limons, argiles..) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animales, acide humiques ou fulviques par exemple).
A ces composés s'ajoutent les micro-organismes tels que les bactéries, plancton, algues et virus. Ces substances sont responsables en particulier, de la turbidité et de la couleur.
- Matières colloïdales (moins de 1 micro) ce sont des MES de même origine que les précédentes mais de plus petite taille, dont la décantation est excessivement lente. Elles sont également génératrices de turbidité et de couleur.
- Matières dissoutes (moins de quelques nanomètres) : Ce sont généralement des cations ou des anions, Une partie de la matière organique est également sous forme dissoute. On trouve aussi des gaz (O_2 , CO_2 , H_2S ,...).

La coagulation-floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes. Celle-ci est réalisée dans une étape ultérieure de séparation solide-liquide : décantation, flottation ou filtration. C'est donc un traitement Physique qui permet d'éliminer des substances dissoutes nécessite pour chaque espèce un traitement spécifique, procédé ou non d'une coagulation-flottation, voire d'une séparation solide-liquide. Stabilité des suspensions colloïdales- nécessité de la coagulation.

Dans le tableau I.2 ci-dessus sont répertoriés certains matériaux ou organismes avec leur dimension et l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour que, sous la seule influence de leur poids, les particules parcourent verticalement, à 20 °C, un mètre d'eau.

Tableau I.2 : Temps de décantation de différentes particules (D'après la loi de STOKS)

mm	Diamètre de particule		Type de particule	Temps de décantation pour 1 m d'eau	Surface spécifique $m^2.m^{-3}$
	μm	Å°			
10	10^4	10^8	Gravier	1 seconde	6.10^2
1	10^3	10^7	Sable	10seconde	6.10^3
10^{-1}	10^2	10^6	Sable fin	2 minutes	6.10^4
10^{-2}	10^1	10^5	Argile	2 heures	6.10^5
10^{-3}	1	10^4	Bactérie	8 jours	6.10^6
10^{-4}	10^{-1}	10^3	Colloïde	2 ans	6.10^7
10^{-5}	10^{-2}	10^2	Colloïde	20 ans	6.10^8
10^{-6}	10^{-3}	10	Colloïde	200 ans	6.10^9

Ce tableau I.2 indique que plus la particule est petite, plus sa surface spécifique est grande. Les colloïdes sont donc des particules impossibles à décanter naturellement, et pour lesquelles les Phénomènes de surface sont primordiaux. Ces Phénomènes réagissent la stabilité des suspensions colloïdales. En effet, les colloïdales sont soumis à deux grands types de forces :

- Force d'attraction de van der vaals, liée à la structure et à la forme des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu (E_A).
- Force de répulsion électrostatique, liée aux charges superficielles des colloïdes (E_R).

La stabilité d'une suspension colloïdale dépend du bilan des forces d'attraction et de répulsion, dont le niveau énergétique est donné par : $E = E_A + E_R$

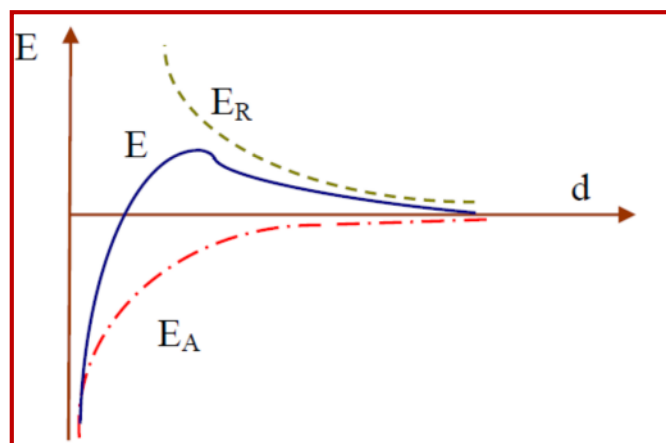


Figure I.3 : Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule (Bensadok, 2007).

Pour déstabiliser la suspension, il faut franchir la barrière énergétique, et pour cela afin de favoriser l'agglomération des colloïdes, il faut diminuer les forces de répulsion électrostatique, c'est la coagulation qui réalise cette déstabilisation.

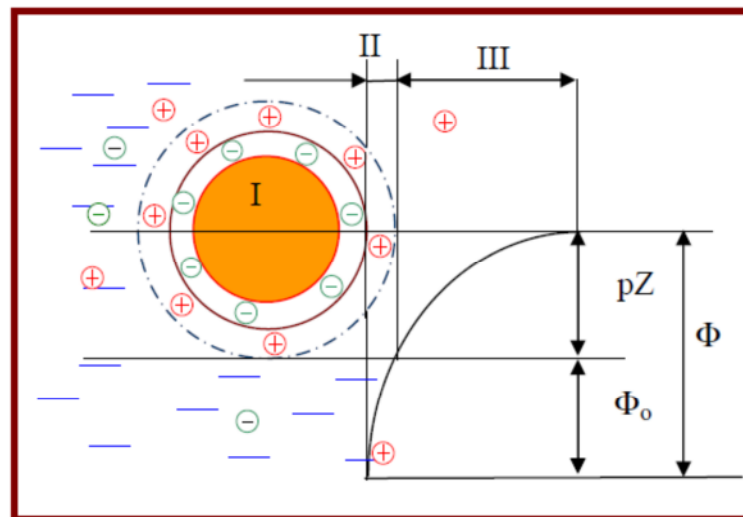
I.2.3.1 Théorie de la double couche

Les colloïdes présents dans l'eau brute sont généralement chargés négativement (imperfections du réseau cristallin ionisation des groupements chimiques périphérique). Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés forment une couche autour du colloïde. Diverses théories ont été avancées (**Bensadok, 2007**).

- Théorie Helmholtz : une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure neutralité de l'ensemble (couche adhérente).
- Théorie Gouy-Chapman : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité s'obtient à plus grande distance (couche diffuse).
- Théorie Stern combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une double couche.

Un colloïde se caractérise par deux potentiels :

- Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;
- Potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.



FigureI. 4 : Potentiel électrique de particules colloïdales (Bensadok, 2007)

I - Particule colloïdale ; II - Couche adhérente de Stern ; III- Couche diffuse de Gouy-Chapman

Φ: Potentiel total à l'interface ; Φ₀: Potentiel différentiel dans la couche adsorbée

pZ : Potentiel Zéta

- Le potentiel thermodynamique est présent à la surface même du colloïde mais est malheureusement non mesurable par des méthodes simples.
- Le potentiel zêta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

Dans la théorie de la double couche, la coagulation est l'annulation du potentielle Zéta. Cette relation simple existe entre l'électrophorèse et le potentiel zêta permettant de déterminer ce dernier. Un appareil de mesure directe du potentiel existe et est appelé zétamètre.

I.2.3.2 La théorie chimique

Les énergies de liaisons covalentes étant de 20 à 50 fois supérieures aux énergies électrostatiques, une « théorie chimique » a été également introduite pour interpréter la déstabilisation des suspensions colloïdales, ce modèle considère que la charge primaire d'une particule colloïdale est due à l'ionisation directe des groupements chimiques présents à sa surface (hydroxyles, carboxyles, phosphates, sulfates...). La déstabilisation se réalise par réaction covalente entre ces groupes et les ions métalliques polyvalents des coagulants.

Cette théorie montre que la précipitation simultanée d'hydroxydes métalliques et le pontage inter particulaire sont des phénomènes importants dans la coagulation.

I.2.3.3 Les étapes de l'agrégation

Diverses Phases successivement ou simultanées interviennent dans l'agrégation des particules tableau I.3

Tableau I.3 : Les étapes de l'agrégation

Stade	Phénomènes	terminologie
AJOUT DU COAGULANT	Réaction avec l'eau	HYDROLYSE
	Ionisation, hydrolyse, polymérisation	
	Compression de la double couche	
	Absorption spécifique d'ions du coagulant à la surface de la particule	
DESTABILISATION	Liaison spécifique d'ions ou d'espèces à la surface de la particule	COAGULATION
	Inclusion du colloïde dans un précipité d'hydroxyde	
	Liaison interparticulaire par des espèces polymérique du coagulant	
TRANSPORT	Mouvement brownien	FLOCCULATION PERICINETIQUE
	Energie dissipé	FLOCCULATION
	(gradient de vitesse)	ORTHOCINETIQUE

Dans ce cas, c'est le gradient de vitesse qui est un paramètre très important. Le gradient de vitesse agit sur la probabilité de rencontre des micros floccs mais il n'est pas possible de l'augmenter exagérément. Pour des valeurs élevées de G, les floccs subissent un cisaillement mécanique qui les détruit.

En coagulation, on admet une valeur de G comprise entre 400 et 1000 s^{-1} mais en floculation le gradient ne peut excéder 100 s^{-1} et beaucoup moins quand les floccs sont de taille supérieure au millimètre. La coagulation se produit de façon rapide (quelques secondes) alors que la floculation requiert plus de temps (20 min et plus).

Selon la théorie de Schulze-Hardy, l'efficacité de la coagulation est proportionnelle à la valence du cation.

$$C = k \cdot z^{-6} \qquad \text{Equation I.1}$$

Où C représente la demande en réactifs et z la valence du contre ion utilisé.

Le choix du réactif tient donc compte de sa valence. C'est ce qui justifie l'utilisation courante des sels de fer et d'aluminium qui sont trivalents. Au cours du traitement par coagulation, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau telles que le pH, le Titre Alcalimétrique Complet (TAC) et la conductivité sont modifiées.

Le PH optimal constitue un compromis entre le PH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et leur point isoélectrique) et le PH nécessaire à la floculation (correspondant au minimum de solubilité du métal). Par exemple, le PH optimal de coagulation-floculation est compris entre 6 et 7.4 pour l'aluminium et est supérieur à 5 pour le fer.

I.2.3.4 Temps de coagulation et de floculation

Les temps nécessaires pour les réactions de coagulation et de floculation sont des paramètres essentiels. La cinétique est influencée par la nature du milieu, la température, la concentration en colloïdes, la présence inhibiteurs etc.). La mise en œuvre de ces réactions peut être caractérisée par le paramètre adimensionnel le temps de contact.

I.1.2.5 Optimisation de la Coagulation

- Lors de la coagulation, il faut chercher :
- La maximisation de la déstabilisation des particules et des colloïdes organiques pour faciliter leur agglomération et leur enlèvement subséquent, par un procédé de séparation solide-liquide.
- -La minimisation de la concentration en coagulant résiduel.
- -La minimisation de la production des boues.
- -La minimisation des coûts d'opération.

La coagulation optimale correspond au dosage de coagulant et au pH qui assurent l'atteinte de tous ces objectifs.

I.2.3.6 Coagulants usuels

Les coagulants usuels sont :

- Sulfate d'aluminium hydraté (appelé communément alun) : $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$;

dosages moyens 15 à 40 mg/l, chaque ppm d'alun produit 0,26 ppm de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et consomme 0,5 ppm d'alcalinité;

- Chlorure ferrique : FeCl_3 ; moins sensible que l'alun au contrôle du PH, et meilleur dans le traitement de la couleur ; chaque ppm de FeCl_3 produit 0,66 ppm de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et consomme 0,9 ppm d'alcalinité;
- Poly-alumino-silico-sulfate(PASS): $\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{SO}_4)_c(\text{SiO}_x)_d$;
- Aluminate de Sodium : NaAlO .

I.2.3.7 Flocculats usuels

Polyélectrolytes : polymères de très haut poids moléculaire, qui donnent du corps et de la résistance aux flocons, les dosages usuels sont de 0.05 à 0.5 mg/L ;

Silice activée : silice activée par aluminate de sodium, qui alourdit les flocons et agit aussi comme adsorbant pour certains micropolluants.

✚ Exemple de l'aluminium :

La quantité de coagulants à ajouter peut être optimisée par une étude du potentiel zêta, le traitement idéal correspondant à un pZ de zéro. Pour rendre le traitement plus efficace, certains adjuvants contribuant à former des flocons résistants de plus grand diamètre sont utilisés.

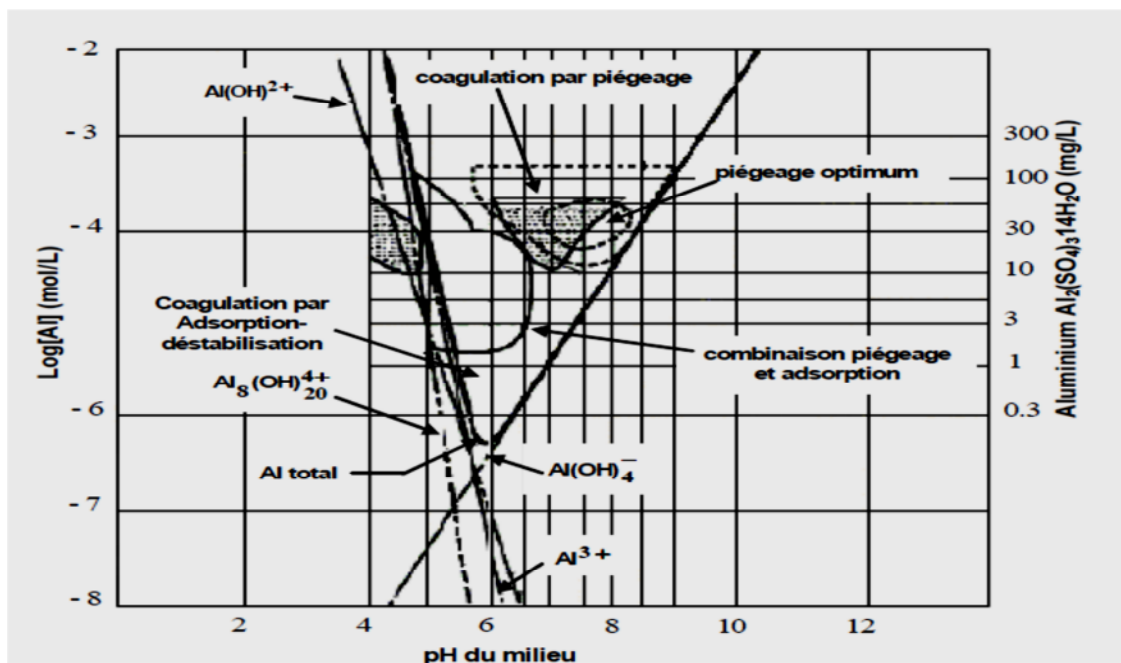


Figure I.5 : Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium (Bensadok, 2007)

Récapitulatif du traitement par la coagulation chimique au sulfate d'aluminium

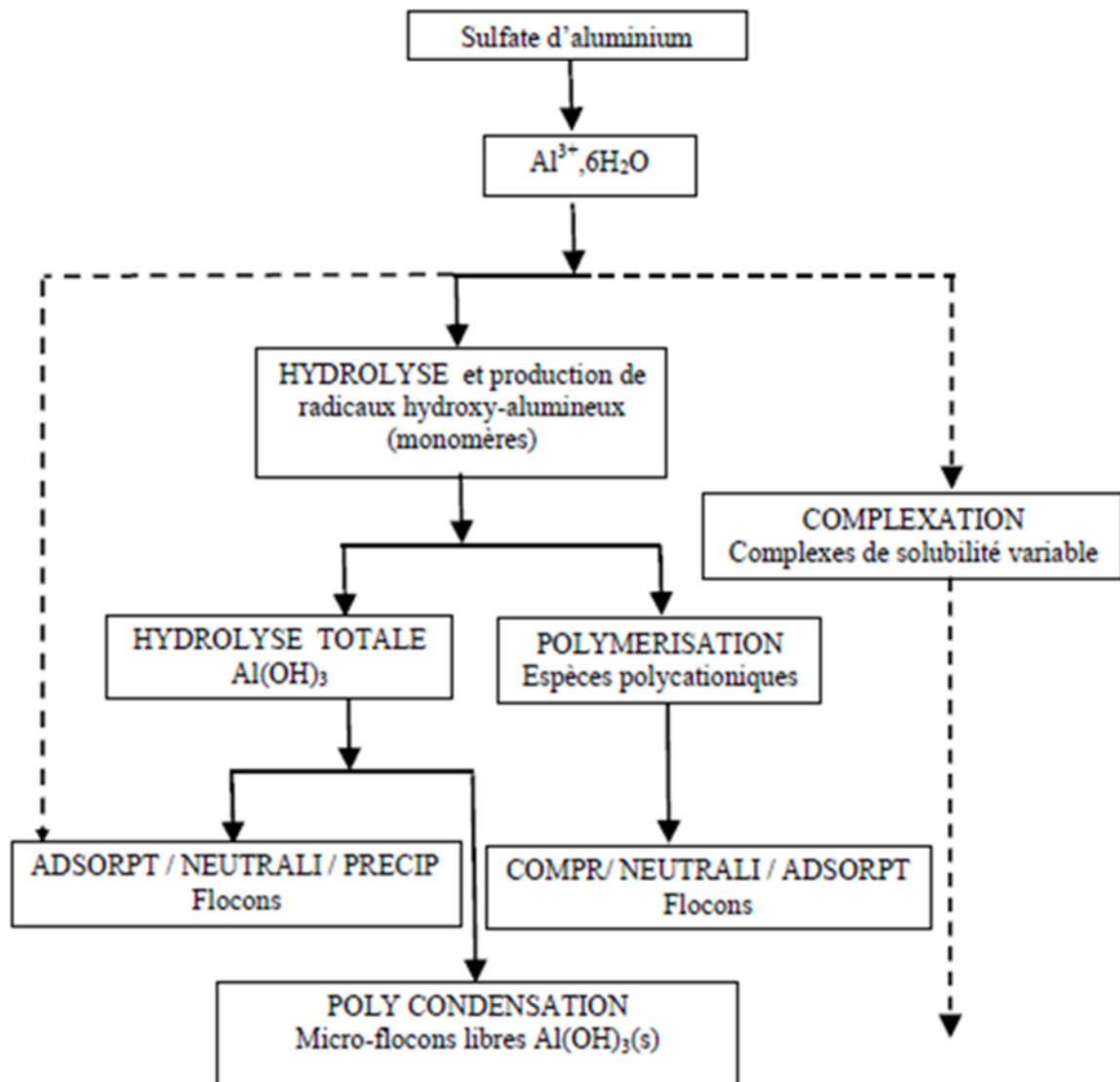


Figure I-6 : Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation

I.2.4 L'électrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement développée avant le 20ème siècle. Un pilote a été construit à Londres en 1889 pour traiter de l'eau de mer par électrolyse. L'électrocoagulation est une technique dont le principe est le même que celui de la coagulation mais ajoute l'effet du champ électrique dans le but de la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel et le dégagement de microbulles ce qui entraîne la régénération dans le milieu des complexes d'hydroxydes métalliques qui vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous.

(Alinsafi, 2005) a utilisé la technique d'électrocoagulation pour le traitement des colorants réactifs et les rejets de textile. Il a été montré qu'une durée d'électrolyse de 105 min et une densité du courant de $12mA/cm^2$ assurent un pourcentage de décoloration compris entre 90 et 95% et un

abattement de DCO compris entre 30 et 36%. Ces niveaux de paramètres opérationnels optimaux permettent d'avoir une bonne dégradation des rejets et une augmentation de la biodégradabilité

I.2.5 Procédés Biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène (**Farhadian et al, 2008**). Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des effluent organique (**Igerslev et al, 2001; Drillia et al, 2005; Gauthier et al, 2010**).

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. En outre, la majorité des composées organique sont très stables et non biodégradables favorables au traitement biologique, car beaucoup de recherches ont démontré la dégradation partielle ou complète des colorants (**Adosinda et al 2003; López C et al 2004**). De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter. La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅ < 2, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5 (**Loehr, 1977**). Le rapport DCO/DBO₅, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est très élevée quand ce rapport tend vers zéro (**Bliefert et Perraud, 2001**).

Un effluent de textile stimulé, contenant un colorant azoïque réactif, a été traité en utilisant les systèmes anaérobiques et aérobies (**O'Neill, 1999**). Jusqu'à 78% de la couleur du colorant PROCION Red H-E7B a été enlevé par traitement anaérobique. Aucune diminution de couleur ne s'est produite en conditions d'aérobiose. Il a été observé que l'élimination des polluants organiques persistants avec ces techniques n'est pas toujours efficace. Dans ce cas, on fait appel aux procédés chimiques.

I.2.6 Procédés Chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étapes de prétraitement pour les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des substances organiques dangereuses présentes en faibles concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Les réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H₂O₂, Cl₂ et O₃.

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (**Neyens, 2003**). Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant.

L'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le chapitre suivant)

I.2.6.1 Les procédés classiques d'oxydation chimique

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

- **Le chlore (Cl_2) :**

Est un oxydant puissant et peu coûteux il est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient d'être peu sélectif, il produit habituellement des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme (chloramines).

- **L'oxygène (O_2) :**

Oxydant doux nécessite de gros investissement dans les installations. Le coût tolérable de ce procédé le rend un réactif attrayant.

- **Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) :**

Oxydants les plus appropriés et les plus utilisés dans de nombreux procédés. Il peut être, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour certains composés organiques.

- **L'ozone (O_3) :**

Oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. A pH basique, il peut produire des radicaux hydroxyles et donc être considéré comme un procédé d'oxydation avancée.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

CHAPITRE II**PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE****II.1 LES PRINCIPAUX PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**

C'est dans le but de développer des techniques de traitement destructif et rapides qui ont pour but la minéralisation totale des polluants en CO₂, H₂O et composés inorganiques, moins coûteux et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été définis par (GLAZE et al. 1987) en tant que procédés visant à traiter les effluents par réactions d'oxydation de type radicalaire avec la production des radicaux très réactifs (en particulier les radicaux hydroxyles) ayant lieu à température et pression ambiants. Les domaines d'application des POA sont exposés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 Domaines d'application des POA

<i>Eau souterraine</i>	<i>Eaux usées industrielles</i>
<i>Odeur et COV</i>	<i>Boues industrielles</i>
<i>Eau de surface</i>	<i>Eaux usées municipales</i>
<i>Piscines</i>	<i>Lessivats</i>
<i>Recyclage de l'eau</i>	<i>Boues municipales</i>
<i>Désinfection</i>	<i>Ultra pure</i>

La particularité de ces procédés tient à la production dans le milieu aqueux d'entités très réactives dont le pouvoir oxydant est le plus élevé, les radicaux hydroxyles HO[•] qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (Suty et al, 2003). En effet, le radical HO[•] (E° = 2,8 V/ESH à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (E° = 1,77 V/ESH à 25 °C) ou l'ozone O₃ (E° = 2,07 V/ESH à 25 °C) c'est pourquoi l'oxydation par HO[•] a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancées.

Les radicaux hydroxyles sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques contenus dans l'eau soit en sous-produits biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation des polluants (Drogui et al, 2007; Panniza et al, 2006; Szpyrkowicz et al, 2005) (Murray et al, 2004) ; (Oturán, 2000), (Silva, 2005), (Oturán, 1995). Les radicaux hydroxyles réagissent avec les doubles liaisons –C=C– et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés biodégradables (Gogate et Pandit, 2004). Les procédés d'oxydations avancées répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- Ne pas induire de pollution secondaire ;
- Ne pas être toxique ;
- Ne pas être corrosif pour les équipements ;

- Être le plus rentable possible ;
- Être relativement simple à manipuler.

Les oxydants XeF , OF_2 et H_4RnO_6 , ne sont pas exploitables à cause de leur réactivité et nocivités sous formes réduites forme des composés cancérigènes avec les matériaux organiques (Rook, 1974). Le tableau II.2 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux.

Tableau II.2 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (CRC Handbook , ; 2003)

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
HO^\bullet	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2^\bullet	1,70
MnO_4^-	- 1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération : Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur l'organigramme suivant :

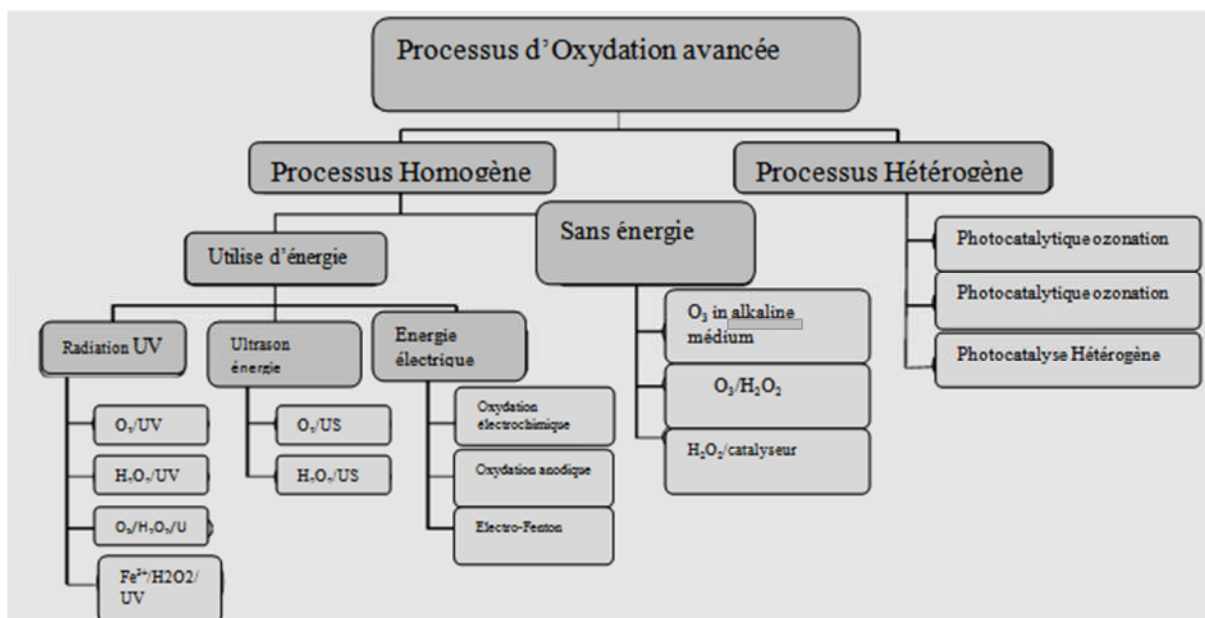


Figure II.1 : Classification des procédés d'oxydation avancée (Muñoz, 2003 ; Poyatos et al ; 2010 Sarria)

L'objectif de cette synthèse bibliographique est de donner un aperçu sur l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) dans le but de :

- i) Comprendre les mécanismes réactionnels des POA,
- ii) fournir une base de données sur le potentiel d'oxydation de ces technologies tout en indiquant les avantages, les inconvénients et
- iii) suggérer de nouvelles directions pour la recherche à l'échelle industrielle et commerciale.

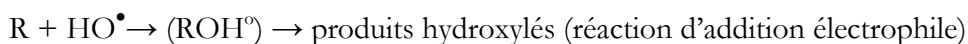
II.1.1 Réactivité du radical HO[•]

Le radical hydroxyle (HO[•]) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif.

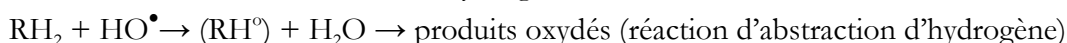
Le radical hydroxyle est parmi les oxydants les plus puissant avec un potentiel redox de 2,73V/ENH (Buxton *et al*, 1988 ; Schaller, 1996) 2.81 V/ENH en solution acide. Le temps de demi-vie des radicaux [•]OH est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau (Land et Ebert, 1967) et leur rayon de diffusion d'environ 20 Å (Haugland, 1996).

En milieu alcalin fort, les radicaux HO[•] existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O^{•-} (pKa = 11,9)(Buxton *et al*, 1988) réagissant plus lentement par attaque nucléophile (Buxton *et al*, 1988). Aux Ph plus acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène (Doré, 1989). (Striolo, 1992) à décrire les réactions d'addition électrophile et réactions d'abstraction selon les deux équations suivantes

- 1^{er} cas : addition du radical HO[•] sur le composé organique R



2^{ieme} cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Les vitesses de réaction entre les radicaux HO[•] et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de 10⁶-10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹(Ross, Farhataziz, 1977). Le Tableau II.3 répertorie des constantes de vitesse de réaction entre le radical HO[•] et des composés organiques en milieu aqueux (Buxton *et al*, 1988).

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir les taux d'oxydation et l'efficacité des différents POA. Si beaucoup de données cinétiques sont disponibles pour les réactions entre HO[•] et les composés organiques en milieu aqueux.

Tableau II.3 : Constantes de vitesse de la réaction du radical HO• avec les composés organiques en milieu aqueux Buxton et al, 1988.

Composés organiques	K HO• (L mol ⁻¹ S ⁻¹)
Méthane	11 10 ⁷
Méthanol	97 10 ⁷
Méthylamine	42010 ⁷
Butanol	4.6 10 ⁹
Acide oxalique	0.014 10 ⁸
Benzène	7.8 10 ⁹
Chlorobenzène	5.5 10 ⁹
Nitrobenzène	3.9 10 ⁹
Toluène	7.8 10 ⁹
Phénol	14 10 ⁹
Acide benzoïque	4.3 10 ⁹

D'après les valeurs rapportées dans la littérature, la constante de réaction (k) est en moyenne 10² fois plus faible pour les composés saturés dérivés du méthane que pour les composés aromatiques pour lesquels les radicaux HO• ont plus d'affinité. Les radicaux HO• réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs des groupements activant (-OH, CH₃) que sur ceux substitués par des groupements désactivant (-NO₂, -COOH).

A partir de ce tableau II.3, on peut noter que le radical hydroxyle :

- Réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques.
- Réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activant (HO•, NH₂) que sur ceux qui possédant des groupements désactivant (NO₂, COOH).
- Présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous produits d'oxydation.

Il est à noter en plus que de nombreux paramètres autres que la densité électronique des molécules sont à prendre en compte pour l'étude de la réactivité : la force des liaisons C-H, la stabilité du radical naissant, les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles) ainsi que les effets stériques. Par exemple, dans le cas des alcanes, la réactivité est directement liée à la stabilité du radical formé : tertiaire > secondaire > primaire.

(Atkinson et al, 1989) ont montré que selon sa position, le substituant avait un effet antagonique : en position α , de par sa forte électronégativité, l'halogène appauvrit la densité électronique du composé alors qu'en position β , son effet stabilisant sur le radical l'emporte et augmente ainsi la réactivité.

Dans le cas des composés aromatiques, il est plus difficile de prévoir la réactivité. En effet, HO[•] peut réagir préférentiellement avec les substituant et les facteurs statistiques sont aussi très importants.

II.1.2 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 $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Haag et Yao, 1992), ce qui implique que l'efficacité d'oxydation est limitée par la quantité des HO[•] formé. Or certains éléments présents dans une eau à traiter pourraient limiter leur action ce sont les inhibiteurs de radicaux (Aguiar, 1992; Aguiar *et al*, 1993; Staehelin et Hoigne, 1985) qui réagissent avec les radicaux hydroxyles HO[•] entre en compétition avec l'eau ce qui provoque la diminution de la quantité de radicaux HO[•] donc affectent l'efficacité de traitement. 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+}).

Dans ce qui suit, nous allons présenter les principaux physico-chimiques des POA fréquemment cités dans la littérature il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories : i) Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$); ii) Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV); iii) Procédés d'oxydation sonochimique, et iv) Procédés d'oxydation électrochimique. Il faut cependant noter que les procédés tels que la sonolyse (Pétrier, 1997) ou la radiolyse sont intégrés dans la liste des POA.

II.2 LES PROCÉDES D'OXYDATION CHIMIQUE EN PHASE HOMOGÈNE

II.2.1 PROCÉDE D'OZONATION (O_3)

L'ozone a été découvert en 1939 par C. F. Shombein. Sa structure moléculaire est un triangle isocèle avec un angle de $(116 \pm 3)^\circ$, une base large de 0.224 nm et des côtés de même longueur, $0.126 \pm 0.002 \text{ nm}$ (Horvath *et al*, 1985). Ainsi, son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h (Wei 1986). Toute fois, sa décomposition est accélérée avec l'augmentation de la température, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air (Benson, 1959). L'ozone est une molécule constituée de trois atomes d'oxygène. Sa structure de résonance est la suivante :

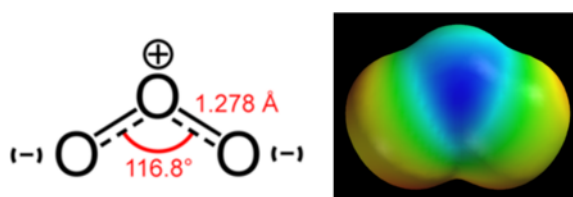
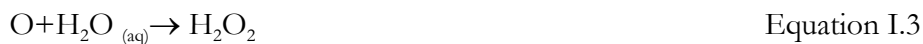


Figure II.2 : Structure de résonance de l'ozone

Tableau II.4 : Caractéristiques de l'ozone

Masse moléculaire	47.998 g/mol
Apparence	Gaz bleu pâle
Densité à 0°C et 1013 mbar	2.14 kg O3/m3
Densité relative	1.7 kg/m3
Solubilité à 20°C	570 mg/l
Température critique	-12.1°C
Pression critique	5460 kPa
Point de fusion	-197.2°C
Point d'ébullition	-119.5°C
Energie	142.3 kJ/mol (34.15 kcal/mol)

C'est un gaz instable dans l'air qui, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Eq.1. 2) et doit être produit impérativement « *in situ* » grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq.1. 4), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq.1.3).



La décomposition de l'ozone est une réaction en chaîne composée de trois étapes

- Initiation
- Propagation (Formation des radicaux)
- Terminaison



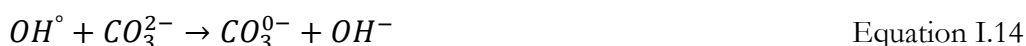
Si pH < 8 :



Si pH > 8 :



Les radicaux HO^\bullet formés lors de cette réaction, peuvent être capturés par des ions carbonates, HCO_3^-/CO_3^{2-} inhibiteurs :



Cette particularité de l'ozone, à se décomposer en radicaux hydroxyles, lui permet d'être un oxydant plus fort dans l'eau. L'ozone est un oxydant très sélectif comparé aux radicaux hydroxyles. De plus, la stabilité de l'ozone dépend en majeure partie du Ph de l'eau, du type et du contenu de la matière organique et de son alcalinité.

Les inhibiteurs ralentissent la réaction en chaîne en raison de l'effet d'inhibition produit par la réaction des inhibiteurs avec les radicaux libres HO^\bullet . Les produits de la réaction ne réagissent plus avec l'ozone.

L'ozone peut dégrader des polluants organiques et détruire des microbes cette réaction de formation étant endothermique, elle nécessite de l'énergie. (**Hsing et al, 2007**). Dans le procédé d'ozonation, les radicaux hydroxydes sont formés lors de la décomposition d' O_3 dans l'eau (**Dossantos, 2005**). L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes (**Hoigné J, Bader H, 1978 ; Hoigné J, Bader H, 1979 ; Hoigné J, Bader H., 1983**).

- 1- une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque Électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques,
- 2- une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire (**Chiron et al, 2000**).

Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives (**Huber et al, 2005**). En effet, l'ozone cible les molécules à forte densité électronique, c'est-à-dire contenant des doubles liaisons ou des groupements aromatiques (**Degremont, 2005 ; Nakada et al, 2007 ; Schaar et al, 2010**) confirment que les composés comprenant une double liaison $\text{C}=\text{C}$ ou une structure aromatique avec des éléments donneurs d'électrons (par exemple, phénols, alkyls, méthoxy ou amine non protonnée) sont sensibles à l'ozone.

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition. (**Solozhenko et al, 1995 ; Yediler et al, 2000 ; Zhang et al, 2004 ; Neamtu et al, 2004**). Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés réagissent plus lentement (**Solozhenko et al, 1995**). Alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs réagissent plus rapidement. Il est à noter que la minéralisation totale n'est pas atteinte (**Szpyrkowicz, 2001**), malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone. Certains métabolites toxiques subsistent dans le mélange réactionnel (**Tzitziet al, 1994; Szpyrkowicz et al, 2001**).

Les principaux désavantages de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre un investissement et des coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à la maintenance, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques (**Yediler et al, 2000 ; Alvares et al, 2001 ; Ince et Tezcanli, 2001 ;**).

La généralisation de cette technique est limitée d'une part par les coûts généraux que nécessite sa mise en œuvre et d'autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l'eau : environ 0,1 mm

(environ 10^{-4} mol L⁻¹ à 20 °C (Lide , 1999) à 293 K. Ainsi que son transfert de masse très faible. (Lide, 1999; Herrmann et al, 2003 ; Zhang, 2004).

II.2.2 Procède de Peroxonation (H₂O₂/O₃)

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés à partir de la décomposition de H₂O₂, comme le montre la réaction ci-dessous, les radicaux HO₂• sont obtenus pour initier la décomposition O₃ et se propager avec H⁺ pour la formation des radicaux HO• (Duguet et al, 1989):



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation pour de nombreux substrats organiques, notamment pour les colorants, son efficacité est limitée par le ratio reporté du H₂O₂ par rapport au O₃, varie en fonction du PH, de la température, de l'alcalinité et de la teneur en polluants de l'eau traitée ainsi que de la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir, le PH la faible solubilité de O₃, les réactions parasites consommant les HO• et le type de polluant (SLOKAR et Le Marechal, 1998; Hernandez et al, 2002).

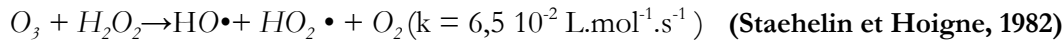
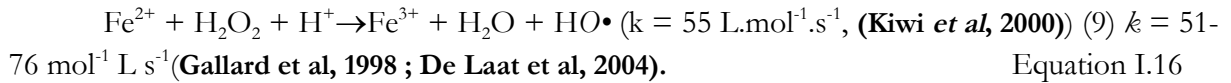
En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage, par rapport aux procédés photochimiques (irradiation UV), de fonctionner dans une eau de forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent. Alors que ce procédé est appliqué dans le traitement des eaux de surface, des eaux souterraines.

II.2.3 Procédé Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂)

Fenton décrit à la fin du 19^e siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide par son inventeur Fenton. Quarante ans plus tard, (Haber et Weiss, 1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction communément appelée réaction de Fenton : son application comme procédé d'oxydation pour détruire les composés organiques toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. C'est une méthode POA populaire dans la décoloration qui combine Fe²⁺ et H₂O₂ avec production d'un radical hydroxyle HO• ; elle est aussi une des applications industrielles les plus pratiquées.

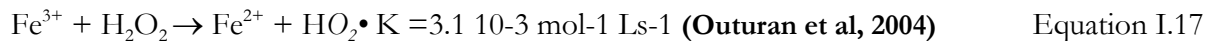
La réaction Fenton consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (HO•, HO₂•, etc.), ces oxydants non spécifiques avec E° élevé sont très réactives qui peuvent dégrader les polluants efficacement (LIN et LO, 1997). Car il constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques. (Spadaro et al, 1994 ; Bandara et al, 1996 ; Benitez et al, 2001 ; Deheredia et al, 2001). D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire les coûts de fonctionnement dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton (Brillas et al, 2009; Wang et Shih 2015).

Les réactions du réactif de Fenton sont amorcées par l'interaction d'ions ferreux avec l'excédent de peroxyde d'hydrogène selon la formule suivante :



Equation I.18

Les ions ferriques générés peuvent ensuite être réduits à nouveau en ions ferreux en présence de peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux selon la réaction ci-dessous :



Cette seconde réaction est cinétiquement significativement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitant est la formation initiale d'un complexe d'hydroperoxyde du fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser. Les radicaux $\text{HO}\cdot$ produits peuvent soit réagir avec des contaminants organiques cibles :

Des études ont également montré l'efficacité du procédé Fenton dans de multiples applications. Par exemple, le réactif de Fenton a été utilisé pour la décoloration d'effluents provenant d'industries de teinture (KUO, 1992 ; Spadaro et al, 1994 ; Bandara et al, 1996 ; Lin et Lo, 1997). Pour la destruction de composés organiques toxiques tels que le 2,4,6-trinitrotoluène (Lin et Lo, 1997) ; le 2,4-dinitrophénol (Wang et al, 1999), le chlorobenzène (Wattset al, 1997), le tétrachloroéthylène (Yoshida et al, 2000), les chlorophénols (Barbeniet al., 1987; Wattset al., 1990; Potter et Roth, 1993).

Tout procédé possède des avantages et des inconvénients leur de traitement parmi les avantages de fenton est :

- (1) les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement,
- (2) les radicaux hydroxyles produits réagissant très rapidement.
- (3) les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Par contre l'inconvénient de ce procédé est la génération de boues ferrugineuses et nécessite un contrôle strict du PH.

II.2.3.1 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

➤ Effet du PH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un PH compris entre 2.5 et 3.5 (Pignatello et Sun, 1995 ; Gallard et al. 1998). En effet, en dehors de cet intervalle l'efficacité de ce procédé diminue.

Pour des pH élevés, on assiste à la précipitation des ions ferriques sous forme d'hydroxyde ferrique. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peut également inhiber la réaction. Ce précipité étant très stable ($K_f = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} . Il convient de noter qu'à des niveaux de PH élevés, la décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être promue avant la formation des radicaux hydroxyles. Pour des PH faibles (inférieur à 2.5) trois réactions vont diminuer l'efficacité de la réaction :

1. Formation de complexe ferreux avec H_2O_2 ($[\text{FeIII}(\text{HO}_2)]^{2+}$) (Gallard et al., 1999);
2. Inhibition de la vitesse de réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 (Sanz et al., 2003);
3. Augmentation du rôle de piègeur de radicaux du H_2O_2

De plus, il existe un inconvénient majeur à ce procédé, c'est à dire la tendance à une production de boues de fer liée à l'utilisation de fortes concentrations en fer pour obtenir une minéralisation accrue.

➤ Effet de température

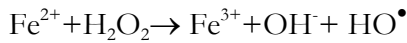
Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de Rejet d'huileries sur une large gamme de température en (gamme de 11 à 41 °C) (Rivas et al., 2001). N'ont pas noté d'influence significative de ce paramètre sur la cinétique de dégradation. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation.

➤ Influence de la concentration des réactifs

(Kavitha et Palanivelu, 2005) montre qu'une forte concentration de Fe^{2+} (comme catalyseur), accélère la cinétique sans influencer le rendement de la réaction due à la réaction parasite entre HO^\bullet et Fe^{2+} (Oturán et al., 1999).

Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique de celle-ci. Par contre des concentrations élevées de ces réactifs entraînent la cinétique des réactions parasites

Le rapport de concentration des réactifs, $r = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, est un facteur déterminant dans le processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. L'oxydation d'ion Fe^{2+} par le H_2O_2 conduit à la formation du radical HO^\bullet . Suivant la réaction fenton.



Equation I.18

(Edelahi, 2004) montre que l'augmentation de taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton liée à une augmentations du ration r une dégradation efficace s'obtient généralement pour un rapport de $r = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ entre 10 et 40 selon la nature et la concentration des polluants présents dans l'eau à traiter

II.2.3.2 Les inconvénients du système fenton

Malgré sa mise en œuvre relativement simple, ce mode de traitement présente certains désavantages majeurs. La première nécessité de maintenir le PH faible entre 2.5-3.5 sinon les ions fer III précipitent sous forme hydroxyde. Une fois le traitement fini, il faudrait neutraliser le milieu pour précipiter le Fer, ce qui nécessite une étape de filtration. Le milieu doit être approvisionné d'une manière continue. Ce qui peut alourdir les coûts de traitement.

II.3 PROCÉDÉS PHOTOCATALYTIQUES EN PHASE HOMOGENE

II.3 .1 Introduction

Les technologies photocatalytiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives car ils ont connu une évolution rapide et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation.

Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes : i) photodégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader, ii) oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 et iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant formation de radicaux libres hydroxyles.

II.3.2 Photolyse Directe UV

Les rayonnements ultraviolets sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls (notamment en désinfection) soit en couplage avec d'autre composé, Le procédé d'irradiation par rayonnement ultra-violet (notamment UV) peut dégrader certains composés (dits « photolysables ») mais présente une faible capacité de minéralisation. Le principe de la photolyse consiste en l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée, avec création d'un état électroniquement excité de la molécule qui pourra alors subir une transformation chimique directe en produit stable.

La combinaison de L'UV avec des oxydants chimiques amélioré l'efficacité de procédé principalement peroxyde d'hydrogène et ozone, des catalyseurs (principalement dioxyde de titane) ou les deux (principalement réactif de photo-Fenton). Le polluant oxydé par la photo-excitation initiale (Eq. I-19) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-

produits (Eq I-20 et Eq I-21). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents (**Mallakin et al, ;2000**).



Les vitesses de photo oxydation de composés organiques dépendent de l'absorption du milieu, du rendement du procédé, de la vitesse des photons à la longueur d'onde d'excitation et de la concentration en oxygène dissous. Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement.

III.3.3 Photolyse De L'ozone (O₃/UV)

L'ozone est un oxydant thermique spontané (ozonolyse) il se décompose rapidement dans l'eau. L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm (**Van craeynest et al, 2004**). Cette réaction génère H₂O₂ qui initialise sa décomposition en radicaux hydrolyses. Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO• (Derco et al, 2015 ; Reddy et al 2015)



Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{O_3} = 3600 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est largement supérieur à celui de H₂O₂ (18,6 L⁻¹ mol⁻¹ cm⁻¹) à 254 nm. Par conséquent, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations que la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure émettant à 254 nm. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (**Sauleda R., Brillas E., 2001**). De plus, son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate, en raison de la moindre efficacité de l'irradiation UV.

Ce type de couplage a pour la plupart été employé pour l'élimination des composés organochlorés volatils (COCV). (**BHOWMICK et SEMMENS, 1994**) ont étudié la performance du couplage O₃/UV pour l'oxydation de plusieurs COCV (CHCl₃, CCl₄, TCE, PCE, 1, 1, 2-TCA etc.). Ils constatèrent que l'ozonation directe contribuait à l'oxydation des CHCl₃, alors que la réaction par les radicaux hydroxyles (HO•) contribuait à l'oxydation de CHCl₃, 1, 1, 2-TCA et, dans une moindre mesure, à l'élimination des TCE. Cependant, ni l'ozone ni les radicaux hydroxyles n'étaient à même de fournir des résultats satisfaisants concernant l'élimination de CCl₄. Par ailleurs, ce couplage (O₃/UV) a également été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que pesticides (**Ikehata et al., 2006; Lafi et Al-qodah, 2006**), perturbateurs endocriniens (**Irmaket al., 2005; Lauet al., 2007**), composés pharmaceutiques (**Gebhardt et Schroeder, 2007**), surfactants (**Amat et al., 2007**), colorants (**Shu et Chang, 2004 ; Yonaret al., 2005; Wu et Chang, 2006; Hsing et al., 2007;**), nitrobenzène (**Tong et al., 2005**), antibiotiques (**Akmehmet et Otker, 2004**).

L'inconvénient de l'utilisation de l'ozone est sa toxicité, une limitation par le processus de dissolution de l'ozone dans l'eau, la nécessité d'un réacteur de destruction de l'ozone non consommé. Par ailleurs, le réacteur d'ozonation doit être constitué de matériaux résistants à la corrosion générée par O_3 . L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (**Sauleda, Brillas. 2001**). Les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante (**Hernandez et al 2002**).

II.3.4 Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O — O de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (**Buxtonet al., 1988, cité par CRISSOT, 1996**) : les réactions du procédé H_2O_2/UV mises en jeu sont les suivantes (Mostofa et al, 2012)

-Initiation	$H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet$	Equation I- 24
-Propagation	$HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet$	Equation I. 25
	$HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + H_2O + O_2$	Equation I. 26
	$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	Equation I.27
- Terminaison	$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	Equation I. 28
	$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	Equation I. 29
	$2 HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	Equation I. 30

La production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que le PH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité) (**CRISSOT, 1996**), la concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radical. Le procédé UV/ H_2O_2 nécessite un dosage précis de H_2O_2 : suffisant pour absorber les rayons UV, mais sans excès qui pourrait gêner la dégradation du radical. (**Rosario-Ortiz et al, 2010**) Ont montré que UV/ H_2O_2 était systématiquement plus efficace que l'irradiation aux rayons UV seule et présente une dégradation d'une plus large variété de polluants que la simple photolyse mais présente quelques inconvénients divers (**Miller et al, 1988.**) et que c'est un procédé coûteux et des fois les produits d'oxydation formés présentaient une certaine mutagénèse et toxicité

La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des PH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines (**Eckenfelder et al, 1992**), pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc.

La photolyse de H_2O_2 est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H_2O_2 .

II.3.5 Photo-peroxonation O₃/H₂O₂/UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure efficacité de procédé, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (Eq.I.32) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H₂O₂ (Eq.I.31). L'ajout de H₂O₂ accélère la décomposition de l'ozone O₃ en milieu aqueux, en radicaux HO[•] (Eq.I.33) (**Accero et al 2002**)

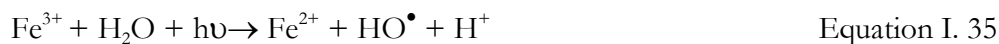


Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 3\,600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est beaucoup plus élevé que celui de H₂O₂ ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ce qui permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système H₂O₂/UV.

Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de PH variable à PH inférieur à 9, il réalise une attaque directe électrophile. A PH supérieur à 9 une succession de réactions génère des espèces radicalaires par exemple (**Hernandez et al., 2002**) comme il peut être utilisé pour le traitement des solutions colorées ou troubles. (**Trapido et al, 2001**) ont montré que la combinaison de l'ozone avec le système UV/H₂O₂ est plus efficace pour la dégradation des nitrophénols que l'ozonation simple ou UV/H₂O₂. Concernant le traitement des colorants de textile, pas de référence trouvée avec ce système. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible dissolution de l'ozone dans l'eau, ainsi de sa réactivité lente sur H₂O₂. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques. Par ailleurs, le réacteur d'ozonation doit être constitué de matériaux résistants à la corrosion générée par O₃.

II.3.6 Photo-Fenton (système H₂O₂/ Fe²⁺/UV) :

Le procédé photo-Fenton est un couplage entre l'irradiation UV/Visible et la réaction de Fenton H₂O₂ (agent oxydant) et Fe²⁺ (catalyseur) (Eq. I. 34). L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe²⁺ à partir de la photolyse du Fe³⁺. C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe²⁺/H₂O₂) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV/Visible.



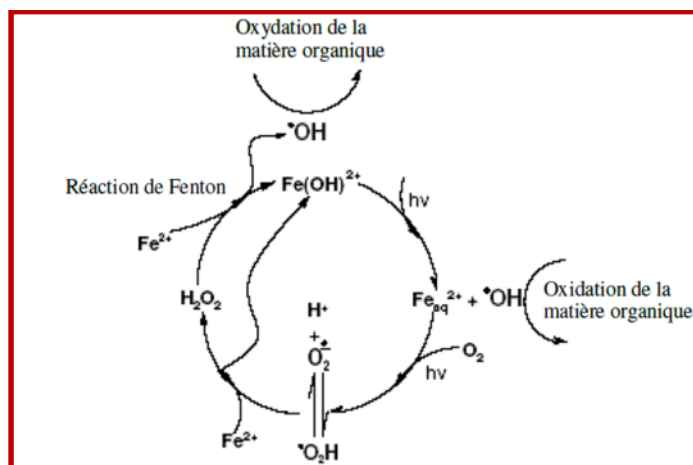
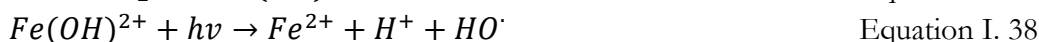


Figure II.3 : Schéma réactionnel du procédé photo-Fenton (Chu, 2005)

La production des HO^\bullet à la fois par la catalyse de réaction de Fenton d'autre part, par la photolyse de Fe^{3+} ainsi que celle du peroxyde d'hydrogène (Kang, 1999). Par contre, la contribution de la photolyse de H_2O_2 est négligeable (Zhao. et al 2004), car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV visibles. Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400 \text{ nm}$ à PH (2.5-3) nettement mieux que l'ion Fe^{3+} d'où $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyles (Fdil, 2003) dans une solution aqueuse et de plus catalyse la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} .



Chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité. Les valeurs de rendement quantique pour les différentes espèces du fer ferrique sont présentées sur le tableau II-5 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe^{3+} (Kinght et al 1975; Faust et al 1990).

Tableau II.5 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/ visible de solution de Fe^{3+} (Kinght, 1975 ;Faust, 1990).

$\lambda(\text{nm})$	Espèces	$\epsilon(\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Rendement quantique production de HO^\bullet
254	Fe^{3+}	1500	0.065
313	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	2000	0.140
360	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	400	0.017

Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ possède une valeur de rendement quantique la plus élevée (0,14) à 313 nm, deux fois plus grand que celle de l'ion ferrique mais pour des longueurs d'onde différente. Il se présente à des concentrations relativement élevées dans des conditions d'acidité faible, d'où sa prédominance dans le milieu.

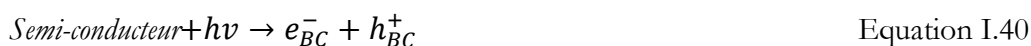
L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{2+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse (Huaili, 2007) et Plus la concentration en Fe^{2+} et /ou H_2O_2 augmente plus la quantité de HO^\bullet produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation du polluant est important (**KANG et al 1999**).

II.4 PHOTOCATALYSE EN PHASE HÉTÉROGENE (TiO_2)

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier, naturellement par le soleil (technique viable) ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur (catalyseur) (**Pouran et al 2015**), en général un semi-conducteur (type n) pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons qui induire à des réactions d'oxydoréduction (**Oturan, 2000**). La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes Becquerel 1839.

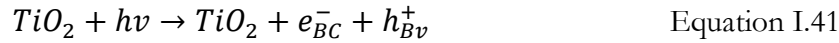
En 1972 (**Fujishima et Honda**) qu'une électrode de TiO_2 sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène ont réalisé. Quatre ans plus tard, Carey et al réalisèrent la dégradation du biphényle et du chlorobiphényle en présence de TiO_2 (**Carey et al, 1976**).

La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, le photon va être absorbé. Des électrons arrivent alors à s'échapper de la bande de valence sont ainsi excités et promus dans la bande de conduction, ce qui s'accompagne de la formation de trous positifs dans la bande de valence (les lacunes h_{BV}^+). Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons et de trous électroniques selon l'équation



L'activité photocatalytique du TiO_2 est dorénavant un processus bien connu en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{act} = 3,2 \text{ eV}$) Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique (sauf sous forme nano particulaire) et moins coûteux, généralement employé pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Ce procédé sans résidu est entièrement écologique (il respecte notre environnement). Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse (**Hoffmann et al, 1995**).

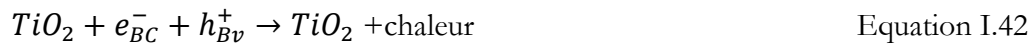
Le processus repose sur l'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par des photons UV de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($G < 380 \text{ nm}$) et une énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi conducteur. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur.



$$(\Delta E = 3.2 \text{ eV} ; \lambda < 385 \text{ nm})$$

Les indices BC, BV et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

La durée de vie des paires (e-/h+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés on assiste à une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu (**Hoffmann et al, 1995**).



Cette réaction peut être en compétition avec les réactions citées précédemment. Un grand nombre de ces lacunes électrons se recombinent sans régir avec les espèces adsorbées. Pour éviter cette recombinaison il faut que les trous h_{BV}^+ se mettent en contact avec des donneurs d'électrons. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons qui entraînent la dégradation de la molécule organique (polluant) (**Wen et al., 2002**).

Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semi-conducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous (h_{BV}^+). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (HO•) via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels

Les trous h+ (fort pouvoir oxydant) réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH⁻ adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur ; (**Prairie, 1993**) en forment des radicaux hydroxyles et R° selon les équations suivantes :



Le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti³⁺ au lieu de Ti⁴⁺) ou ils réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes (O₂^{o-}) très réactifs (**Trillas, 1996**). Ces ions sont eux aussi des radicaux très réactifs capables d'oxyder la matière organique.



Le procédé est dit Hétérogène car il comporte deux phases actives : solide et liquide (**Minero et al 1993 ; Curco et al. 1996 ; Gimenez et al, 1999**) ont montré que les composés phénoliques pouvaient être traités par oxydation photocatalytique.

L'efficacité de la technique comme moyen de dépollution des eaux dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser.

1- la masse de catalyseur mise en jeu lorsque ce dernier est sous forme de poudre

- ✚ la surface hydroxylée du catalyseur : les groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorisent l'adsorption de O_2 ;
- ✚ la surface spécifique du catalyseur : une grande surface spécifique augmente les interactions catalyseur/polluants.

2- l'activité photocatalytique est influencée par la longueur d'onde de rayonnement lumineux et la nature de la source d'irradiation qui peut être solaire (Prieto 2005; Bouselmi 2000), UV (Habibi, 2005) soit lumière visible (Madhavan, 2006 ; Chen, 2006).

3- la matrice dans laquelle se trouve le polluant et le type de polluant (Tanaka, 2000) ainsi que sa concentration initiale la porosité des particules des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse, favorisent les interactions photons/catalyseur/polluants ;

4- la géométrie et les dimensions du réacteur

5- PH de la solution influence la charge de surface du TiO_2 (PH = 7 la charge est nulle, PH inférieur à 7 la charge est positive et pour PH supérieur à 7 la charge est négative) il est évident que si le polluant et la surface portent la même charge, l'adsorption sera très faible (Roques-Carmes et al, 2002) ainsi que le facteur de température.

6- La turbidité, causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et adsorber la lumière.

La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, la réaction qui génère HO^\bullet à partir des groupes OH présents à la surface du dioxyde de titane est très importante, pour y remédier plusieurs solutions sont envisagées :

- ✚ le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'absorption du rayonnement UV).
- ✚ L'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (O_3 , H_2O_2 , Fe^{3+})

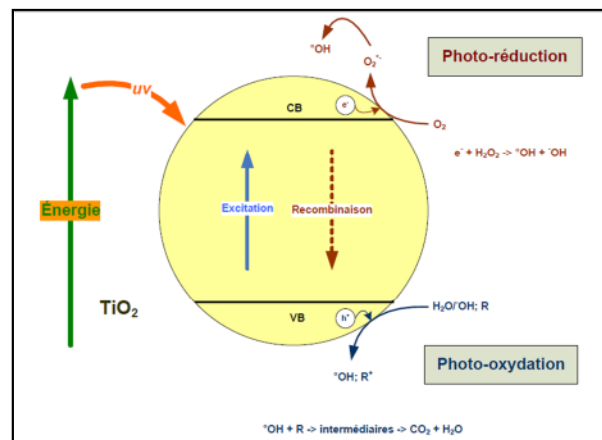


Figure II.4 : Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO_2

II.5 Comparaison Des Procédés D'oxydation Avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent employés pour la dégradation des polluants organiques réputés non oxydables ou difficilement oxydables par des procédés chimiques ou biologiques conventionnels. Le tableau II.6 indique certains avantages et inconvénients des POA lors du traitement des eaux et des effluents.

Tableau II.6 : Avantages et inconvénients des POA

Technique	Avantages	- Inconvénients
O ₃ /UV -	Oxydant puissant Formation de H ₂ O ₂ . Production relativement simple	- Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse de O ₃ - Dégradation plus lente que par les radicaux HO• - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. - Faible pénétration des UV dans eaux troubles - Sous produits d'oxydation inconnus - Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	- Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants organiques	Nécessite apport constant en H ₂ O ₂ - Régénération du catalyseur limitée
H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ /UV	Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse	- Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ - Nécessite ajout réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H ₂ O ₂ faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus
Photocatalyse Hétérogène	Installation simple - Dégradation efficace des composés organiques	Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible - Limitation par le transfert de masse - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes
Électrocoagulation	- Faible quantité de produits chimiques - Élimination efficace des composés organiques - Grande efficacité du courant	- Production de H ₂ à la cathode empêche la matière de précipiter - Agglomération d'hydroxydes insolubles - Formation de boues - Passivation de l'anode
Electro-Fenton	- Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe ³⁺ , Fe ²⁺ par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation efficace des composés aromatiques	- Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de H ₂ pour des courants trop forts - Précipitation de Fe ^{III} pour des pH trop élevés

II.6 Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons rapporté des généralités concernant la pollution surtout la pollution industrielle et agricole. Le problème est de plus en plus grave lors qu'il s'agit d'une pollution industrielle induite par des colorants textile et agriculture (pesticide) qui sont toxiques.

Les procédés techniques classiques de traitement habituels ils sont pour la plupart non destructifs. C'est pour la raison pour la quelle on fait appel au procédé d'oxydation avancée. Ils peuvent être employés pour transformer les composés non biodégradables en produits biodégradable.

Les procédés d'oxydation avancée capables de dépolluer la solution par destruction des polluants et réduire le taux de matière organique non biodégradable des fois jusqu'à la minéralisation totale. Ils agissent en général suivant deux mode d'action, soit par action directe (O_3 H_2O_2) sur le polluant cible avec une cinétique faible ou bien par action indirecte par génération des radicaux hydroxyles. Les POA peuvent avantageusement être couplés à des procédés biologiques lors du traitement des effluents contenant des composés organiques biodégradables. Ce type de couplage permet à la fois de tirer profit des avantages des POA (temps de rétention court) et de la biodégradation (faibles coûts d'opération), ou encore comme traitement final pour l'oxydation complète des composés organiques en dioxyde de carbone.

L'efficacité résulte de la génération *in situ* d'espèces radicalaires très réactives, principalement les radicaux hydroxyles. Ils ont une durée de vie extrêmement courte qui n'excède pas le dixième de microseconde. Ils peuvent instantanément oxyder la plupart des composés organiques par des réactions d'addition et des réactions d'abstraction d'hydrogène.

CHAPITRE III

GÉNÉRALITÉS SUR LES PESTICIDES

III.1-Introduction

L'impact sur l'environnement des pesticides utilisés pour l'agriculture est aujourd'hui une menace sérieuse à moyen terme pour la qualité des nappes souterraines et la qualité de l'air. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de pesticides sur l'ensemble des cours d'eau. Les risques potentiels liés à l'utilisation des pesticides sont un sujet controversé. En effet, la pollution environnementale est en grande partie dépendante des phénomènes naturels dont l'intensité relève des aléas météorologiques mais aussi de techniques agricoles utilisées qui sont parfois inadaptées.

De nombreux produits phytosanitaires ont été interdits ces dernières années en raison de leurs persurances dans tous les compartiments environnementaux. Ces composés sont remplacés par des nouvelles molécules chimiques moins toxiques, mais peu de données sont disponibles sur leurs effets et leurs devenir dans l'eau, le sol et l'atmosphère.

Les pesticides ont des effets nocifs sur l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% de ces produits chimiques sont cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens (Meyer et al, 2003; Viel et al, 1998). La toxicité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation. Or, même si la plupart des traitements sont appliqués sur les parties aériennes des plantes, une certaine proportion du produit atteint toujours le sol où vivent des bactéries, des champignons, des algues, des vers de terre et des insectes. Les effets toxiques sur la microflore du sol sont considérables et destructeurs car celle-ci est essentielle au maintien de la fertilité du sol.

Plusieurs études ont mis en évidence que la pollution par les pesticides touche tous les écosystèmes. Certaines études ont montré qu'il était important de connaître le devenir de certains pesticides et des produits formés au cours de leur dégradation. De plus, les pesticides consistent généralement en une formulation de plusieurs produits et il est donc très important de déterminer la toxicité et le devenir de tous les composés épandus sur les surfaces agricoles, et non uniquement ceux de la substance active qui ne représente qu'une faible quantité de produits épandus.

L'emploi des pesticides en agriculture remonte à l'Antiquité. Jusqu'à la première moitié du vingtième siècle leur développement a ensuite suivi celui de la chimie minérale. Les composés alors utilisés des substances d'origine naturelle, étaient des dérivés, de zinc, de manganèse ou de sulfate de nicotine, et des végétaux (produits dérivés du pyrèthre) (Servai, 1999). L'utilisation des pesticides connaît un réel essor à partir des années 40, période à laquelle les premiers pesticides de synthèse (lindane, DDT, aldrine, ...) apparaissent sur le marché.

Après la seconde guerre mondiale en 1945, les progrès de la chimie organique et l'introduction de nouvelles familles d'herbicides, de fongicides et d'insecticides a permis un accroissement de la production agricole tel que l'on évoque une «révolution verte». Cependant ont été immédiats, les premières accusations d'atteinte à la santé humaine et à l'environnement se firent entendre dès les années 60 (Carson et al 2002). De nombreuses familles chimiques sont aujourd'hui sur le marché. Le tableau III.1 qui suit présente les familles principales et en retrace l'historique.

Tableau III.1 : Les principales familles de pesticides (d'après Connell, 1997).

Famille de pesticides	Date de la première utilisation	Exemple	Utilisation
Organochlorés	1942	DDT Lindane	Insecticides Fongicides
Organophosphorés	Début années 1940	Parathion Malathion	Insecticides
Carbamates	Vers 1955	Aldicarbe Carbaryl	Fongicides Insecticides
Phénoxy	1946	2,4-D 2,4,5-T	Herbicides
Pyréthroïdes	1980	Fenpropanthrine Cyperméthrine	Insecticides

(DDT : dichlorodiphényl trichloroéthane -2,4-D : 2,4 dichlorophénol - 2,4,5-T : 2,4,5 trichlorophénol).

III.2 Définition et classification des pesticides

III.2.1 Définition

Le mot « pesticide », emprunté à la terminologie anglaise, Pest qui signifie animal ou plante nuisible à la culture. Le Codex Alimentarius (FAO/OMS, 1994) définit comme pesticide toute substance à lutter contre les parasites des cultures au sens large, c'est-à-dire contre des organismes «indésirables ou nuisibles tels que les ravageurs» (Fournier, 1988 ; Calvet et al., 2005 ; revue par connel, 1997). C'est un terme générique qui regroupe différentes catégories telles que les insecticides, les fongicides, les herbicides, les raticides, les algicides (revue par weiss et al.,2004), etc. Les pesticides sont des formulations contenant une ou plusieurs substances chimiques minérales ou organiques à action plus ou moins spécifique tels que les herbicides, les fongicides et les insecticides, qui sont les trois plus importantes familles de produits utilisés.

Le terme pesticide est généralement associé à un usage agricole dans le langage courant, or le terme générique englobe également les usages domestiques et urbains. D'un point de vue réglementaire, on distingue les produits utilisés principalement pour la protection des végétaux, que l'on appelle «produits phytopharmaceutiques» ou plus communément «produits phytosanitaires» (Directive 91/414/CE), se distinguent des autres pesticides appelés biocides. Par exemple, un insecticide sera un produit phytosanitaire s'il est utilisé sur du blé mais un biocide dès lors qu'il est utilisé sur du bois de charpentes.

L'utilisation des pesticides présente divers avantages (essentiellement économiques), notamment pour les exploitants agricoles. Les pesticides permettent d'améliorer ou de maintenir les rendements et la qualité des produits agricoles. Ils limitent également la main-d'œuvre nécessaire. Ils peuvent contribuer à limiter l'érosion en réduisant les interventions au champ, et ils

aident aussi à assurer un approvisionnement fiable en produits agricoles abordables et variés (revue par maroni et al., 2000). Toutefois, du fait de leurs propriétés intrinsèques, les pesticides peuvent nuire aux organismes non cibles (revues par maroni et al., 2000 ; Eason et al, 2002) et avoir des effets néfastes et indésirables sur la santé humaine et l'environnement (Inra et al , 2005 ; Ifen, 2007).

L'utilisation de substances de synthèse telles que les pesticides pose cependant des problèmes en matière de santé publique et de dommages sur les écosystèmes naturels. Car, ils constituent un véritable danger, et sont actuellement considérés parmi les principaux polluants environnementaux, à l'origine de résidus toxiques dans l'air, le sol et l'eau (Urban et Cook, 1986 ; Rakitsky et al, 2000 ; Mc Carroll et al, 2002 ; Pereg et al, 2002 ; Sanderson et al, 2002 ; Perera et al, 2005 ; Watanabe-Akanuma et al, 2005). Ce qui nécessite de développer de méthodes alternatives non chimiques (Moline et Locke, 1993; Sinigaglia et al, 1998; Teixidó et al, 1999; Spadaro et al, 2001; Janisiewicz et al, 2001). La recherche continue de nouvelles méthodes analytiques pour contrôler les résidus (Cabras et al, 1999 ; Pogacnik et Franco, 1999; Jeannot et al, 2000 ; Wu et al, 2001; Ambrus, 2004; Takino et al, 2004; Baril et al, 2005; Ye et al, 2006), et la mise en place de strictes réglementations (Union Européenne, 2004) Ceci s'est traduit par une restriction de l'homologation de nouvelles substances, une interdiction de certaines molécules très rémanentes comme les pesticides organochlorés (OMS, 1984).

III.2.2 Classification :

Les pesticides peuvent être également classés soit en fonction des organismes-cibles qu'ils visent à combattre (1^{er} système de classification), soit en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui le compose (2^{ème} système de classification).

III.2.2.1 1^{er} système de classification

Le premier système de classification repose sur le type de parasites à contrôler. Les principales catégories de pesticides sont les herbicides, les insecticides, et les fongicides. Selon les derniers chiffres donnés par l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP, 2009).

❖ Les Herbicides :

Représentent les pesticides les plus utilisés en tonnages et en surfaces traitées, ils permettent d'éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Nommées adventices ou mauvaises herbes, les plantes adventices sont considérées comme ennemis des cultures car elles entrent en compétition avec la culture elle-même pour la ressource organique et minérale du sol, l'eau, l'espace et la lumière. Les herbicides possèdent différents modes d'action sur les plantes :

- ✚ Les perturbateurs de la régulation d'une hormone l'auxine" principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules.
- ✚ Les perturbateurs de la photosynthèse,
- ✚ Les inhibiteurs de la division cellulaire,
- ✚ Les inhibiteurs de la synthèse de cellulose,
- ✚ Les inhibiteurs de la synthèse des acides aminés.

❖ **Les Fongicides :**

Les fongicides agricoles servent à combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons phytopathogènes susceptibles de provoquer des dégâts sur les plantes cultivées et les récoltes. Les fongicides peuvent agir différemment sur les plantes :

- ✚ Les perturbateurs de la biosynthèse des acides aminés ou des protéines,
- ✚ Les perturbateurs du métabolisme des glucides,
- ✚ Les inhibiteurs respiratoires,

❖ **Les Insecticides :**

Les insecticides sont des substances actives ayant la propriété de protection des plantes contre les insectes nuisibles, leurs larves et/ou leurs œufs. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction avec des effets neurotoxiques ou régulateurs de croissance. Ils se répartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique (**Martin, 2000**) substances minérales, molécules organiques d'origine naturelle ou produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement. Outre, ces trois grandes familles mentionnées ci-dessus, d'autres peuvent être citées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Différents groupes de pesticides selon la cible visée (Maison de la Consommation et de l'Environnement 2003, OMS 1991).

GROUPE	CIBLE VISEE
Insecticide	Insectes nuisibles
Herbicides	Mauvaises herbes
Fongicides	Champignons pathogènes
Rodenticides	Rongeurs (rats, souris)
Nematicides	Nématodes (groupe de vers parasites)
Molluscicides	Limaçons, escargots, limaces
Acaricides	Acariens
Avicides	Oiseaux nuisibles
Bactericides	Bactéries

III.2.2.2 2ème système de classification

Les pesticides peuvent être également classés en fonction de leur nature chimique en molécules inorganiques, organométalliques et organiques. Les pesticides organiques, de loin les plus nombreux, appartiennent à plus de 80 familles chimiques. Ces familles sont définies par un groupe d'atomes qui constituent une structure de base. Le tableau III.3 qui présente quelques exemples choisis de pesticides rend compte de la grande diversité des molécules.

La présence de certains groupements fonctionnels et/ou atomes confère aux pesticides certaines propriétés physico-chimiques (ionisabilité, hydrophobie, solubilité, persistance). Par exemple, un pesticide possédant un groupement donneur ou accepteur de proton est susceptible de s'ioniser. Un pesticide comprenant des atomes de chlore est généralement récalcitrant à la dégradation. Toutefois, il est important de souligner que la connaissance de la famille chimique à

laquelle un pesticide appartient ne suffit pas à elle seule à la définition de ses propriétés ni à la prédiction de son comportement dans l'environnement.

❖ Les Organochlorés :

Les pesticides organochlorés sont des polluants organiques persistants (POPS), lipophiles et bioaccumulables le long de la chaîne trophique. Malgré l'interdiction (1970-1980), de la plupart d'entre eux depuis longtemps dans un grand nombre de pays, leurs résidus ou leurs produits de dégradation persistent dans les organismes et dans les écosystèmes. Certains pourraient être impliqués dans la survenue de cancers (**Tron, 2001**).

Ce sont des molécules préparées par chloration d'hydrocarbures aromatiques. Historiquement, le DDT a été le premier pesticide de synthèse (1883) mis massivement sur le marché à partir de 1945. Présentent souvent une toxicité aiguë pour de nombreux animaux et végétaux autres que les insectes ciblés comme pour le phytoplancton. Leur demi-vie, de l'ordre de 10 ans ou plus. Il a été largement utilisé dans la zone intertropicale comme insecticide tant pour l'agriculture que pour lutter contre le paludisme. Présentant des effets néfastes pour la vie animale, l'usage du DDT en agriculture a été interdit dans la plupart des pays développés au cours des années 1970 et 1980 (**Coast et al., 2006**).

❖ Les Organophosphorés :

Groupe existant depuis 1944, dont de nombreuses molécules ont été retirées du marché à cause de leur toxicité. Sont des esters obtenus en faisant réagir divers alcools avec l'acide orthophosphorique ou l'acide thiophosphorique. Ils ont remplacé les organochlorés car ils présentent une plus faible rémanence (de l'ordre de 48 heures dans l'eau) et une meilleure sélectivité vis-à-vis des insectes.


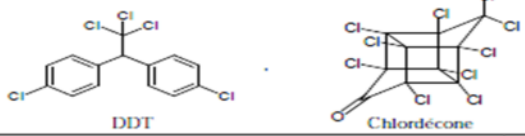
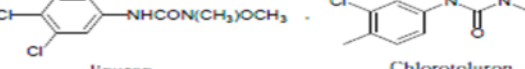

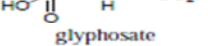
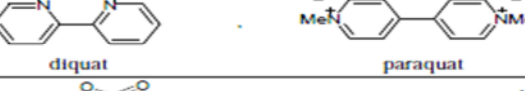
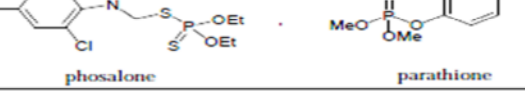
❖ Les Carbamates :

Largement employés comme insecticide dans de nombreuses activités agricoles (principalement cultures fruitières et céréalières) et non agricoles (entretien des parcs, jardins et pelouses). Groupe important comprenant également beaucoup de fongicides et d'herbicides enfin les pyréthrénoïdes de synthèse, qui présentent une toxicité moindre que les organophosphorés et les carbamates s'emploient à faible dose. Ces produits relèvent, pour leur majorité, d'un usage ancien, soit parce qu'ils sont tombés en désuétude, ou parce qu'ils ont été retiré du marché car trop toxique. De ce fait, la recherche s'est fortement orientée vers la mise au point de molécules nouvelles plus respectueuses de l'environnement et non toxiques pour les mammifères. Outre, ces trois grandes familles mentionnées ci-dessus, d'autres peuvent être citées dans le tableau III.3 suivant :

Dans la volonté de protéger les cultures contre des parasites ou le développement d'adventices indésirables, des pesticides sont appliqués sur les parcelles agricoles. Une petite proportion seulement des produits épandus atteint la cible visée (**Cerejeira et al, 2001**). Une part importante des pesticides est constituée des pertes appelées «dérives» (**Gil & Sinfort, 2005, Bahrouni, 2010**) se dissiper dans l'environnement après traitement. Ou le sol ruisselle puis s'infiltrer pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface, puis les eaux

souterraines et en plus se retrouve dans l'atmosphère. En effet, dans les années 90, de nombreuses études scientifiques (Bintein, 1996 ; Glotfelty, 1990 Schomburg, 1991) ont relaté la présence de produits phytosanitaires dans les brouillards.

Tableau III.3 : Exemples de pesticides Famille chimique

Famille chimique	Exemples de pesticides
Triazines	 atrazine terbutylazine
Organochlorés	 DDT Chlordécone
Urées substituées	 linuron Chlorotoluron
Acides et amines	 acide 2,4-dichloro phénoxyacétique bentazone
Amino-phosphonates	 glyphosate
Bipyridinium Ammoniums quaternaires	 diquat paraquat
Organophosphorés	 phosalone parathion

III.3 Devenir des pesticides dans l'environnement

Sur la base des études préliminaires, faisait le point sur les lacunes constatées eu égard à la phase d'utilisation des pesticides. Elle contenait de nombreuses informations générales sur les avantages et les risques liés à l'utilisation des pesticides et présentait une liste des principaux aspects à prendre en considération. Les pesticides qui peuvent se retrouver dans les trois compartiments de l'environnement (l'air, l'eau et le sol) sont aujourd'hui responsables d'une gamme très variée de cancers affectant diverses parties de l'organisme Humain selon (Veillerette, 2003 a).

Des familles chimiques sont aujourd'hui interdites pour leur persistance ou leur toxicité pour la flore et la faune ou leur probable toxicité humaine : les triazines, les carbamates, les organochlorés et organophosphorés, les composés aromatiques. Généralement, il est difficile d'identifier le ou les produits responsables d'effets néfastes et d'en expliquer le mécanisme. Les processus de dégradation et de transfert des pesticides dans l'environnement reposent sur les propriétés physico-chimiques des molécules et les conditions environnementales (conditions météorologiques, PH, température, nature du sol et des microorganismes du sol...). Finalement,

l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur le danger et la nocivité des pesticides, cependant, les avis divergent quant à l'importance de leurs effets sur la santé et l'environnement.

III.4 Dégradation des pesticides :

Les produits phytosanitaires se trouvent parfois éparpillés dans la nature par différents modes d'épandage. Par la suite, ils seront exposés aux actions des composants du milieu naturel. La dégradation des pesticides résulte de l'action du milieu naturel sur la matière active de la formulation chimique, et la vitesse de dégradation, ou le degré de persistance d'un produit, dépend d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être (**Piart, 1978**) :

- **Mécaniques** : (pluie, vent) ou physiques (tension de vapeur, solubilité dans l'eau ou les lipides, phénomènes d'adsorption...);
- **Chimiques** :

Elle s'effectue sur le sol sous l'effet des rayons solaires (réactions photochimiques) ou dans le sol par des réactions chimiques sous les effets des matières organiques. Les réactions photochimiques englobent différents types de réactions telles que des oxydations, des hydroxylations, des polymérisations, des dechlorinations, etc ... Les réactions se produisent soit directement par l'excitation de la molécule, soit par l'intermédiaire d'un autre composé susceptible lui-même d'être excité facilement (**Holm et al, 1983 ; Konstantinu et al, 2001b**).

Les réactions d'oxydation elle est généralement utilisée pour éliminer les résidus des pesticides dans les eaux. Elle est conditionnée par les propriétés physico-chimiques comme le PH du milieu. L'hydrolyse elle concerne la transformation du pesticide (composé soluble dans l'eau) sous l'influence de l'eau. La dégradation par les matières organiques et la présence des groupements fonctionnels particulièrement la fonction acide donne aux matières organiques une réactivité très importante. L'activité dans ce cas peut être liée au PH et la température.

- **Biologiques** :

Résulte de l'action des micro-organismes contenus dans le sol, la grande partie des pesticides est dégradée au niveau du sol par voie microbienne (**Mallick et al; 1999; Bichat et al 1999; Gooddy et al 2002 ; Mellick 2004**) et réactions enzymatiques dans les végétaux dans le cas des produits endotherapiques. Les conditions du sol (PH, température, ensoleillement, aération et humidité) peuvent influencer les mécanismes de biodégradation des pesticides. La même dégradation peut se produire dans l'eau sous l'action des organismes qui y vivent.

III.5 Les pesticides : Un marché important

Vu les perspectives offertes en terme de gain de productivité, la consommation agricole des pesticides a véritablement explosé dans les années 60. Mais les données anciennes sont extrêmement limitées, et les deux sources fiables sont actuellement l'Union des Industries de Produits Phytosanitaires est d'après le service des statistiques de l'Union Européenne (Eurostat) (UIPP) le marché mondiale est représenté sur la figure suivante.

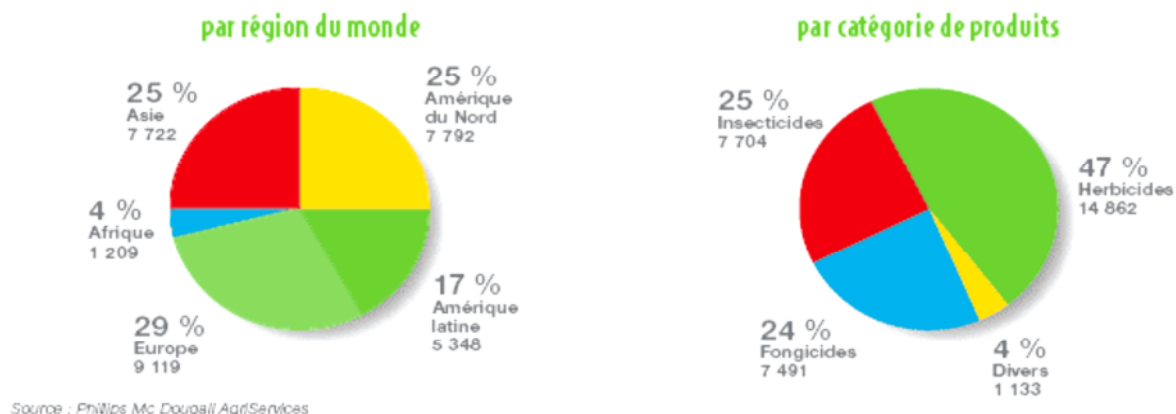


Figure III.1 : Le marché mondial 2005, en chiffres d'affaire, des pesticides par région et par catégorie de produits (Source : UIPP <http://www.uipp.org/>)

A elles seules, l'Europe et l'Amérique du nord représentent, en 2005, plus de 50% du marché des pesticides dans le monde. Les herbicides concentrent près de la moitié du chiffre d'affaire mondial du marché des pesticides, les insecticides et les fongicides n'en représentant chacun qu'un quart, dans les deux cas, cette répartition a peu bougé depuis cette année.

III.6 Propriétés Physico-chimiques de pesticide utilisé dans ce travail

Le Malathion est un insecticide organophosphoré à large spectre, qui a été homologué en 1953 pour utilisation au Canada. Le Malathion est homologué pour combattre les moustiques adultes. C'est l'insecticide de choix pour la pulvérisation à ultra bas volume contre les moustiques adultes. L'utilisation principale du Malathion au Canada est pour la lutte contre les insectes en agriculture. Le Malathion est un composé organophosphoré qui se fixe irréversiblement à la cholinestérase (Sculhof, 1999), est un insecticide, neurotoxique (Corpen, 1996). Si sa toxicité humaine est relativement basse, le produit de décomposition du Malathion, le malaoxon est très toxique (Van Der Werf, 1997). L'utilisation du Malathion est interdite en France à compter du 1^{er} décembre 2008 (Kolpin et al, 1996), La concentration maximale acceptable (CMA) de Malathion dans l'eau potable est de 0,19 mg/l (Charizopoulos et al 1999).

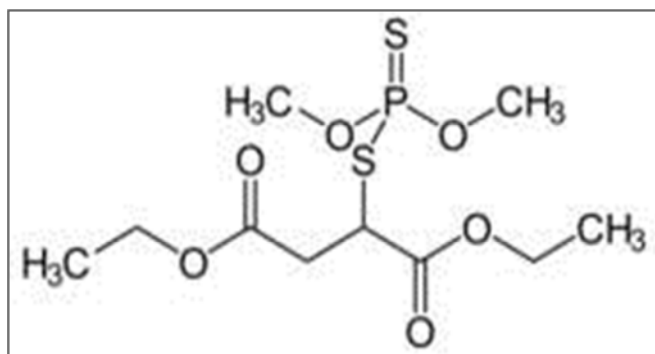


Figure III. 2: Formule développée du Malathion

III.7 Origine/Fabrication :

Réaction de diméthyl-hydrogène-phosphordithioate avec le maléate de diéthylénique en présence de triéthylamine comme catalyseur et d'hydroquinone afin de prévenir la polymérisation du maléate. Les propriétés physicochimiques du Malathion sont présentées dans le tableau III.4 suivant :

Tableau III.4 : Les propriétés physicochimiques du Malathion .

Formule brute	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
Nom de la substance	S-[1,2-bis-(éthoxy-carbonyl) éthyl]-O,O-diméthyl-dithiophosphate .
Synonymes, noms commerciaux	O,O-diméthyl-S-[1,2-bis(éthoxy-carbonyl) éthyl] dithiophosphate, Aphisan , Carbophos , Mercaptothion .
Description générale	Liquide clair de couleur jaunâtre (huile); le produit technique (95%) est brun
Masse atomique relative	330,36 g
Masse volumique	1,23 g/cm ³ à 25°C
Densité de gaz	11,4
Point d'ébullition	156-157 (0,7 mm Hg)
Point de fusion	2,8-3,7°C
Tension de vapeur	5,3 mPa (20° C)
Stabilité chimique	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Relativement stable en milieu neutre. Décomposé en milieu acide ou alcalin. ➤ Incompatible avec les oxydants puissants, le magnésium et les pesticides alcalins. ➤ Commence à se décomposer à 49 °C et se décompose explosivement au-dessus de 100°C. ➤ Corrode les métaux et attaque certains plastiques, caoutchoucs et revêtements.
Solubilité	Dans l'eau : 145 mg/l à 30°C ; soluble dans les solvants organiques, faiblement soluble dans l'éther, le pétrole et certains types d'huiles minérales.

CHAPITRE IV

LES COLORANTS : PROPRIÉTÉS PHYSICOCHEMISTIQUES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

IV.1-INTRODUCTION

L'homme vit dans un monde où tout est coloré, ses vêtements, ses aliments ses produits cosmétiques, pharmaceutiques etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de fabrication, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) (**Guillard, 1999**). Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé (**Hammami et al., 2008**). La naissance de la chimie moderne au milieu du XIXe siècle et l'apparition de l'industrie chimique est à l'origine du développement de la fabrication des colorants Synthétiques (**Abraham, 1987**).

La production mondiale des ces colorants de synthèse est évaluée à 800000 tonnes/an et on dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index 1975 sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : *CI Acid Orange 7*). Une partie de ces colorants approximativement 140 000 t an⁻¹ sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection (**Zollinger., 1987 ; P. Cooper, 1995 ; BEN MANSOUR et al., 2009a**).



Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention des niveaux de pollution satisfaisant les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. Les premiers colorants employés par l'Homme semblent avoir été d'origine minérale après la maîtrise la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale.

IV.2. Généralités

Un colorant doit posséder outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (**Pagga et Brown, 1986**)

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov, 1973. **Matières colorantes ; classification**)

-  Colorant : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
-  Pigment : matière colorants insoluble dans les solvants et les substrats.

De ces définitions, il résulte que les colorants et pigments sont donc deux termes à ne pas confondre lorsque l'on parle de matières colorantes, les colorants se distinguent des pigments, insolubles, sont mis en suspension dans un liant organique comme de l'huile ou de la gomme permettant ainsi de colorer le support.

Les matières colorantes, connues aussi sous le nom de chromogènes, se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore; la couleur est d'autant plus intense que la capacité de ces groupements à donner un électron est grande (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau IV.1).

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (**Capon, 1999**).

De manière générale les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochromes donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé

sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Christie, 2001; Seyewetz et Sisley, 1896 ; Welham, 2000 ; Zhenwanget *al.*, 2000).

Tableau IV. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité *Groupes auxochromes* croissante

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
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)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

IV.3. Classification des colorants :

La classification des colorants n'a aucune règle absolue contrairement à l'usage établi en chimie organique. Une classification basée sur la constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores (Seyewetz et Sisley, 1896) et une autre basée sur le type anioniques ou basiques (Venkataraman, 1901) et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

V.3.1 Classification selon la constitution chimique

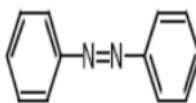
Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant qu'il soit organique ou inorganique, peut être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

Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Ces deux termes sont traduits en anglais par **pigments** et **dyes**, respectivement. Un autre classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupement chromophore.

I.3.2 Les Colorants azoïques

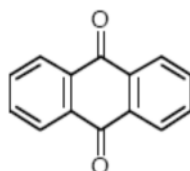
Estimés à une production d'environ 350 000 tonnes par an, ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Ils sont caractérisés par la présence du groupe (-N=N-) (Hedayatullah, p 166) et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison. Suivant le nombre de chromophores **azo** rencontrés dans la molécule, on distingue le mono azoïques, diazoïques et les poly azoïques. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable

dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga, Brown, 1986 ; Belhadj 2007).



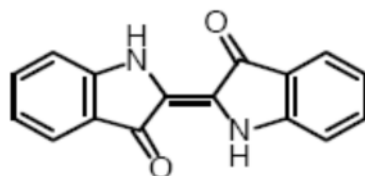
✚ Les colorants anthraquinoniques :

Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.



✚ Les colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ces produits sont utilisés comme colorant en textile

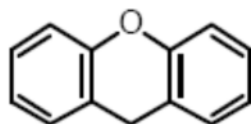


✚ Les colorants au soufre

Beaucoup de colorants contiennent du soufre dans leur molécule. Ils seront appelés colorants au soufre ; ils sont insolubles dans l'eau. Ainsi, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leuco dérivé, qui de surcroit présente de l'affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble, qui reste emprisonnée dans la fibre. Employés pour la teinture du coton et des fibres cellulosiques. Leurs procédés de fabrication étant peu coûteux.

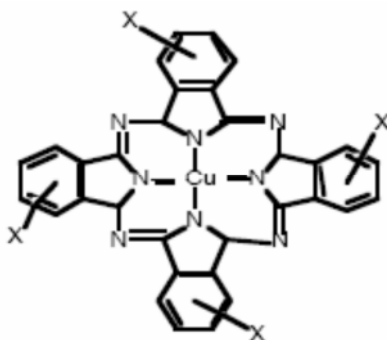
✚ Les Colorants xanthènes

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (Nestmann et al, 1979; Kornbrust, 1985).



✚ Les Colorants Phtalocyanines

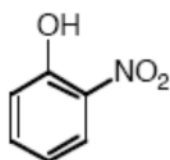
Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



Phtalocyanine de cuivre

✚ Les colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



I.3.3 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waas ou covalente.

✚ Les colorants acides ou anioniques

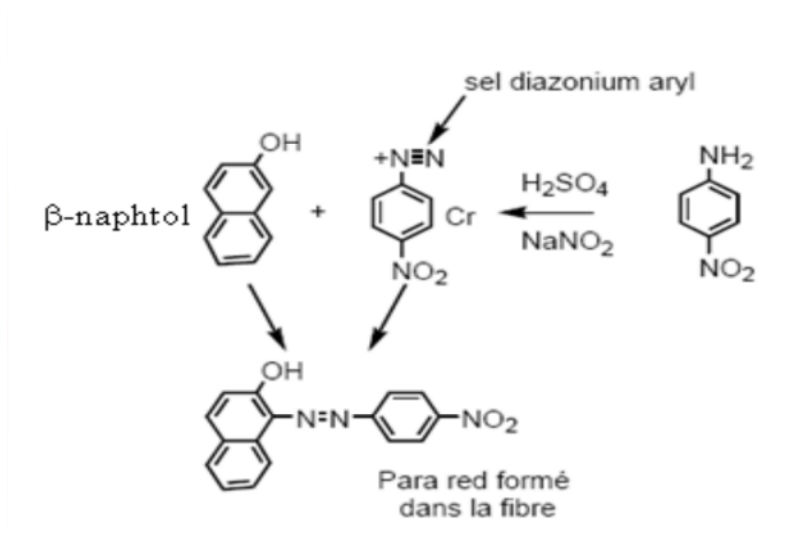
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

✚ Les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

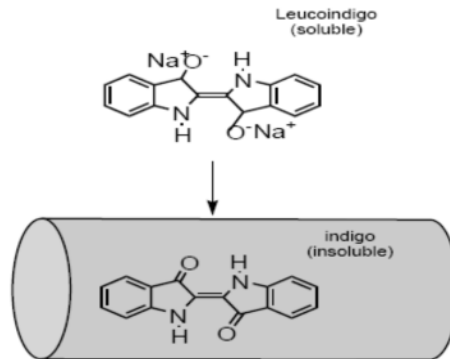
✚ Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



✚ Les colorants de cuve

Sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline, la teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim

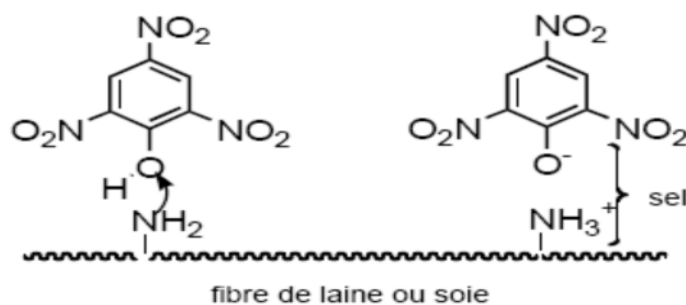


✚ Les Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides

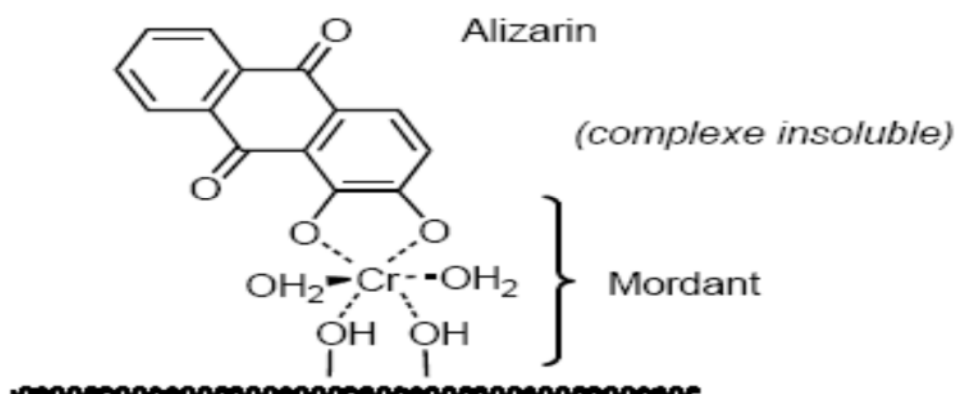
✚ Les Colorants directs

Les colorants directs (également appelés substantif) sont des colorants solubles dans l'eau. Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété de coloris, leur facilité d'application et leur prix modique, par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.



✚ Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



✚ Les Colorants dispersés

Ont été développés pour colorer les fibres hydrophobes telles que les polyesters. Le processus de coloration (en phase aqueuse) nécessite une fine dispersion de ce colorant dans l'eau ; la pénétration entre les chaînes du polymère (jusqu'au cœur de la fibre) implique alors un mécanisme de diffusion à haute pression et haute température à cause de la faible solubilité dans l'eau. Dans le cadre d'une teinture par dispersion, la complexation colorant-substrat résulte généralement de la combinaison d'interactions de type forces de Van der Waals, dipolaires et la formation de ponts hydrogène.

IV.4 Les colorants et leurs impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. La charge de pollution (en colorants) produite par les activités de l'industrie textile posent un problème pour l'environnement même à de très faible concentration inférieur 1 mg L^{-1} car ces polluants sont la plus parts du temps toxiques, non biodégradable et résiste au traitement physicochimiques classique (Zawlotzki, 2004 ; Crepy, 2004). Le problème majeur réside de la quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels qui sont rejetés en suite sous forme d'effluents aqueux qui est une source de pollutions dramatique pour l'environnement (Zollinger, 1991).

IV.5 Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées.

Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. L'aspect cancérigène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites résultant de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capables de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

CHAPITRE V

LES PLANS D'EXPERIENCES, ETUDE DE CRIBLAGE

V.1-Introduction à la méthode des plans d'expériences :

Traditionnellement, un chercheur effectue des expériences, de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Cette méthode donne des résultats mais elle est coûteuse en temps nécessite la réalisation d'un grand nombre d'expériences. Les méthodes d'analyses de données permettent de collecter, de résumer et de présenter des données de façon à en tirer le maximum d'informations pour la suite des expériences. Pour mener une recherche expérimentale planifiée, la méthodologie des plans d'expériences est utilisée. Cette démarche aide l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, à valider ses propres hypothèses, à mieux comprendre les phénomènes étudiés et à solutionner les problèmes car à l'heure actuelle, de nombreux phénomènes physiques sont modélisés par des équations mathématiques, puis étudiés à l'aide de simulateurs.

Les plans d'expérience est une technique mathématique car il est de plus en plus répandue dans l'industrie chimique. Une grande partie du temps pour un chimiste est consacrée à dépouiller des résultats d'expériences et à les combiner pour estimer des paramètres. Ces expériences sont faites selon un plan précis.

Au niveau industriel, la confection et l'utilisation d'un plan d'expérience conforme à un cahier des charges précis, à une modélisation donnée des phénomènes étudiés, requiert des outils mathématiques relativement sophistiqués : algèbre linéaire, algèbre finie, géométrie sur des corps finis, modèle linéaire généralisé de la statistique. Il est évidemment hors de question d'aborder ces questions dans les classes il s'agit, par des exemples simples, de faire comprendre aux élèves quelle est la démarche mise en œuvre. Au delà, la formation continue pourra s'appuyer sur cette formation pour introduire les outils complexes concrètement utilisés par les professionnels et qui sont fournis par des logiciels présents sur le marché.

Qu'est-ce qu'un plan d'expériences ?

Les plans d'expériences constituent essentiellement une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple.

De quoi s'agit-il ?

Les plans d'expérience constituent essentiellement une stratégie de planification d'expériences afin de maîtriser, décrire, prévoir ou expliquer le phénomène étudié, c'est-à-dire trouver les relations existantes entre les facteurs et les réponses et d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique.

La notion de *plan d'expérience* est ancienne mais l'utilisation systématique de protocoles d'expérience définis à l'avance dans l'industrie (**Sado et al, 1991**) et particulièrement dans l'industrie chimique est une chose récente

De manière générale, la méthode des plans d'expériences (MPE) cherchera à déterminer et à établir les liens existant entre deux types de variables :

- La réponse : grandeur physique étudiée ;
- Les facteurs : grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensées influer sur les variations de la réponse.

Plus précisément, elle vise aussi bien à comprendre les relations liant les réponses avec les facteurs, que les facteurs entre eux.

Les deux principales utilisations possibles de la Méthode des Plans d'Expérience (MPE) sont :

La technique du screening

Parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, cet outil permet de déterminer ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse (**Benoist, 1994; Schimmerling, 1998**). On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. On recherche *pourquoi* la réponse varie (en fonction de quels facteurs). En plus des facteurs influents il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse.

Les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs précédemment jugés influents. Cette fois-ci, le but étant de déterminer comment la réponse varie étudiée est davantage. Cette méthode se fera dans les chapitres suivants.

Une dépendance fondamentale existe de fait entre l'étude screening et le MSR toutes les caractéristiques de ce dernier sont héritées de la définition du premier.

Cependant, dans les deux cas, les étapes de la démarche se déroulent dans un ordre similaire à savoir :

- 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.

Nous cherchons dans ce travail à traduire le potentiel en hydrogène, temps, volume en H_2O_2 et la concentration du Malathion présenté à la biodégradation à travers des modèles quadratiques. Pour cela nous utiliserons la méthode des plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses qui nous permettra d'obtenir des modèles de la forme suivante (**Goupy, 1999**).

$$Y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^k \alpha_i x_i + \sum_{i=1}^k \alpha_{i^2} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \alpha_{ij} x_i x_j \quad \text{Equation I.48}$$

Dans lequel

- Y grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur cette grandeur s'appelle la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur, ces facteurs peuvent être continus ou discontinus.

Les variations du facteur sont donc limitées par deux bornes. La borne inférieure retenue par l'expérimentateur est appelée niveau bas et la borne supérieure, niveau haut. On a l'habitude de désigner par le signe moins (-) le niveau bas d'un facteur et par le signe plus (+) son niveau haut (**Goupy, 1996 ; Schimmerling, 1998**).

- $\alpha_0, \alpha_i, \alpha_{ij}, \alpha_{ii}$ sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

Comme nous le verrons au plus tard, ces plans nécessitent un nombre important d'essais. Ce nombre d'essais doit être au moins égal au nombre p de coefficients à déterminer dans le modèle. Cependant, ce nombre p est étroitement lié au nombre k de facteurs présents dans le modèle comme nous l'indique la formule du calcul de p dans le cas d'un modèle d'ordre 2 :

$$p = \frac{(k+1)(k+2)}{2} \quad \text{Equation I.49}$$

V.2 Historique des plans de criblage

La méthode des plans d'expériences est à la fois nouvelle et ancienne (**Schimmerling Et Al 1998**). Nouvelle pour l'ingénierie mécanique et électronique, qui traditionnellement, est portée par des sciences exactes. Le père fondateur des plans d'expériences est le britannique Sir Ronald Aylmer Fisher (1890-1962). Les dispositifs d'expérimentations qu'il proposa permettent hélas de ne prendre en considération que peu de facteurs qui, de plus, doivent posséder un même nombre de modalité (**Fisher, 1925 ; Fisher, 1935**). La taille du plan d'expériences correspond alors au carré du nombre de modalités et le modèle sous-jacent est un modèle additif sans interactions.

Les notions d'expérimentations dans le secteur industriel n'interviennent qu'à partir des années 1935 – 1940. De nouveaux d'autres concepts apparaissent telle que la notion de surface de réponse (réponse surface) (**Box et Wilson, 1951; Box, 1952**), l'application de cette notion au cas particulier des plans de mélanges (mixture design) (Scheffé, 1958), les plans optimaux (optimal designs) (**Kiefer, 1959**), les plans de (**Taguchi, 1959, 1960, 1987**), ... etc. Depuis, les plans d'expériences ont pris un essor considérable avec le développement de l'informatique et la puissance de calcul qui l'accompagne.

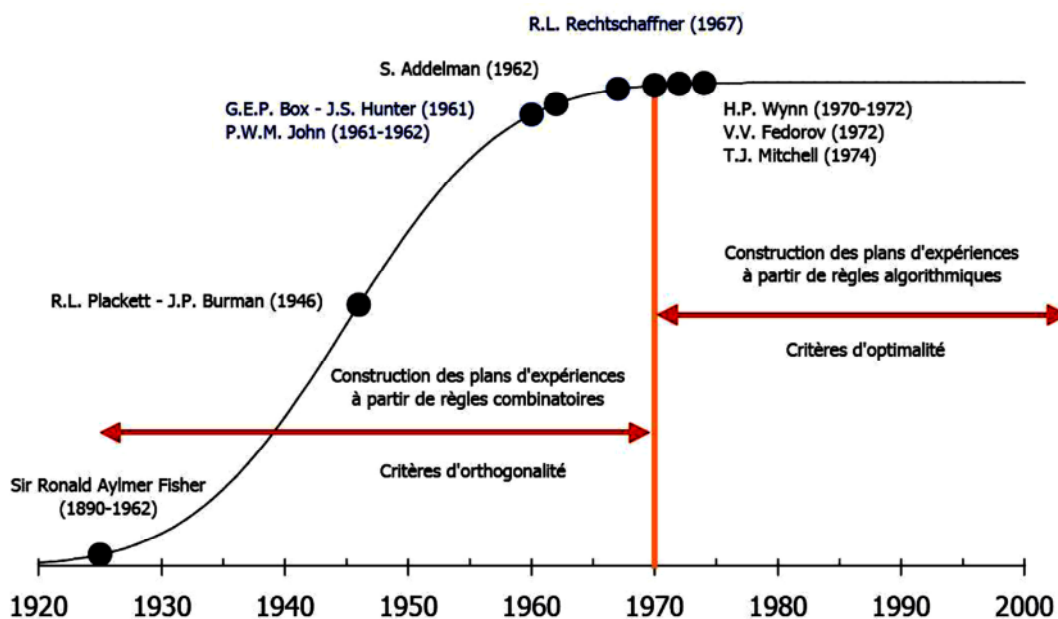


Figure V. 1 : Evolution des techniques de criblage (Louvet, 2006)

V.3 Méthode de criblage ou Screening

La technique du screening permet de déterminer, parmi un ensemble initial de facteurs, les éléments influents. Il s'agit donc d'un procédé de sélection ou de criblage (acception du mot anglo-saxon screening (**Benoist, 1994 ; schmimmerling, 1998**))

V.3.1 Définir le problème

Définir le problème, c'est le poser clairement en précisant de quoi il s'agit, et en quoi le sujet proposé est un problème. Pour cela, il est recommandé de faire appel à la méthode du QQCOQP qui consiste à répondre aux questions suivantes (**Sado et al 1991**).

Q: En Quoi consiste le problème ?

Q: Qui est gêné par le problème ? Qui est le demandeur de l'étude ?

C: Combien de cas ? Combien Ça coute ?

O : Où cela se passe-t-il ?

Q: Quand cela arrive-t-il ?

P : Pourquoi est-ce un problème ?

V.3.1.1 Définition de l'objectif de l'étude

Pour formuler le plus clairement possible les objectifs, il est conseillé d'écrire clairement le but visé. De manière générale, les objectifs principaux visés sont :

- ✚ Hiérarchiser les conséquences des changements de modalité des facteurs sur une variable réponse et identifier ainsi les facteurs ayant une influence significative sur cette réponse, comme ce sera le cas dans notre étude.
- ✚ Estimer les effets moyens des facteurs avec une incertitude minimale.
- ✚ Préciser les effets moyens des facteurs par des interactions.
- ✚ Proposer une orientation de réglage pour un processus.
- ✚ Mettre en œuvre l'ingénierie robuste.

V.3.1.2 Définition de la/les réponse(s) caractérisant l'objectif (les sorties)

La réponse Y correspond à un paramètre de sortie du système étudié. La réponse est le résultat expérimental d'une expérience, elle doit être reproductible et continue dans le domaine expérimental défini

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_{12} + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad \text{Equation I.50}$$

L'intérêt d'une telle formule est de permettre de prévoir la réponse dans des conditions opératoire données, et de servir de point de départ à une étude d'optimisation. Enfin, l'optimisation consiste à trouver l'ensemble des valeurs des variables opératoires qui donne le meilleur résultat. Selon (**Montgomery, 1977**), le point optimal peut être un minimum ou un maximum. Ces valeurs sont calculées à partir de la formule de la réponse.

V.3.2 Choix d'une stratégie expérimentale

La méthode d'expérimentation choisie doit faciliter l'interprétation des résultats. Elle doit également minimiser le plus possible le nombre d'expériences sans toutefois sacrifier la qualité. La théorie des plans d'expériences assure les conditions pour lesquelles on obtient la meilleure précision possible avec le minimum d'essais. On a donc le maximum d'efficacité avec le minimum d'expériences et par conséquent le coût minimum.

V.3.3 Définition des facteurs (Les Entrées)

Un paramètre d'entrée d'un système est appelé facteur X, c'est tout ce qui a, ou est supposé avoir, une influence sur le phénomène étudié donc sur la réponse. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable.

V.3.4 Définition du domaine expérimental

Etant donnée la définition des variables de type facteur, il devient naturel de définir un espace K dimensionnel, dans lequel chaque point représente une combinaison des valeurs possibles des k facteurs. Les niveaux des facteurs sont définis c'est à dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier, le plus souvent, à partir de critères algébriques ou géométriques lors de la construction de la matrice d'expériences.

Cet espace est appelé domaine d'étude (DE). On trouve également l'appellation espace de recherche montrant un lien plus fort avec les futures optimisations prenant place dans cet espace. Les points intérieurs à ce domaine sont les points d'expériences, car ils sont les traductions mathématiques, par leurs coordonnées.

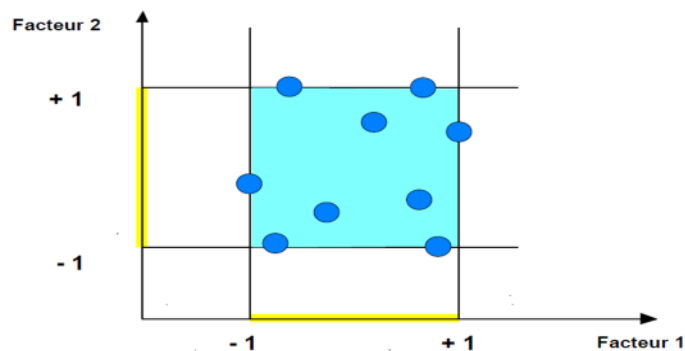


Figure V.2 : Domaine expérimental

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse.

V.3.5 Définition du modèle empirique

La définition du niveau minimal et du niveau maximal pour chacun des facteurs permet de délimiter le domaine expérimental. Cette étape revient à choisir une forme de modèle adaptée aux objectifs de l'étude et à estimer le nombre d'inconnues P associées au modèle :

Il convient que la forme générale du modèle empirique soit adaptée aux objectifs de l'étude. Différents types de modèles sont envisageables.

Modèle additif sans interactions :

$$Y = C^{te} + \sum_{i=1}^k W_i \text{ et } p = 1 + \sum_{i=1}^k (m_i - 1) \quad \text{Equation I.51}$$

Modèle additif avec interactions

$$Y = C^{te} + \sum_{i=1}^k W_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k C_{ij} \text{ et } p = 1 + \sum_{i=1}^k (m_i - 1) + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k (m_i - 1)(m_j - 1) \quad \text{Equation I.52}$$

Dans les relations avant

m_i désigne le nombre de modalités du facteur i

K désigne le nombre de facteurs considérés.

V.3.6 Construction du plan d'expériences

La construction du plan d'expériences numériques permettant de caler la surface de réponse, qui alourdit la procédure et conditionne le résultat fiable et le coût des calculs. Le nombre de lignes d'une matrice d'expériences destinée à l'étude croît très rapidement en fonction du nombre de facteurs

V.3.7 Expérimentation

Avant l'expérimentation, il convient de préparer pour chacun des essais, une fiche indiquant les modalités des facteurs à respecter. De plus, il est préférable d'effectuer une randomisation des essais si cela est possible. Cette randomisation permet de limiter l'éventuelle influence perturbatrice de facteurs non contrôlés.

V.3.8 Analyse globale des résultats d'essais

Avant de mettre en œuvre des outils mathématiques (p inconnues du modèle, les effets moyens des facteurs, les éventuelles interactions), il est important de porter un jugement global. Ce jugement global des résultats d'essais consiste à analyser de manière générale les résultats du plan d'expérimentations. Pour effectuer cette analyse, on fera appel à des constructions graphiques sous forme de nuages de point ou de «boîtes à moustaches». Il est important de regarder si la solution optimale que l'on désirait pour une réponse n'est pas présente. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de continuer l'analyse puisque l'objectif est atteint.

V.3.9 Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique des résultats d'essais a pour objectif de calculer les coefficients du modèle et par la suite les résidus qu'engendre ce modèle.

V.3.10 Analyse statistique du modèle

Toutes les hypothèses faites dans les plans d'expérimentation doivent être vérifiées pour pouvoir valider ensuite les conclusions. Cette analyse est consacrée à présenter les résultats des modèles mathématiques des différents essais étudiés et de traduire la relation entre les paramètres étudiés, elle représente une aide à l'interprétation des résultats. Son objectif est d'identifier les effets probablement « significatifs » ou « actifs » des facteurs statistiquement influents sur la réponse observée.

- **Analyse de la variance**

L'analyse de la variance (ANOVA ou Analysis Of Variance) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus, l'intérêt est de pouvoir tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée (vivier, 2002)

Définition de la variance :

La variance d'un ensemble de valeurs purement aléatoires est la somme des carrés des écarts à la moyenne divisée par le nombre de degrés de liberté de l'ensemble des écarts.

Notion de degré de liberté :

Le nombre de degrés de liberté indique le nombre minimum de valeurs de la fonction réponse qu'il est nécessaire de calculer pour connaître l'ensemble des coefficients du modèle ajouté.

Mathématiquement le nombre de degré de liberté « ddl » pour un facteur est égale au nombre de ces valeurs diminuée de un « $ddl = n - 1$ ». Pour une interaction le « ddl » est égale au produit des « ddl » des facteurs formant cette interaction. Pour un modèle c'est la somme des « ddl » des facteurs et des interactions constituant le modèle.

Un test statistique compare toujours deux hypothèses ; la première est appelée hypothèse nulle et notée H_0 .

La seconde est appelée hypothèse alternative et notée H_1 , à l'issue de test, on aboutit à l'une des conclusions suivantes.

- Acceptation de H_0 et par conséquent rejet de H_1
- Rejet de H_0 et acceptation de H_1 .

On appelle seuil du test (noté α), la probabilité d'erreur de première espèce, il correspond à la probabilité de rejeter H_0 à tort, à cette erreur ; on associe un intervalle de confiance au seuil $1 - \alpha$.

En pratique, on se donne généralement une limite supérieure du risque de première espèce, le plus souvent 5%, 1% ou 0,1%. Cette limite est aussi le niveau de signification du test qui permet de définir la condition de rejet de l'hypothèse nulle. Au cours de cette étude, on a opté pour un α de 0,05.

Test de validation 1

Test de Fisher:

Le test de Fisher-Snedecor permet de comparer 2 variances, par l'utilisation de la loi statistique de Fisher (loi F) (NF X 06-063, 87). Ce test va nous dire si le modèle nous apporte une réponse significative, si l'équation établit bien une relation entre la variation des facteurs et de la réponse, ou si c'est dû à un changement, une fluctuation aléatoire de la réponse dans le domaine expérimental

Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne.

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{Equation 53}$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes, SCM, la somme des carrés due à la régression ou variable expliquées par le modèle et SCE, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCE + SCM \quad \text{Equation 54}$$

SCM est la somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurés.

$$SCR = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{Equation 55}$$

SCE est la somme de carré des écarts entre les réponses mesures et estimées.

$$SCE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Equation 56}$$

On effectue alors le test de Fisher-Snedecar. F_{obs} est une valeur observée d'une valeur F de Fisher-Snedecar, a (p-1) et (N-p) degré de liberté. On calcule le ratio.

$$F_{obs} = \frac{SCM}{SCE} \quad \text{Equation 57}$$

On compare ensuite cette valeur à une valeur critique F_{crit} extraite de la table de la loi F . Si la valeur de F_{obs} est inférieure à celle de F_{crit} , on considère la variance associée au facteur ou à l'interaction comme égale à la variance résiduelle. On définit ainsi l'hypothèse H_0 , que l'ensemble des paramètres ont une valeur égale à « 0 » et on compare la vraisemblance de cette hypothèse à l'hypothèse alternative H_1 dans le cadre de laquelle les paramètres ont la valeur obtenue après estimation on retient naturellement l'hypothèse (H_0) est rejetée avec une probabilité α si : $F_{obs} > F(\alpha, p-1, N-p)$

Pour réunir ces informations, on utilise le tableau de la variance suivant

Tableau V.1 : Analyse de la variance (ANOVA)

Source de variation	Degré de liberté	Variation	Carré moyen	Fisher
Régression	p-1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$
Résiduelle	n-p	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$	
Totale	n-1	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

On note $F(\alpha, p-1, n-p)$ la valeur critique au seuil α d'une loi de degré de liberté.

Ces résultats permettent donc de déterminer la significativité des facteurs et des interactions. Dans le cas de non significativité, les termes concernés peuvent être exclus du modèle. Il est alors préférable de refaire une analyse de variance afin de s'assurer que tous les éléments restants sont bien significatifs. En effet, il est à noter qu'en supprimant des termes du modèle, on augmente la variance résiduelle ce qui peut avoir pour conséquence le rejet d'autres termes.

Cette opération est très importante dans une étude de screening car en diminuant le nombre de dimensions du problème,

On peut également calculer le coefficient de corrélation à l'aide de ces notations :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT} \quad \text{Equation 58}$$

Et on obtient

Si le modèle permet de retrouver exactement la valeur des réponses mesurées, la somme des carrés des réponses calculées est égale à la somme des carrés des réponses mesurées. Le R^2 est égale à 1.

Si le modèle fournit des réponses calculées égales à la somme des carrés des réponses calculées égales à la moyenne, la somme des carrés des réponses calculées est égale à 0. On dit que le modèle n'a pas puissance d'explication. Donc le R^2 est un bon indicateur de la qualité du modèle. Cependant, dans le contexte de la régression multiple, cela pose le problème de la surparamétrisation du modèle, plus l'on ajoute de variables explicatives, plus le augmente. Pour éviter ce phénomène, on calcule le coefficient de détermination ajusté :

$$R_{ajust\ée}^2 = 1 - \frac{\frac{SCE}{N-p}}{\frac{SCT}{N-1}} \quad \text{Equation 59}$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que $R^2_{\text{ajustée}}$ sera proche de 1

Il faut faire attention aux conclusions hâtives!! en effet :

- Si on a une erreur très faible et une mauvaise validité, on peut aussi avoir une bonne régression.
- Si on a une erreur élevée et une bonne validité on peut aussi avoir une mauvaise régression

Récapitulatif

Meilleur est l'ajustement du modèle si

- R^2 proche de 1
- R^2_a maximum
- Prob $F_1 < 5\%$ le plus possible
- Prob $F_2 > 5\%$ le plus grand possible

Test de validation 2 :

Le terme PRESS (Predicted Residual Error Sum of Squares) mesure la qualité de l'ajustement du modèle à chaque point du plan. La position de chaque point est prédite sur la base d'un modèle contenant tous les points excepté le point en question. La somme des carrés des résidus, C'est à dire la somme des écarts entre les réponses mesurées et prédites est réalisée.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{1 - h_{ii}} \right) \quad \text{Equation 60}$$

VI.3.11 Analyse graphique du modèle :

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique. Ce sera également le cas pour les méthodes d'analyse de données développées précédemment. Pour chacune des méthodes, nous obtenons des graphiques différents qui répondent aux questions posées.

Les graphiques sont avant tout un outil d'aide à l'interprétation des résultats mais, ils permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirerai plus rapidement des conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude. Il existe différents types de graphiques pour illustrer les effets moyens des facteurs : les plus courants sont le diagramme en bâton, le diagramme de Pareto et graphe d'adéquation du modèle.

VI.3.12 Tracé des effets moyens : L'effet d'un facteur est défini comme étant la variation de la réponse lorsque le facteur change de niveau.

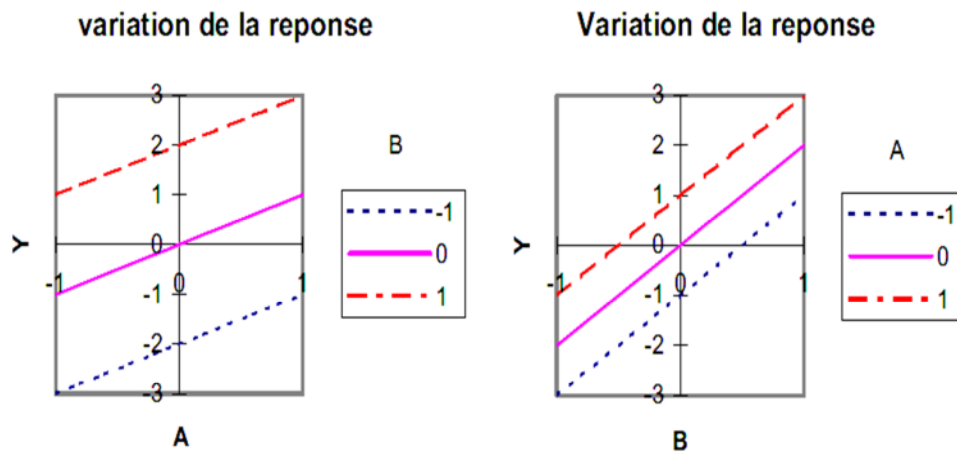


Figure V.3 : Plan factoriel sans interactions (Représentation de la réponse en fonction de la variable A pour différentes valeurs de B puis en fonction de la variable B pour différentes valeurs de A)

La réponse obtenue par le modèle mathématique évolue linéairement par rapport à chaque variable. Sans interaction (la variation d'un paramètre n'a aucun effet sur l'autre).

VI.3.13 Tracé des interactions

La connaissance des effets des facteurs sur la réponse n'est pas suffisante pour savoir la variation de la réponse donc il faut savoir l'influence de chacun des facteurs sur l'effet des autres facteurs

VI.3.14 Validation du modèle et des informations obtenues.

L'analyse des résultats d'essais permet d'identifier une combinaison optimale des facteurs qui n'a pas forcément fait l'objet d'un essai dans le plan. Il faudra alors tester la combinaison optimale, qui n'a pas été faite dans le plan d'expériences, ce qui arrive fréquemment avec cet essai final, on rejettera ou pas le modèle proposé.

De plus ; quand on arrive à l'étape de l'analyse finale, il faut savoir si les résultats obtenus par l'analyse sont :

- fiable donc le plan d'expériences représente bien le phénomène étudié dans le domaine expérimental et permis de mettre en évidence les facteurs influents et d'optimiser la réponse.
- Non donc on passe à proposer un autre modèle au sein de la même famille de fonctions ou bien on propose une autre famille de fonction.

V.4 La méthodologie des surfaces de réponse (MSR)

La surface de réponse, est la représentation géométrique de la réponse d'un processus physique spatio-temporel aléatoire à des variables stimuli. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative (**Goupy 1999, Box1987**). Elle vient ainsi s'appliquer à la suite de l'étude de screening, puisque logiquement, elle n'utilise que les facteurs précédemment jugés influents.

La Méthode des Surfaces de Réponse (M.S.R) s'est développée dans différents domaines scientifiques, citons en particulier : la Biologie (**Wishart, 1939, Winsor, 1932Mitscherlich 1930, Crowther et al 1941, Stevens 1951,Nakayasu 1995**), les sciences humaines et l'agronomie, la MPE s'est appuyée sur l'usage de modèles de nature polynomiale.

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^K B_i X_i + \sum_{i=1}^k B_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K B_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad \text{Equation I.61}$$

Où Y est la réponse observée, β_0 , β_i , β_{ij} , β_{ii} représentent respectivement le terme constant, les coefficients des termes linéaires, des termes représentant les interactions entre variables et des termes quadratiques, et ϵ représente l'erreur résiduelle.

La représentation graphique de cette équation s'appelle surface de réponse, et permet de déterminer les conditions opérationnelles optimales pour un système donné qui satisfasse les conditions spécifiques opératoires (**Myers et Montgomery, 2002**)

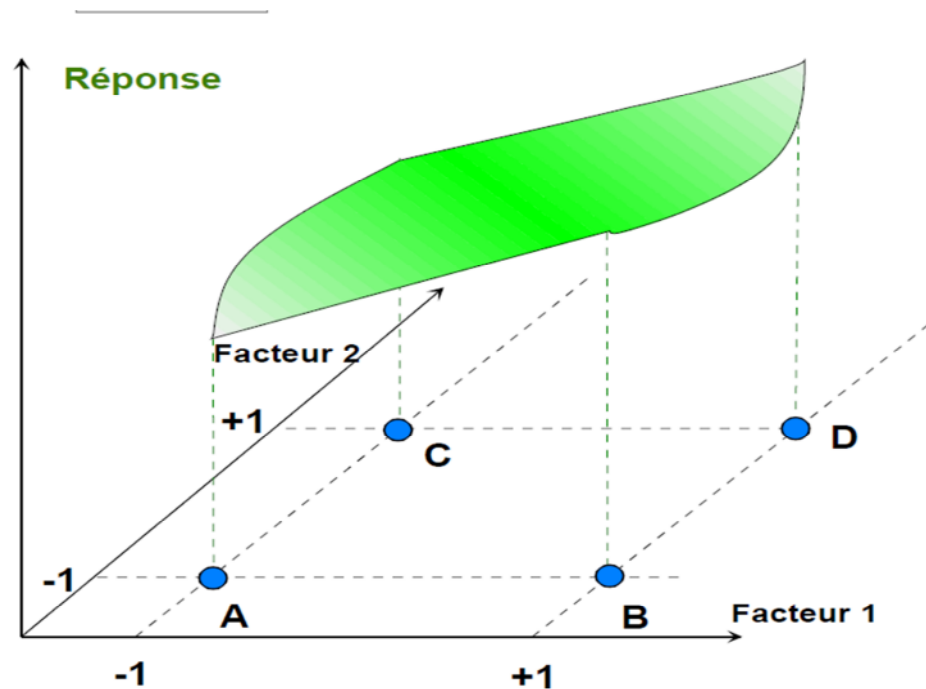


Figure V.4 : Représentation de la surface de réponse

V. 5 Conclusion :

La méthode des plans d'expériences est une démarche expérimentale et décisionnelle basées sur l'exploitation des propriétés mathématique. Elle amène une méthodologie pour résoudre nos problèmes d'optimisation.

Dans cette partie, nous avons tout d'abord montré l'intérêt des outils classiques de la statistique descriptive (paramètres de dispersion, variances, corrélation, ...). L'utilisation de diagrammes et des graphiques constitue un moyen commode pour organiser et présenter des données.

Principaux avantages des plans d'expériences sont

- ✓ Diminution du nombre d'essais
- ✓ Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs
- ✓ Détection des interactions entre facteurs
- ✓ Modélisation des réponses étudiées
- ✓ Une précision optimum des résultats
- ✓ La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.
- ✓ prédire

Volet B Élimination du Malathion

CHAPITRE I

ETUDE DE LA PHOTOLYSE DU MALATHION

I.1. Introduction

La dégradation du Malathion est possible par différents processus photochimiques qui exigent une source lumineuse artificielle. La plupart de ces méthodes nécessitent de longues périodes de traitement et réalisent rarement la dégradation complète de Malathion. La réaction mise en jeu dans ce traitement est la substitution des atomes de chlore par des radicaux d'hydroxyle et la formation de nombreuses espèces radicalaires. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons aux procédés de dégradation photochimiques utilisant les systèmes : UV direct, UV/H₂O₂. La dégradation de Malathion a été suivie par spectromètre UV.

Une étude plus approfondie de la décomposition du Malathion a été réalisée afin de montrer l'influence des différents paramètres : Concentration initiale, quantité de H₂O₂ et pH initiale de la solution. Le système H₂O₂/UV a été appliqué sur les solutions de Malathion. Les expériences ont été effectuées à T=25°C et pour concentration initiale 100 mg/L. Compte tenu de la faible vitesse de dégradation de Malathion, les expériences ont été réalisées en utilisant toute la surface utile d'irradiation de la lampe.

On obtient par ce système UV/H₂O₂ de meilleurs résultats avec une dégradation totale et temps d'irradiation moyenne. Le succès de ce processus a été attribué généralement à la formation stœchiométrique des radicaux hydroxyles par décomposition photolytique de H₂O₂. L'apport d'eau oxygénée joue un rôle important dans la photolyse de Malathion.

En raison de la nature des produits étudiés, nous avons suivi l'évolution de la concentration en produits organiques dans le réacteur en fonction du temps pour des solutions soumises soit à une irradiation UV (absence de H₂O₂) soit à une oxydation par le système H₂O₂/UV.

I.2 Protocoles expérimentaux

I.2.1 MATERIEL ET METHODES

I.2.1.1 Montage :

Les expériences ont été réalisées dans un photo-réacteur équipé d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure (253.7nm) correspondant aux domaines de la photolyse des composés organiques ou du peroxyde d'hydrogène. Le photo-réacteur utilisé Composé d'une chambre d'irradiation cylindrique en acier inoxydable et d'une pompe péristaltique permettant la circulation (débit= cte) et l'homogénéisation de la solution. La lampe UV, en position axiale, est protégée de la solution à photolyses par une gaine protectrice en verre. Un système de régulation comprenant une source froide permet d'éviter une élévation de température due à l'échauffement de la lampe et de maintenir la température constante. Toutes les expériences ont été réalisées en partant d'un volume initial de la solution à 1 L. correspondant au volume utile du réacteur et du circuit de recirculation. L'eau oxygénée H_2O_2 a été retenue comme oxydant.

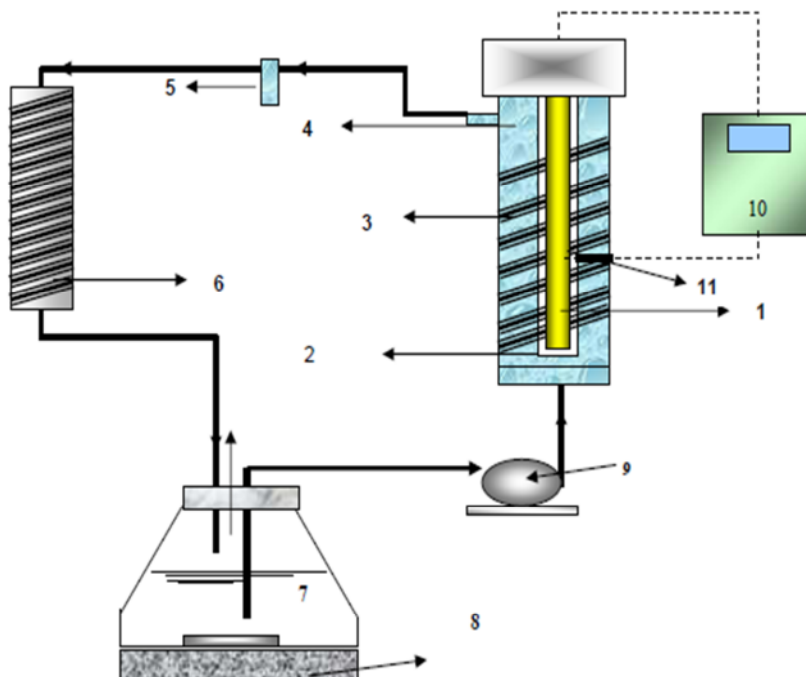


Figure I : Réacteur pour le procédé UV/ H_2O_2

- (1) Lampe UV (2) Jacquette de la lampe en quartz (3) Réacteur cylindrique en inox (4) Système de refroidissement (6) Système de refroidissement à eau (8) Agitateur magnétique (9) Pompe centrifuge (11) Actinomètre (5) Point d'échantillonnage (7) Eau brute à traiter (10) Alimentation électrique

I.2.2 produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau I.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.

PRODUIT	PURETE (%)
Peroxyde d'Hydrogène(H_2O_2)	30%
Ethanol (C_2H_5OH)	95%
Tétrachlorure de carbone (CCl_4)	99%
Hydroxyde de Sodium ($NaOH$)	98%
Acide Chlorhydrique (HCl)	99%
Ammonium Molybdate ($(NH_4) MO_7O_{24} \cdot 4H_2O$)	99%

I.2.3 Préparation des solutions :

Les solutions ont été préparées à partir d'une eau déminéralisée et de Malathion. Les différentes concentrations sont obtenues tout simplement en additionnant des quantités adéquates de Malathion.

Le Peroxyde d'hydrogène retenu comme espèce oxydant est à une concentration de 99% en masse. L'avantage de travailler à une telle concentration revient à employer des volumes très faibles de l'ordre de quelques microlitres, qu'on injectera dans la solution à traiter les concentrations utilisées variant de 25 à 100 mg/L. de cette façon l'incidence sur le volume réactionnel est négligeable. Les pH acides ou basiques sont obtenus par ajustement de la solution à l'acide d'une solution de soude $NaOH$ à 1N et d'acide chlorhydrique HCl à 1N

I.3 Résultats et discussion :

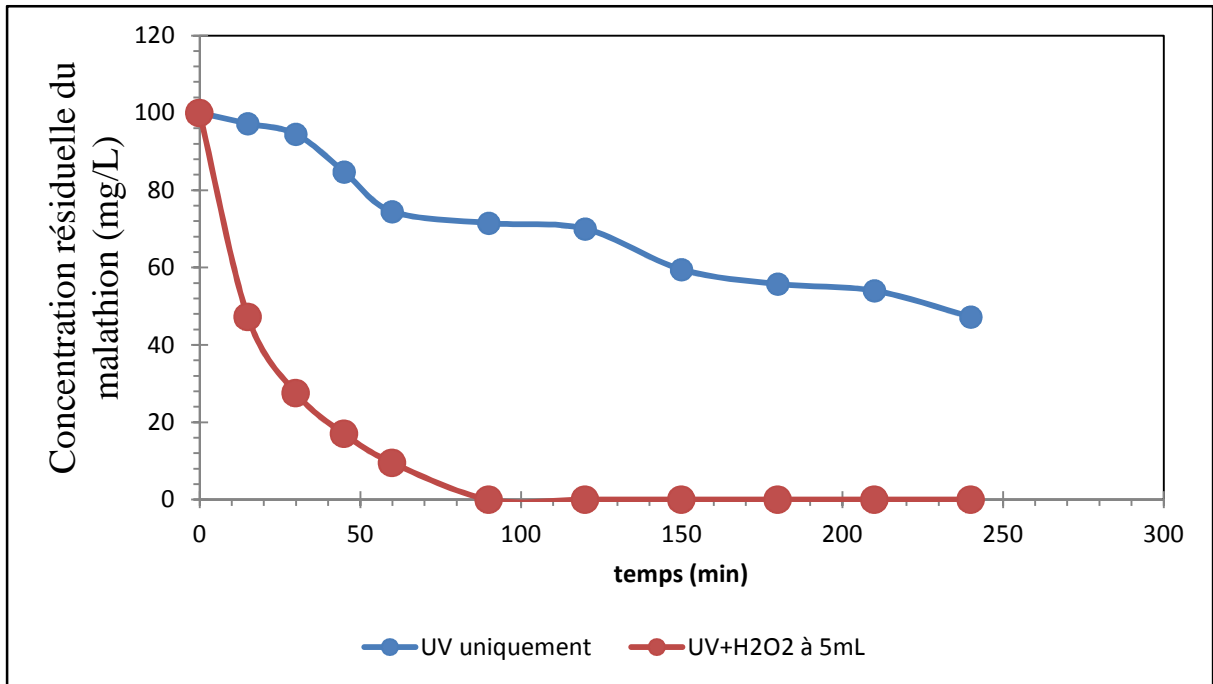
I.3.1 Photolyse du Malathion par rayonnement UV uniquement et UV/ H_2O_2

La réaction est envisagée cette fois avec une solution de Malathion à 100 mg/l dans laquelle on injecte 5ml d'eau oxygénée. L'ensemble est soumis à une irradiation dans le domaine de L'UV à 825nm. Les résultats sont rapportés sur la figure (I.1) :

D'après la figure I.1 nous constatons que dans le cas d'absence d' H_2O_2 une faible cinétique de dégradation de la molécule de Malathion, qui par exemple au bout de 90 min d'exposition au rayonnement UV connaît un abattement de 28%. Il est clair que dans ce cas que le rayonnement UV appliqué seul est peu efficace. Pour pallier cet inconvénient et obtenir de meilleurs résultats concernant le cout de fonctionnement, on a envisagé d'utiliser la photolyse de l'eau oxygénée (H_2O_2), ce qui nous a permis en revanche de réduire le temps de dégradation figure I.1 et avoir une dégradation totale du Malathion.

La figure I.1 montre clairement que l'action conjuguée des radiations ultraviolettes et du peroxyde d'hydrogène affectent directement la cinétique de dégradation du Malathion. En effet

dans ce cas, nous sommes arrivés à une dégradation totale du Malathion au bout de 90 min de traitement. Les radiations ultraviolettes fragmentent les molécules du peroxyde d'hydrogène pour donner les radicaux HO° , lesquels suite à leurs haut pouvoir oxydant amorcent toute une chaîne de réactions radicalaires jusqu'à la minéralisation partielle ou complète de la molécule visée, c'est-à-dire le Malathion. Il apparaît ainsi que le traitement combiné UV/ H_2O_2 est plus efficace que l'UV utilisé seul.



**Figure I.2 : Photolyse du Malathion par rayonnement UV et UV/ H_2O_2 ,
 $C_0=100\text{mg/L}$**

I.3.2 Modélisation de l'influence de la teneur du peroxyde d'hydrogène :

Des solutions de Malathion à $C=100(\text{mg/L})$ ont été soumises à différents taux d'oxydation. La variation du taux d'oxydation a été obtenue en faisant varier le volume initial en H_2O_2 de 1mL à 10mL. Les résultats reportés dans la figure 2 mettent en évidence une photolyse plus rapide à $V=3\text{ml}$.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de décomposition du Malathion est fonction de la concentration initiale en H_2O_2 . Un calcul permet de montrer que la vitesse de décomposition de Malathion obéit à une loi cinétique d'ordre 1 pour nos conditions expérimentales. Les valeurs des constantes K obtenues sont représentées sur la figure I.4, l'augmentation de la constante cinétique K indique une plus grande vitesse de décomposition de Malathion pour un volume de 3ml et ils diminuent lorsque les volumes initiaux en H_2O_2 augmentent.

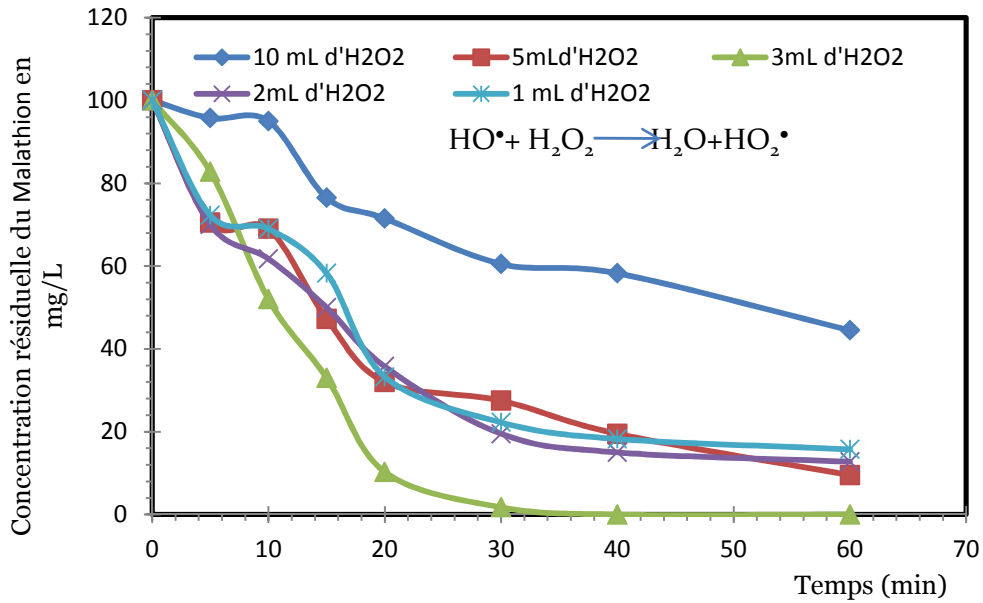


Figure I.3 : Modélisation de l'influence de la teneur en peroxyde d'hydrogènes sur la dégradation du Malathion par le système UV/H₂O₂ C = 100 mg/L.

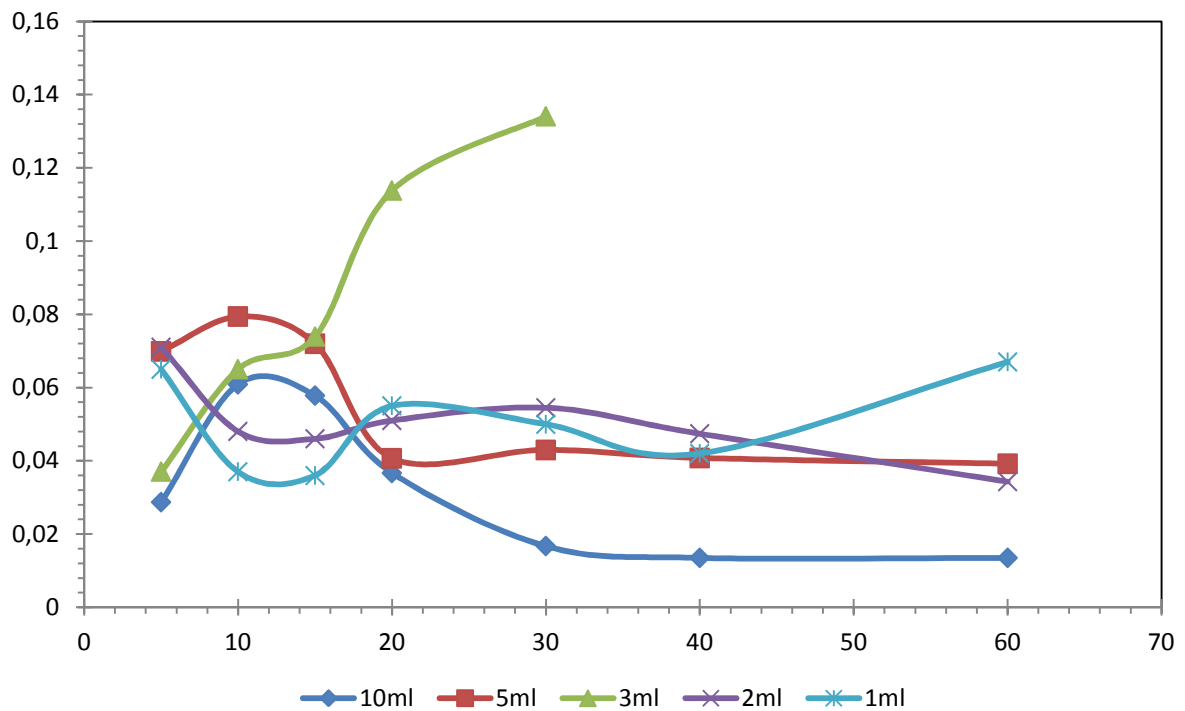
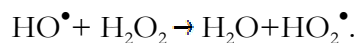


Figure I.4: Constante cinétique

En revanche, Le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ est assez faible dans la région de L'UV (18.6Lmol⁻¹Cm⁻¹). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une

augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en HO^\bullet est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il ya la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon :



Certain auteurs (Dea et AL 1999; Alanizy et AL 2000) ont montré que la concentration en peroxyde d'hydrogène était un facteur important dans ce type de procédé. Certes, l'augmentation de cette concentration est favorable à une augmentation du taux ou de la vitesse de destruction du polluant mais au-delà d'une certaine limite, le peroxyde d'hydrogène a un effet inhibitoire sur l'oxydation du polluant, le ration optimal polluant/ H_2O_2 varie suivant les polluant.

I.3.3 Modélisation de l'influence de la concentration initiale du Malathion :

Le système H_2O_2 /UV a été appliqué sur différentes concentrations. Les expériences ont été effectuées à pH= 7.5 et pour volume de H_2O_2 égale 3ml. Compte tenu de la faible vitesse de dégradation Malathion, les expériences ont été réalisées en utilisant toute la surface utile d'irradiation de la lampe.

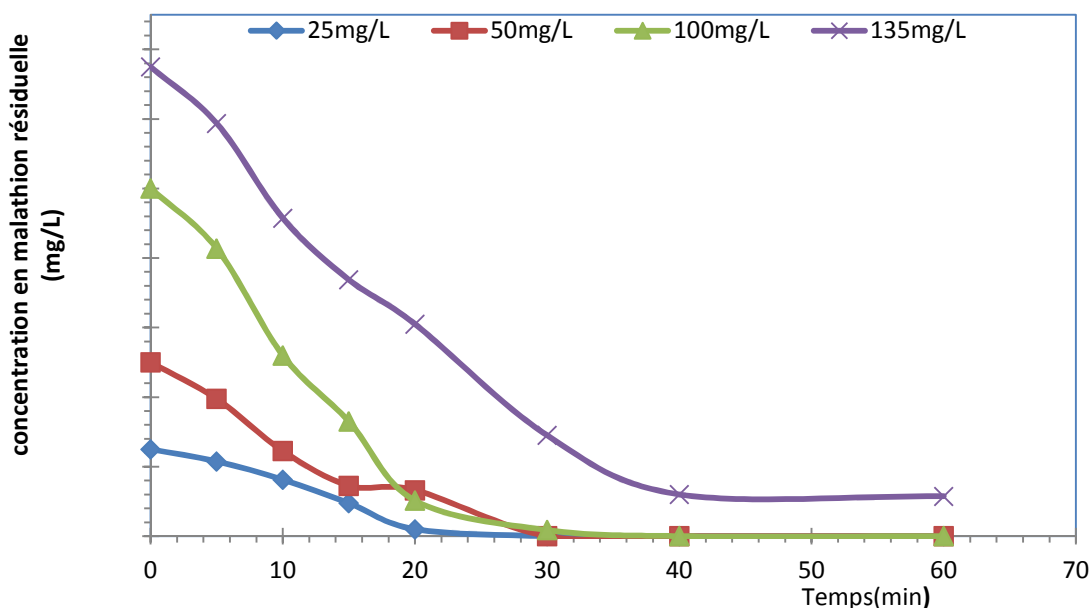


Figure I.5 : Modélisation de l'influence de la concentration du Malathion sur la dégradation du Malathion par le système UV/H₂O₂, V_{H₂O₂}= 3mL.

On remarque qu'à des concentrations supérieures à 100mg/L la dégradation du Malathion ralentie, cela pourrait signifier qu'il existe un rapport étroit entre le taux des radicaux hydroxyles générés par la réaction de la photolyse et la concentration instantanée du Malathion dans le milieu réactionnel.

En effet, les molécules de Malathion plus nombreuses entrent de plus en plus en compétition avec les molécules du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis des radicaux hydroxyles ainsi la constante de vitesse de réaction de dégradation du Malathion est ralentie. (Stefan et Boltan, 1998) suggèrent que les espèces intermédiaires créées au cours de la chaîne de réaction qui ont lieu dans ce type de traitement deviennent à leurs tours des pièges à radicaux hydroxyles.

Les résultats obtenus montrent que le Malathion se photodégrade selon une cinétique du premier ordre et d'une manière similaire pour les concentrations inférieures à 100 mg/L. On constate que pour ces concentrations la différence entre les constantes de dégradation obtenues n'est pas significative, ce qui nous pousse à conclure que pour des concentrations inférieures à 100 mg/L la concentration de Malathion n'a pas d'influence sur la photolyse directe de Malathion dans le domaine de concentration inférieure à 100 mg/L. Dès que l'on dépasse cette concentration on remarque que la dégradation du Malathion est ralentie.

Tableau I.2: Constantes de vitesse et temps de demi-vie de Malathion à différentes concentrations

Concentration (mg/l)	K (min ⁻¹)	T _{1/2} (min)
25	0.065	10.66
50	0.066	10.50
100	0.085	8.15
135	0.047	14.74

Ces résultats peuvent être expliqués comme suit :

- Le premier et le deuxième peut être dû à la dilution du milieu de la photolyse.
- Le troisième l'égalité entre la matière à dégrader et la quantité des radicaux HO[•].
- Le quatrième la matière à dégrader est supérieure à la quantité des radicaux HO[•].

Cela pourrait signifier qu'il existe un rapport étroit entre le taux des radicaux hydroxyles générés par la réaction de la photolyse et la concentration de Malathion dans le milieu réactionnel. En effet, les molécules de Malathion plus nombreuses entrent de plus en plus en compétition avec les molécules du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis des radicaux hydroxyles ainsi que la constante de vitesse de réaction de dégradation de Malathion est ralentie et le temps de demi-vie est augmentée.

I.3.4 Modélisation de l'influence du pH de la solution :

Les solutions de Malathion ($C_0=100$ mg/L). Ont été irradiées à des pH variant de 3 à 10. Les résultats reportés dans la figure mettent en évidence une photolyse plus rapide en milieu basique.

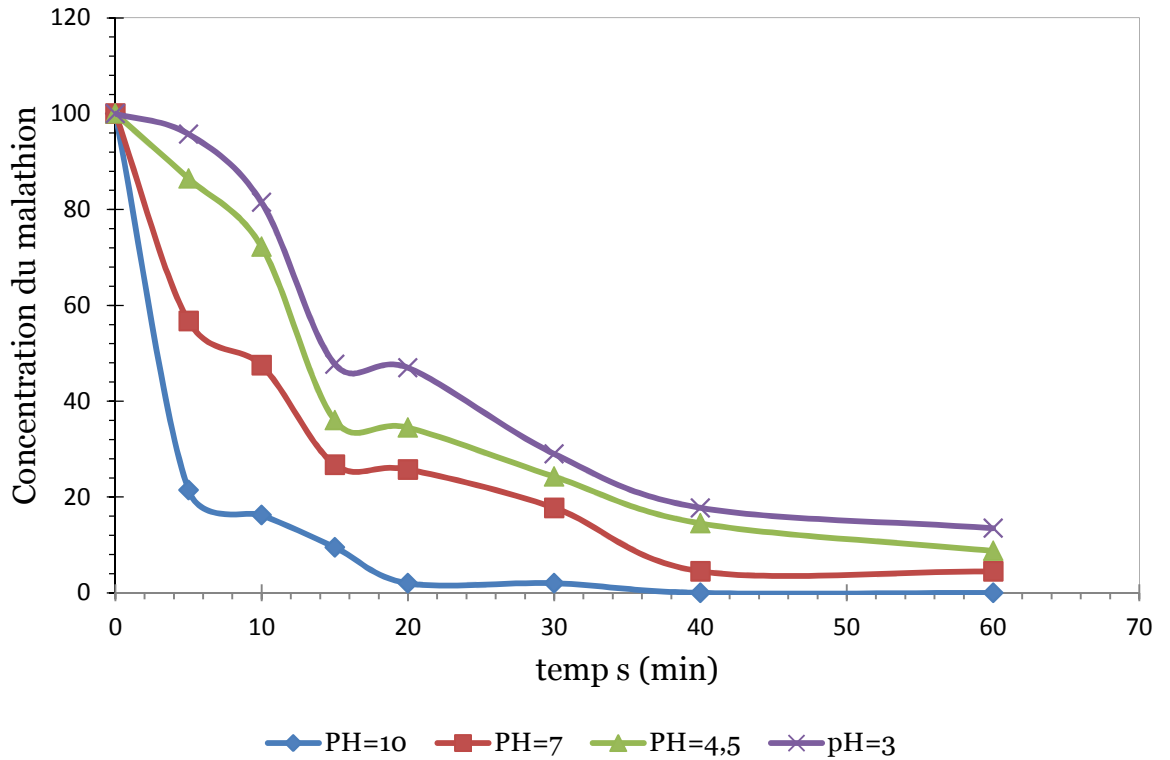


Figure I.6 : Modélisation de l'influence du pH initial de la solution du Malathion sur la réaction de dégradation avancée du Malathion par le système UV/H₂O₂ C= 100 mg/l V_{H₂O₂} = 3mL.

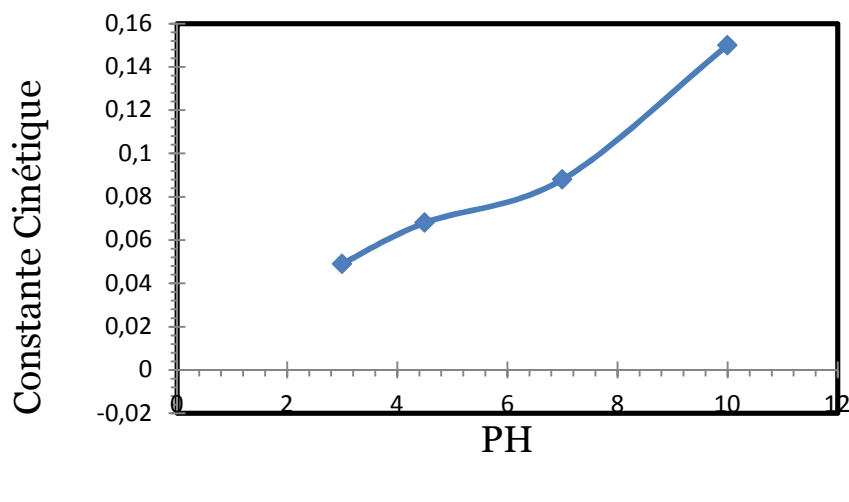


Figure I.7 : Evolution de la constante cinétique en fonction de pH

La figure I.7 montre l'évolution de la constante de vitesse de la photodégradation de Malathion en fonction du pH. D'après cette figure, les constantes de dégradation augmentent

avec le pH jusqu'à une valeur de pH de 10. Ceci pourrait être expliqué probablement par le fait que, les coefficients d'absorption molaires de la molécule sont légèrement plus haut à un pH plus élevé comparé au pH acide. Les valeurs des constantes K obtenues sont égales à 0.16 s^{-1} pour tout pH égale à pH 10 par contre en milieu basique, l'augmentation de la constante cinétique K figure I.7 indique une vitesse de décomposition optimale, mais Malathion est complètement détruit dans un intervalle de pH allant de 2 à 8. Ce comportement est général pour la plupart des polluants organophosphorés qui sont dégradés efficacement à pH 10 par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. D'après (Glaze, 1987).

La vitesse de cette réaction augmente quand le pH est de plus en plus basique ; en effet dans ces conditions l'anion peroxyde HO_2^- doit se former et ce dernier présente un coefficient d'absorption molaire bien supérieur à celui de H_2O_2 (240 contre $18.6 \text{ mol/L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 253.7 nm), La réaction suivante se produit :

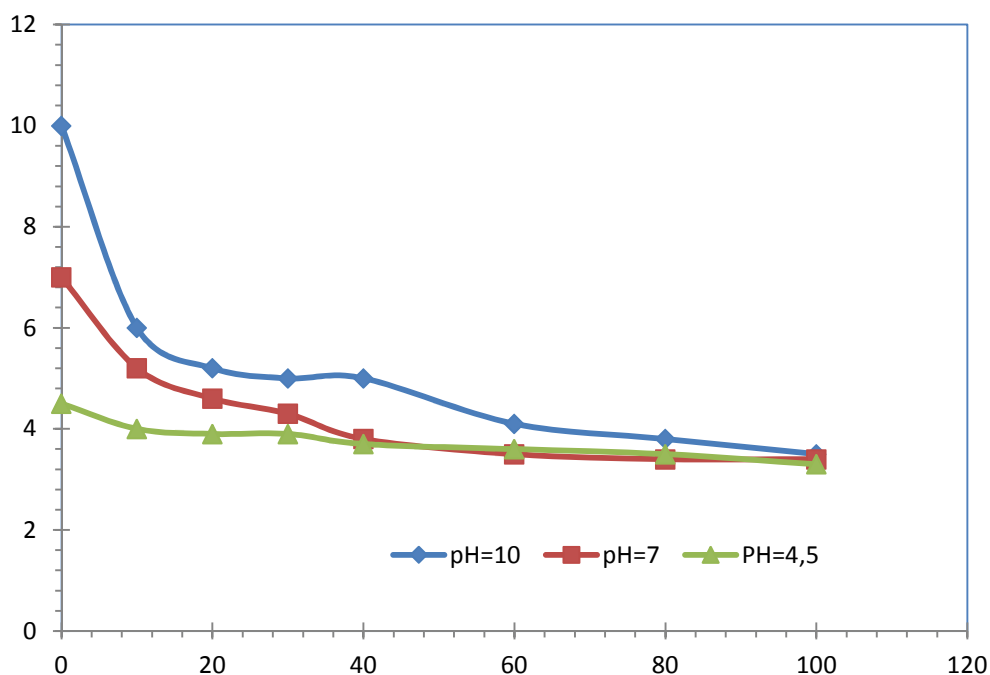
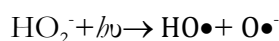


Figure I.8 : Evolution du pH de la solution

Cette figure I.8 illustre bien que le pH croît ou décroît selon le PH initial utilisé, ou nous remarquons la convergence des courbes à la fin du traitement de la photolyse.

Comme prévu, au cours du temps le pH augmente ou diminue au cours du traitement selon sa valeur initiale. Nous retrouvons la plus forte variation pour un pH initial de 10. Ainsi, dans tous les cas, le pH tend à converger vers une valeur finale de pH voisine de 3

CHAPITRE II

APPLICATION DE METHODE DES PLANS D'EXPERIENCE A LA MINERALISATION DU MALATHION

II.1 Application des méthodes des plans d'expériences :

Pour l'optimisation des conditions de minéralisation du Malathion par le procédé d'oxydation avancé photolyse, nous avons eu recours à la méthodologie de la recherche expérimentale. Compte tenu de la difficulté d'obtenir les conditions optimales, les plans d'expériences (**Goupy J; Goupy, 1996**) représentent une alternative intéressante car ils permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs, leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc. jusqu'à l'interaction générale entre k facteurs (**Goupy, 1996**). En effet, cet outil permet de modéliser les réponses d'un système à l'aide des polynômes empiriques d'ordre postulé à priori. Cette technique possède également l'avantage de structurer la campagne expérimentale, afin de minimiser le nombre d'essais à réaliser (**Sado, 1991**).

Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale, selon l'approche des plans d'expérience (**Goupy, 1999**). En effet, ces matrices sont des mailles d'un réseau de points distribués uniformément dans l'espace des variables codées (X_i). Ces matrices d'expériences permettent d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique polynômial du second degré, dont l'intérêt essentiel est de pouvoir prédire, en tout point du domaine expérimental, les valeurs de la réponse Y. Les prévisions ainsi calculées doivent être aussi proches que possible des valeurs qui seraient obtenues par expérimentation. En d'autres termes, c'est la qualité globale du modèle qui importe ici et non l'influence individuelle des facteurs. Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau II.1 suivant.

II.2 Définition des objectifs et des Réponses :

Dans la recherche des conditions optimales de la minéralisation, la réponse expérimentale considérée est le taux d'abattement des solutions traitées est d'estimer l'effet des facteurs identifiés comme potentiellement influent et d'identifier ceux ayant une influence statistiquement significative sur la réponse observées. Les interactions seront également observées afin de compléter l'estimation des effets moyens des facteurs.

- U1 : concentration du Malathion.
- U2 : volume de H_2O_2 ajouté.
- U3 : pH de la solution.

II.3 Domaine expérimental choisi :

Le domaine expérimental est constitué de l'ensemble des combinaisons de facteurs qu'il est possible de réaliser (Goupy, 1999). Dans notre cas, nous étudions trois facteurs pourvus de deux niveaux. Le tableau II.1 suivant résume les différents niveaux des facteurs.

Tableau II.1 : Domaine expérimental pour la minéralisation du Malathion

Variables Codées (X_i)	Facteurs (U_i)	unité	Domaine expérimental	
			Niveau <i>Inférieur</i>	Niveau <i>supérieur</i>
X_1	U_1 : concentration	mg/L	10	100
X_2	U_2 : volume de H_2O_2	L	1	5
X_3	U_3 : PH		3	10

Pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées dans un plan factoriel 2^k (avec interaction pour trois variables), nous utilisons le modèle mathématique suivant :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad \text{Equation II.1}$$

Avec:

Y : réponse expérimentale ;

X_i : variables codées (-1 ou +1) ;

a_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y ;

a_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y .

La réponse étudiée dans notre étude est le taux d'abattement de la réaction d'oxydation de Malathion par les radicaux hydroxyles.

En présence de trois facteurs, le nombre d'essais à réaliser est égale à $2^3=8$ l'application d'un modèle avec interaction donne 8 paramètres à déterminer. Donc nous sommes en présence d'un plans saturé, ce qui nécessite la réalisation des essais supplémentaires au centre du domaine qui permettre de faire les analyses statistiques. La matrice d'expériences et plan d'expérience est donc celle fournie dans ce tableau II.2.

Tableau II.2 : matrice d'expériences et plan d'expérience

Expérience N°	Matrice d'expérience			Plan d'expérience			Y
	X1	X2	X3	U1	U2	U3	
1	-1	-1	-1	10	1	3	70
2	1	-1	-1	100	1	3	60
3	-1	1	-1	10	5	3	60
4	1	1	-1	100	5	3	35
5	-1	-1	1	10	1	10	66
6	1	-1	1	100	1	10	84
7	-1	1	1	10	5	10	80
8	1	1	1	100	5	10	60
9	0	0	0	55	3	6.5	65
10	0	0	0	55	3	6.5	63
11	0	0	0	55	3	6.5	64.39

II.4 Modèle sans interaction :

Dans une première démarche, on suppose que notre modèle postulé est un modèle d'ordre 1 sans interaction si l'analyse statistique confirme notre choix, donc le modèle choisi décrit bien le phénomène étudié si non on passe à un autre modèle avec interaction.

La forme générale du polynôme est la suivante :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3$$

Equation II.2

Les coefficients du modèle sont obtenus par l'application de la forme de régression sur le logiciel JMP.

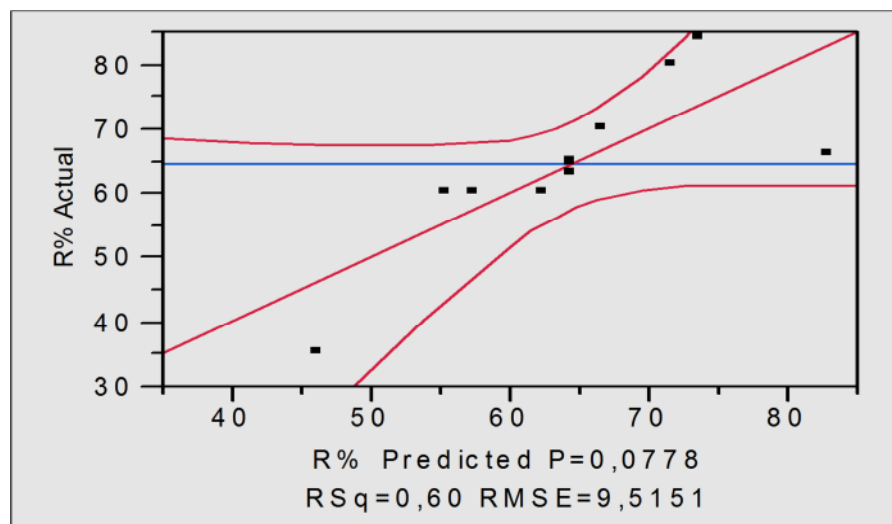


Figure II.1 : Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abattement sans interaction

Nous remarquons une distribution non cohérente des points des valeurs observées (estimées) par l'expérience et les valeurs prévues sont trop éloignées ; avec un coefficient de corrélation R^2 qui est faible de l'ordre de 0,60. Le R^2 ajusté est négatif (-0,43) donc le R^2 et le R^2 ajusté sont loin de l'unité.

Le coefficient de Fisher observé est de 3,506 (Rapport F); alors que la valeur critique est de 4.35. Voir table de Fisher donc $F_{\text{obs}} < F_{\text{crit}}$, donc l'hypothèse H_0 est acceptée

D'après les résultats obtenus précédemment, on déduit que le plan factoriel sans interaction n'est pas valable pour modéliser la dégradation du Malathion. Ce résultats montre l'inadéquation du modèle proposé On procède donc à d'autres modèle pour étudier ces paramètres.

II.5 Modèle avec interaction :

II.5.1 Analyse globale des résultats d'essais :

Les résultats d'essais sont présentés dans le tableau ci_ dessous L'analyse de ces résultats va permettre de calculer les coefficients des modèles recherchés et surtout d'identifier les facteurs ne présentant pas d'influence significative sur la réponse mesurées et qui, par conséquent, pourront être supprimés de notre étude.

II.5.2 Analyse mathématique des résultats d'essais :

La méthode des moindres carrés permet d'obtenir les coefficients des modèles fournis dans le tableau ci-dessus. Les effets individuels, quadratiques et interactions des différents facteurs ont été estimés Tableau II.3. Un coefficient avec un signe (+) signifie que le facteur a un effet synergétique. Par contre, un signe (-) met en évidence un effet antagoniste du facteur.

Tableau II.3 : coefficient des modèles de taux d'abattement

coefficient	Les effets	valeur	Ecart-type	Statistique t
constante		64,318182	0,261775	245,70
X_1	linéaire	-4,625	0,306958	-15,07
X_2	linéaire	-5,625	0,306958	-18,32
X_3	linéaire	8,125	0,306958	26,47
$X_1 * X_2$	Quadratique	-6,625	0,306958	-21,58
$X_1 * X_3$	Quadratique	4,125	0,306958	13,44
$X_2 * X_3$	Quadratique	3,125	0,306958	10,18
$X_1 * X_2 * X_3$	Croisées	-2,875	0,306958	-9,37

*La constante du modèle représente la valeur moyenne des résultats mesurés. On remarque l'importance du poids du potentiel en Hydrogène dans ce domaine expérimentale son effet est positif.

*Le volume en H_2O_2 est le deuxième facteur le plus important sur le taux d'élimination son effet est négatif.

*La concentration de Malathion présente un effet négatif sur la durée de traitement. Ceci paraît évident car plus on augmente la concentration en polluant, plus le rendement de photodégradation décroît en raison de la quantité de produit à traiter.

* Le poids de certains termes des modèles est un peu faible, par exemple le poids des termes liés à l'interaction entre trois facteurs. Pour statuer quant au caractère significatif des termes dans ce modèle, une analyse statistique est nécessaire.

II.5.3 Analyse statistique du modèle :

L'analyse statistique des résultats comprend, les coefficients du modèle, les valeurs de l'erreur standard, la t-value et celle de la p-value de ($\text{Prob} > |t|$) de chaque facteur et interaction sont représentés dans le tableau suivant

- Test de student :

Rappelons qu'un facteur est significatif à 5% lorsque sa valeur de student observée expérimentalement (t_{obs}) est supérieure ou égale à la valeur de student (t_c) à un niveau de confiance égale à 95%.

Pour un niveau de signification α égale à 5% :

$$t_{\text{critique}} = t(\alpha/2, N-p) \Rightarrow t_{\text{critique}} = 2.353.$$

N : nombre des essais réalisés.

P : nombre de coefficients du modèle

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau II.4 :

Tableau II.4 : D'analyse des coefficients de modèle

coefficient	Statistique t	T crit 2.353
constante	245,70	Significatif
C	-15,07	Significatif
V	-18,32	Significatif
pH	26,47	Significatif
C*v	-21,58	Significatif
C*pH	13,44	Significatif
v*pH	10,18	Significatif
C*v*pH	-9,37	Significatif

II.5.4 Analyse de la variance :

L'analyse de la variance est sans doute la plus répandant des méthodes d'analyse statistique utilisées. Le but de cette analyse est d'identifier les facteurs et interactions ayant une influence statistiquement significative sur les réponses observées afin d'éliminer les autres.

En mathématique statistique, on utilise le critère de Fichier pour vérifier l'adéquation du modèle qui consiste principalement à comparer deux dispersions d'adéquation résiduelle, et dispersion expérimentale.

Tableau II.5 : D'analyse de Régression

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F _{obs}	F _{crit}
Liaison	1583.8750	7	226.268	300.1744	8.89
Résidus	2.2614	3	0.754		
Total	1586.1364	10			

F_{critique} lu sur la table de fisher-snedecor avec (p-1) et (n-p) degrés de liberté et un seuil de confiance =95% est de 2.353.

On remarque que $F_{\text{obs}} \gg F$ théorique, on accepte l'hypothèse H «le carré moyen du à la régression est significativement plus grand que le carré moyen du aux résidus » La régression est globalement significative (Tinsson, 2010).

On constate que la valeur de la probabilité F_c est très inférieure à1%, on peut donc dire que le modèle permet de décrire correctement la variation des résultats d'essais pour la réponse. La régression est donc significative à un niveau de confiance d'environ 99.99%.

Les différences observées sur les variables influentes aux différents points de fonctionnement laissent présumer la présence d'interactions entre les paramètres.

D'après les résultats obtenus par logiciel JMP (**Goupy, 1996**), l'équation du modèle faisant intervenir le poids des facteurs et des interactions influentes s'écrit donc :

$$R\% = 64,32 - 4,625 * X_1 - 5,625 * X_2 + 8,125 * X_3 - 6,625 * X_1 * X_2 + 4,125 * X_1 * X_3 + 3,125 * X_2 * X_3 - 2,875 * X_1 * X_2 * X_3.$$

Equation II.3

On retrouve dans ce modèle les éléments jugés influents sur les variations de la réponse ainsi que leur coefficient associé.

La valeur mesurée au centre du Domain d'étude est (65), (63), (64,59) elle est très proche de la valeur calculée avec le modèle 64.32 on peut donc admettre que le modèle de la dégradation est valide.

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que $R^2_{\text{ajusté}}$ étant égale à 99.99% et 99.99%, respectivement, la valeur de R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ sont très proches de 100% nous pouvons déduire que le modèle mathématique est donc satisfaisant et peut être accepté.

Ces valeurs proches de 1 témoignent de la bonne qualité de nos modèles. Une analyse graphique des résultats et plus précisément un graphe d'adéquation permettra d'observer cette qualité.

II.6 ANALYSE GRAPHIQUE DU MODELE :

II.6.1 Graphe d'adéquation du modèle

Il est possible d'observer la qualité descriptive grâce à un graphique d'adéquation du modèle comme le montre la figure II.2 Le tracé de la première bissectrice favorise la visualisation, elle représente le cas où le modèle décrit exactement la réalité.

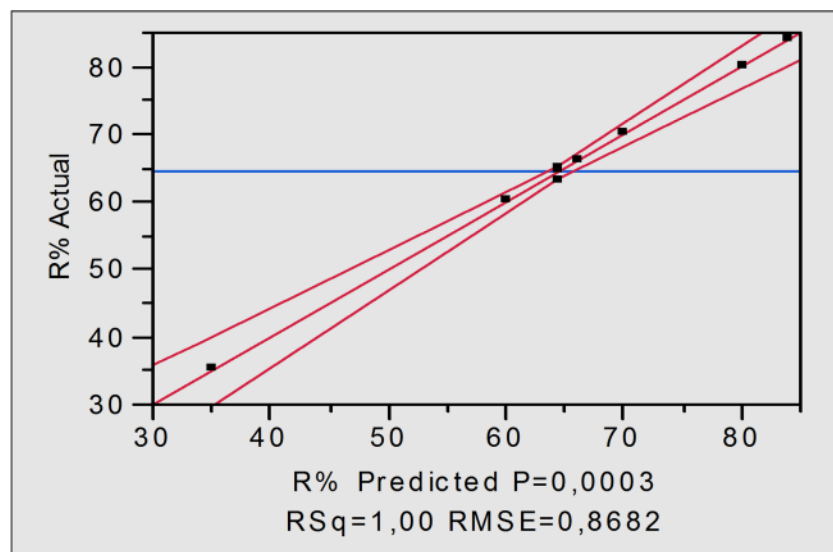


Figure II.2 : Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abatement avec interaction

II.6.2 Graphe des résidus

Si l'interprétation a été bien faite, le modèle doit bien représenter les réponses mesurées (R^2 proche de 1) et la racine carrée du carré moyen des résidus doit être du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale. On peut encore s'assurer qu'il ne reste pas un peu d'information structurée dans les résultats en examinant le graphique des résidus. Il est donc important de regarder comment les résidus se répartissent en fonction de différents critères. S'ils semblent répartis au hasard, il ne reste probablement plus rien à extraire des données Figure II.3.

Tableau II.6 : Des Résidus

Exp	Y mesuré	Ycalculé	Résidus (ϵ)
1	70	69,11	0,88
2	60	59,86	0,14
3	60	59,86	0,14
4	35	34,11	0,88
5	66	65,86	0,14
6	84	83,11	0,89
7	80	79,11	0,89
8	60	79,86	0,14
9	65	66,36	-1,36
10	63	66,36	-1,36
11	64,5	66,36	-1,36
12	70	69,11	0,89
13	60	59,86	0,14
14	60	59,86	0,14
15	35	34,11	0,89

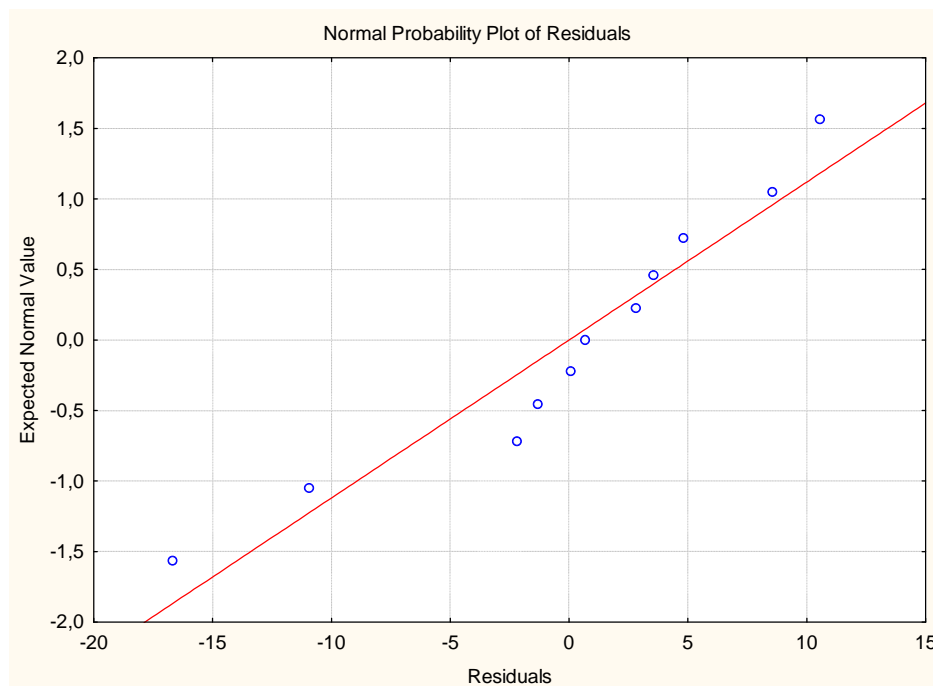


Figure II.3 : Graphe d'analyse des résidus

Le nuage de point est aligné sur la droite d'équation $y = x$, le modèle est assez descriptif

II.6.3 Diagramme des coefficients :

Les effets des différents facteurs ainsi que leurs interactions sont représentés dans la figure II.4

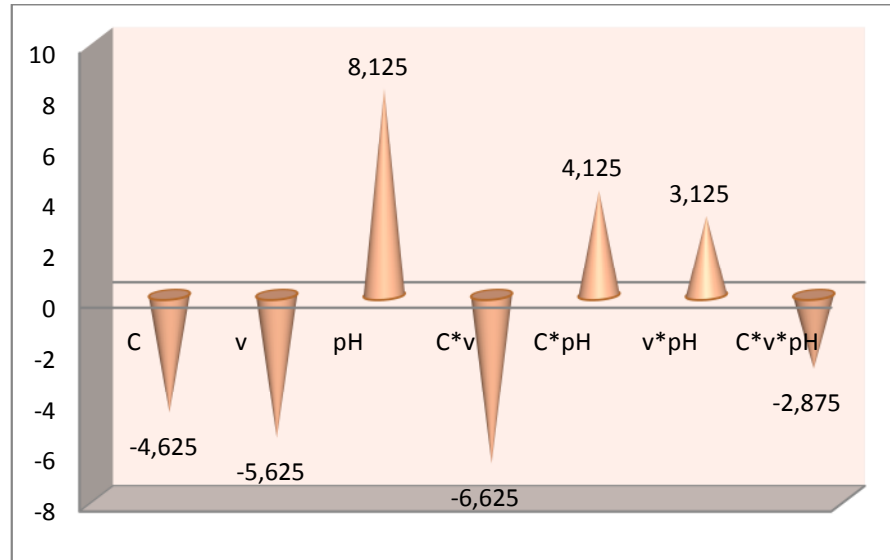


Figure II.4 : Analyse graphique des effets : concentration, volume en H₂O₂ et pH sur la minéralisation

L'analyse graphique de cette figure montre que :

- le potentiel en Hydrogène (pH) est très influent sur taux d'abattement son effet positif. Une augmentation de pH se traduit par une augmentation de taux d'abattement.
- Le volume de H₂O₂ est le troisième facteur le plus important sur la vitesse de disparition du Malathion. Son effet est négatif. Ainsi, l'augmentation de volume de H₂O₂ ralentit la vitesse de la réaction d'oxydation.
- Il existe une forte interaction entre la concentration et le volume en H₂O₂ (6.625) de moins la concentration et potentiel en hydrogène (pH), et le volume H₂O₂ et potentiel en hydrogène.
- Une faible interaction entre les trois paramètres (C, V, pH) son effet est négatif est de -2,8

Nous constatons que le volume et potentiel en hydrogène sont les facteurs qui ont plus d'influence sur l'oxydation électrochimique du Malathion dans le domaine expérimental choisi. Pour mieux interpréter ces résultats, nous avons eu recours à l'analyse de Pareto (Haaland, 1934) qui permet de calculer le pourcentage d'effet de chaque facteur sur la réponse étudiée, selon la relation suivante :

$$P_i = \frac{b_i}{\sum b_i^2}$$

Equation II.4

Les résultats obtenus sont représentés par la figure II.5

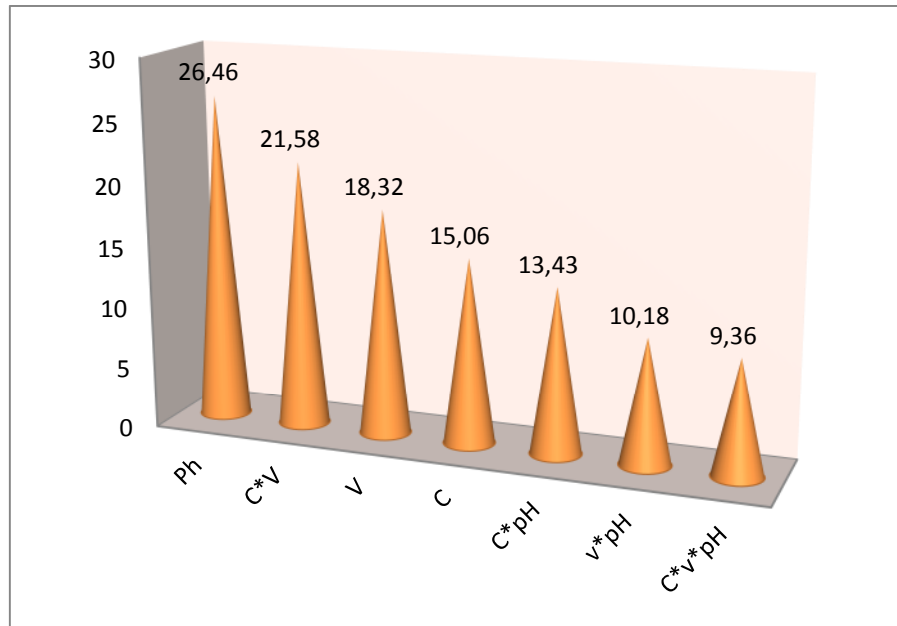
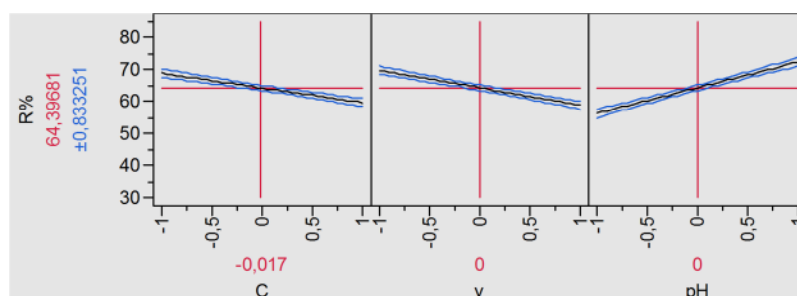


Figure II.5 : Analyse graphique de Pareto

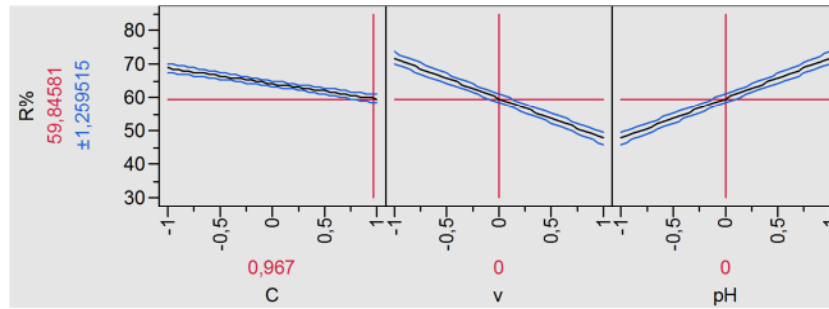
L'analyse graphique de cette figure montre que le pH et le volume en H_2O_2 (C, V) est les facteurs les plus déterminants sur le taux d'abattement de Malathion, leur effet est supérieur à 40 % sur la réponse étudiée. En outre, l'interaction entre ces deux facteurs (pH, t) est la moins importante.

II.6.4 Tracé graphe des effets :

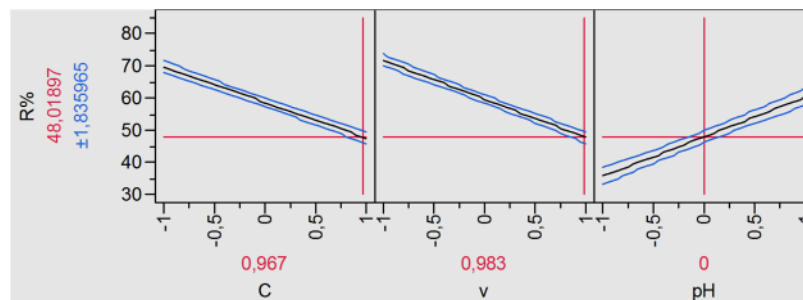
L'effet des facteurs est représenté graphiquement par la figure suivante. Pour interpréter les résultats suggérés par ce type de graphique, il suffit de comparer entre elles les pentes de chacun des segments des droites dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés aux niveaux -1 et +1. Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grande plus le poids du facteur est important. Le potentiel en Hydrogène a une pente la plus importante donc une influence la plus importante sur la réponse.



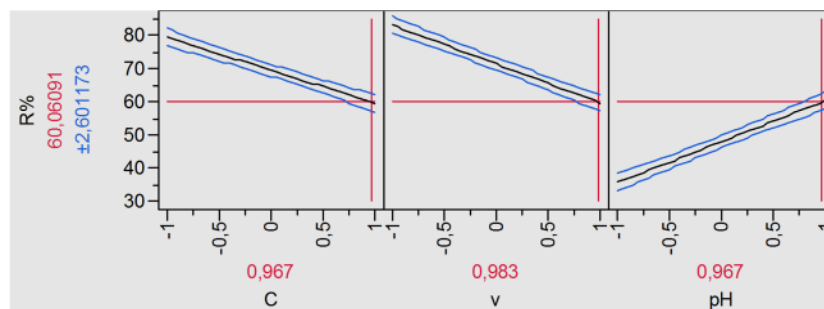
*La concentration et le volume en H₂O₂ présente un effet négatif sur la réponse par contre le pH son effet est positif et en plus le plus important.



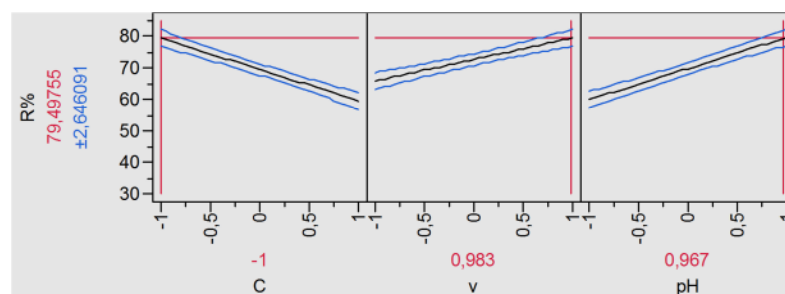
*Le facteur 1 est réglé au niveau haut.



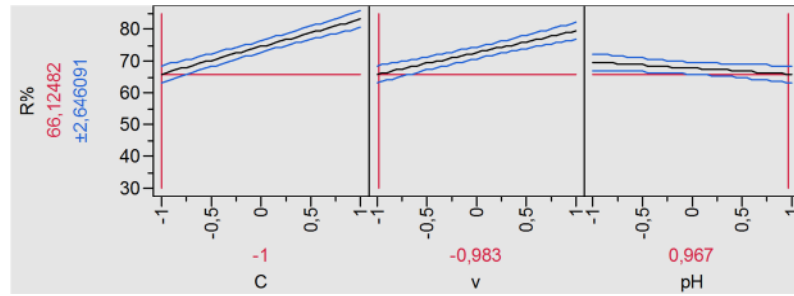
*Le facteur 2 est réglé au niveau haut.



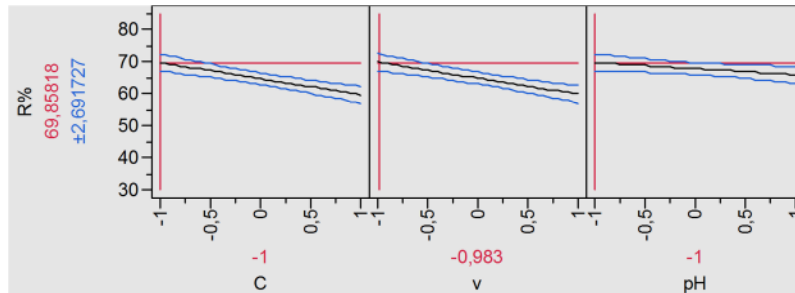
* Le facteur 3 est réglé au niveau haut



** Le facteur 1 est réglé au niveau bas



** Le facteur 2 est réglé au niveau bas



* Le facteur 3 est réglé au niveau bas

Figure II.6. Valeur de la réponse en divers points du domaine d'étude.

On remarque que le potentiel on Hydrogène est l'effet le plus important sur la réponse car son augmentation entraîne l'augmentation de la réponse. Et lorsque les trois facteurs sont au niveau bas la réponse augmente.

On note bien l'effet antagoniste de la concentration initiale en polluant (X_1) et du volume en H_2O_2 (X_2). Le potentiel en hydrogène a un effet positif dans l'intervalle étudié.

II.6.5 Tracé des interactions :

Dans un système complexe, les paramètres sont souvent couplés. La connaissance des effets de chaque paramètre sur la réponse n'est pas possible car lorsqu'on change le niveau d'un facteur, on modifie les effets de tous les autres facteurs. Une interprétation basée uniquement sur les effets principaux des facteurs serait source d'erreurs. Il faut donc une information sur l'influence de la variation de chacun des facteurs sur l'effet des autres facteurs. Cette notion, appelée interaction, est représentée graphiquement par la figure II.7

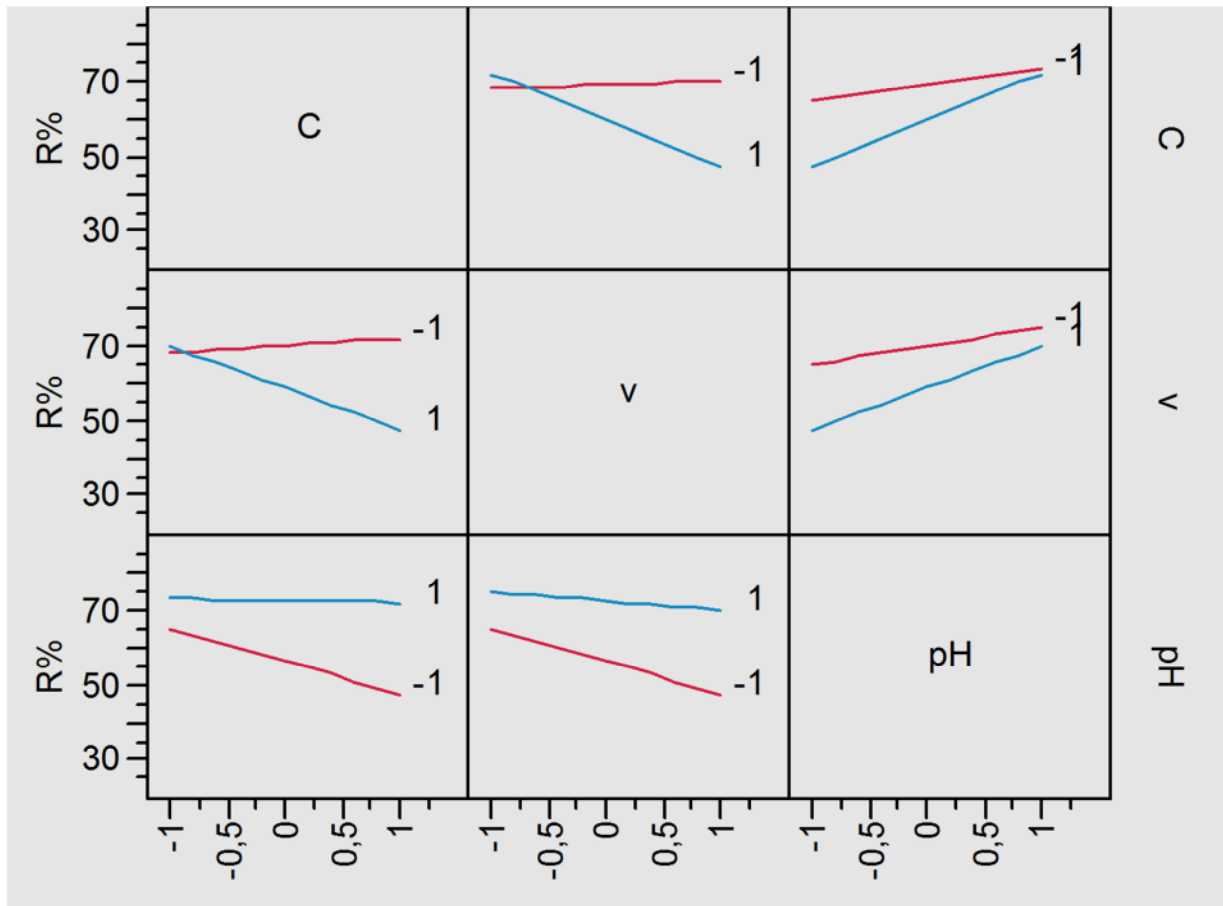


Figure II.7 : Graphe des interactions

A l'observation des graphes on note qu'il y a une forte interaction entre la concentration et le volume en H_2O_2 . De moins que l'interaction entre le pH et la concentration et le pH et le volume.

II.6.6 Courbe d'Isoréponse:

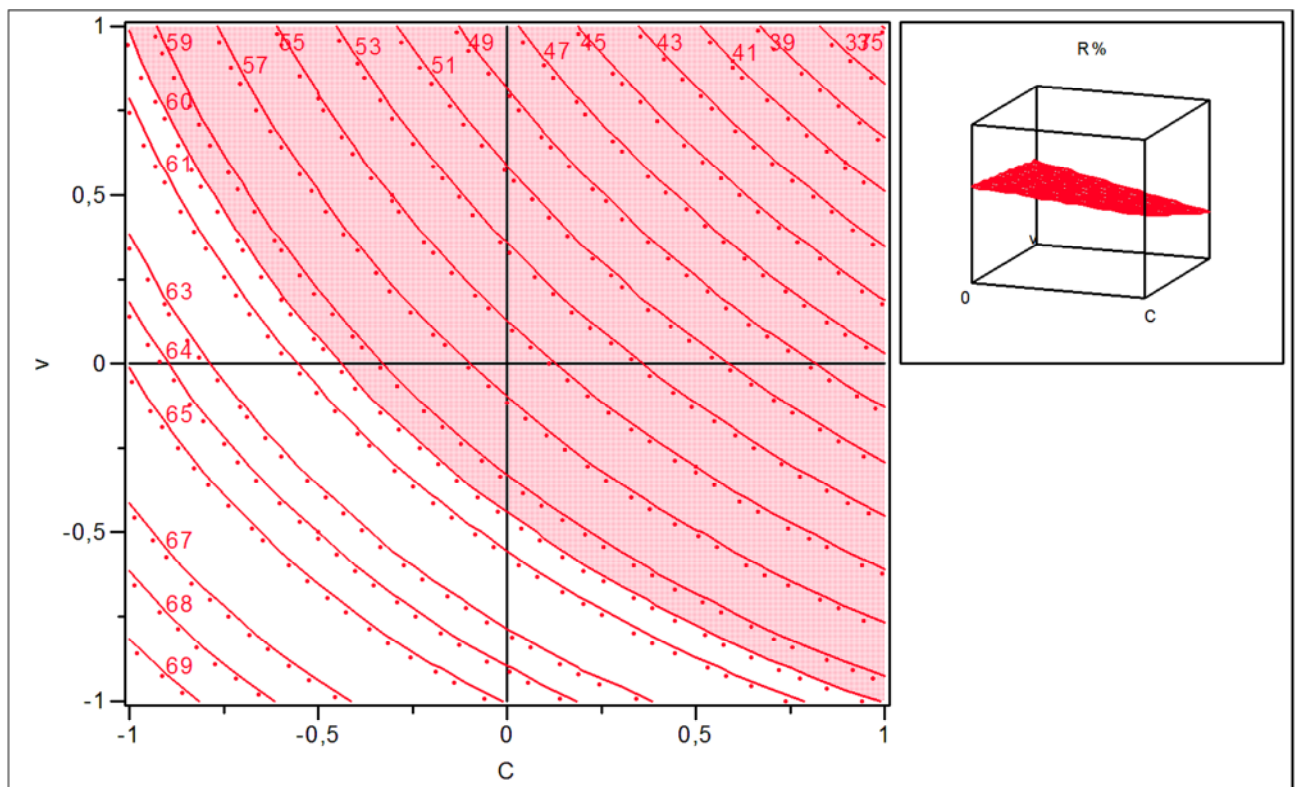
Comme le facteur 3 est le facteur le plus influant sur la réponse donc nous jouons sur ce facteur, on suppose que notre objectif est d'atteindre 60 à 84 d'abattement.

$$X_1 = 0$$

$$X_2 = 0$$

$$X_3 = -1$$

Horiz Vert Factor		Current X		Response		Contour	Current Y	Lo Limit	Hi Limit
<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/> C	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	72	56,193182	60	84
<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/> v	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>				
<input type="radio"/>	<input type="radio"/> pH	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>				

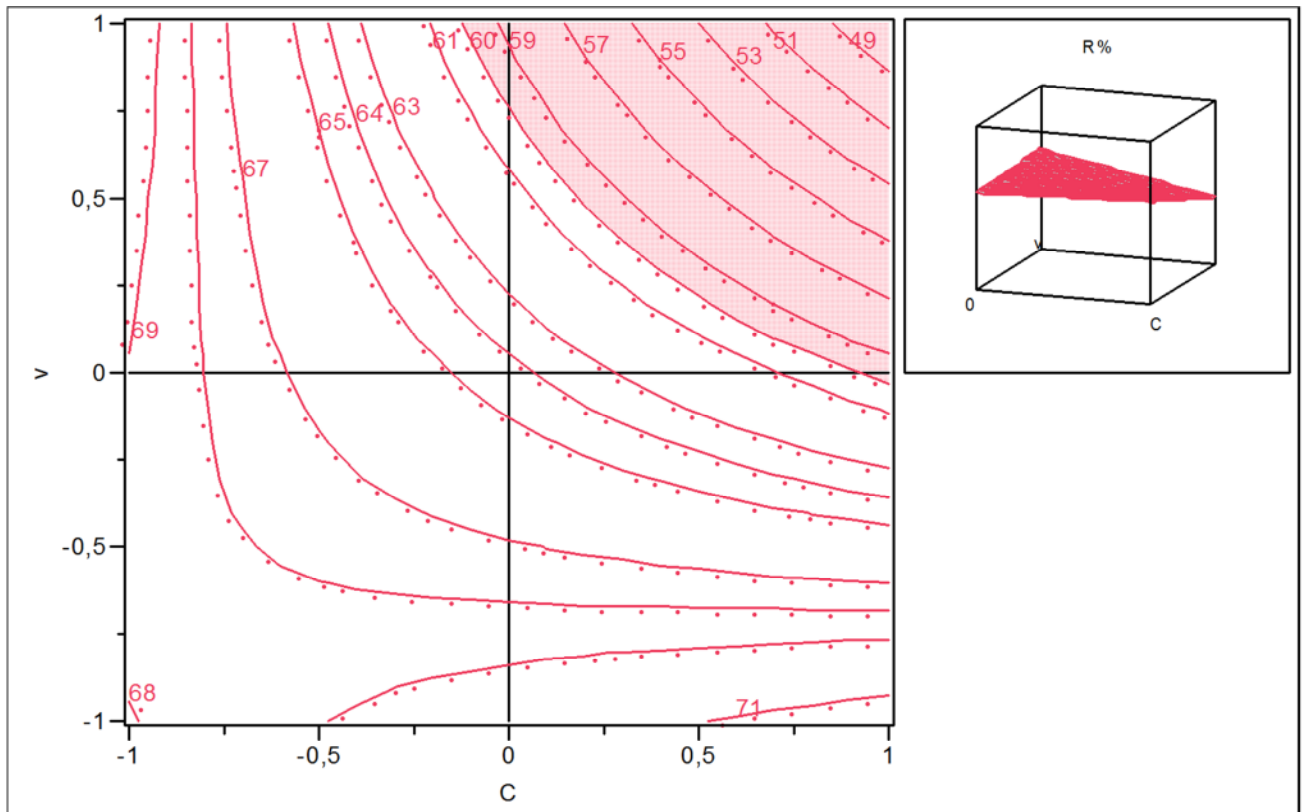


Lorsque le facteur 3 est au niveau bas (-1) il reste une toute petite portion du domaine d'étude pour laquelle les objectifs sont respectés. Faisons varier le niveau du facteur 3 en jouant sur la glissière de la troisième ligne. Lorsque le niveau du facteur 3 est à 0, on obtient la zone suivante.

Contour Profiler

$X_1=0 ; X_2=0 ; X_3=0 ;$

Horiz Vert Factor		Current X	
<input checked="" type="radio"/> C	<input type="radio"/> v	<input type="text"/>	<input type="text" value="0"/>
<input type="radio"/> C	<input checked="" type="radio"/> v	<input type="text"/>	<input type="text" value="0"/>
<input type="radio"/> pH	<input type="radio"/> pH	<input type="text"/>	<input type="text" value="0"/>
Response		Contour	Current Y
— R%		<input type="text" value="72"/>	64,318182
<input type="text"/>		Lo Limit	Hi Limit
<input type="text"/>		60	84



Continuons à faire varier le niveau du facteur 3 en jouant sur la glissière de la troisième ligne, Lorsque le niveau du facteur 3 atteint 1, on obtient cette figure II.8

Contour Profiler

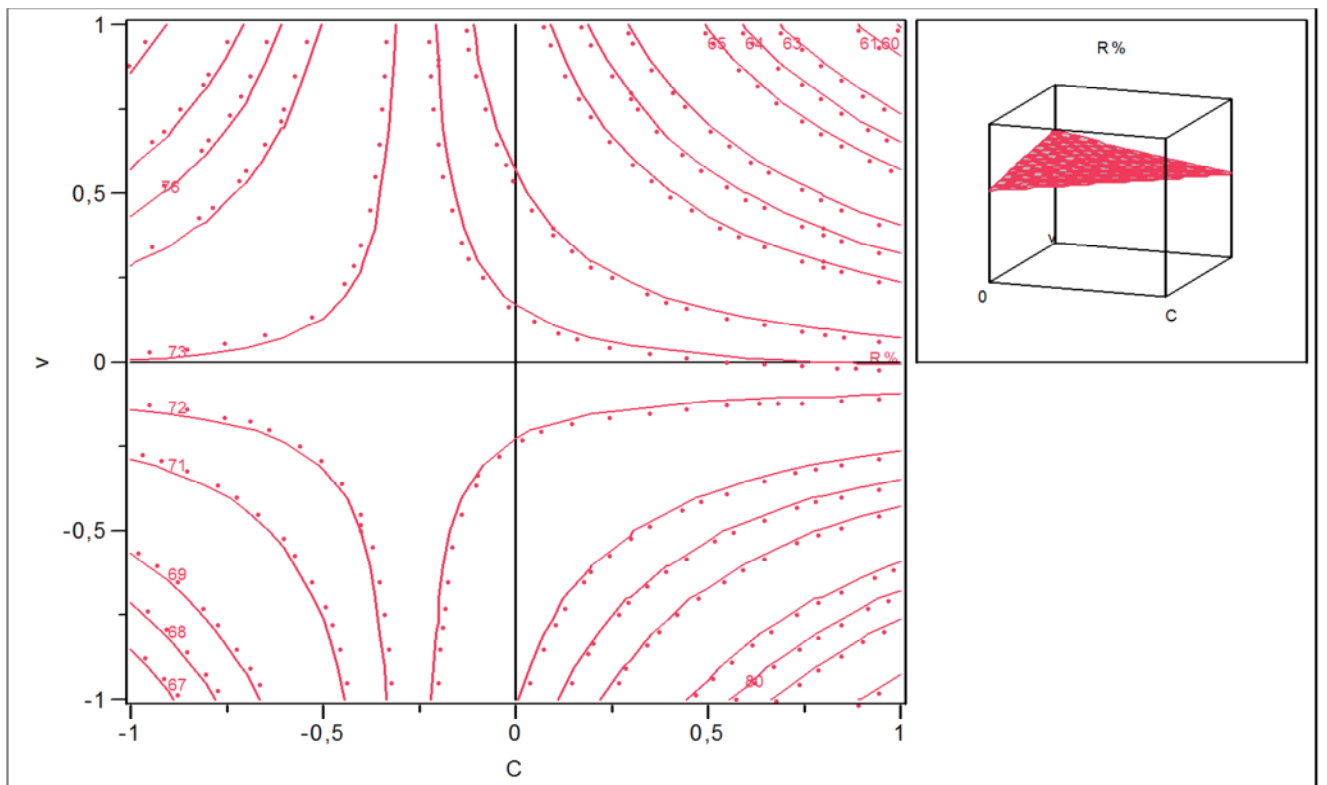
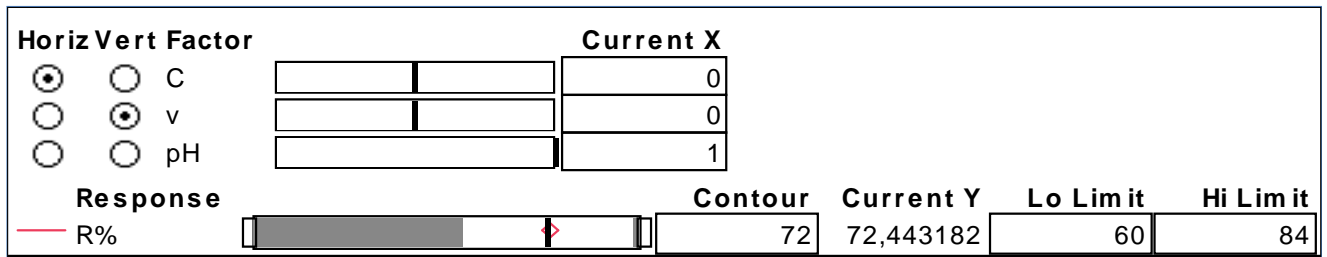
 $X_1=1$; $X_2=1$; $X_3=1$;


Figure II.8 : Figure d'isoréponse à différents niveaux des facteurs 1, 2 et 3

En examinant les trois figures, on constate que la zone interdite (zone hachurée) augmente avec pH acide (lorsque Le facteur 3 est réglé au niveau bas) car la zone non hachurée augmente avec l'augmentation du pH lorsque le pH passe de niveau bas au niveau haut (lorsque le pH passe du pH acide au pH base).

Si en joue sur le facteur 2 ou bien 1 (volume de H_2O_2 ou bien la concentration) On constate que c'est le contraire car ils sont un effet négatifs sur la réponse.

II.7 Résultats du plan factoriel complet à trois facteurs :

Dans cette étude nous avons pris en considération 3 facteurs, dans la construction d'un plan factoriel complet. Ceci nous a permis d'identifier les facteurs influents et surtout est de savoir les facteurs ne présentant un effet négligeable sur les réponses observées. La prise en compte des interactions au sein des modèles a permis d'éviter le phénomène d'alaise (les facteurs vont être confondus) (goupy ,1999). Ce phénomène fausse le jugement apporté par l'analyse statistique sur le caractère significatif ou non d'un facteur et peut amener à supprimer un facteur influent sur les variations de la réponse.

Ce type d'étude est une étape quasi obligatoire dans la modélisation d'une réponse par l'utilisation des plans d'expériences. En effet, les plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponse étant très gourmand en essais, et le nombre d'essais étant étroitement liés au nombre de facteurs de l'étude, il est nécessaire de les aborder en ne prenant en considération que les facteurs dont l'influence sur la réponse a été préalablement vérifiée.

Afin de valider la liste des facteurs influents présents dans la mise en place du plan d'expérience et de faire une modélisation une autre étude a été démarrée est cette fois-ci par l'utilisation des plans d'expérience pour surfaces de réponse en gardant le même domaine d'étude.

CHAPITRE III

MODELISATION PAR PLAN D'EXPERIENCE POUR SURFACE DE REPONSE LA MINERALISATION DU MALATHION

III. Modélisation par plans d'expérience pour surface de réponse la minéralisation du Malathion :

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de trois paramètres à savoir :

La concentration de la solution (U1), le volume en H₂O₂ (U2) et le potentiel en Hydrogène (U3) sur le taux d'abattement du Malathion au cours de la photolyse par le procédé d'oxydation avancée (H₂O₂+UV). Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale, selon l'approche des plans **d'expérience pour surfaces de réponse**. Les plans d'expériences sont destinés à l'estimation des effets des facteurs (**DEMIM et al, 2013 ; DEMIM et al, 2013 ; Boudjema et al, 2015 ; DEMIM et al, 2014**). Mais le problème ne consiste pas uniquement à déterminer puis à comparer les effets des facteurs mais le problème il est de trouver une méthodologie qui permette de faire une analyse globale qui servira pour la pratique.

Cette modélisation de taux d'abattelements en fonction des facteurs identifiés au cours l'étude avant vont maintenant vous être présentées. Nous allons pour cela reprendre les différentes étapes de la méthode des plans d'expériences pour l'étude de surface de réponse.

III.1 Définition des objectifs et des réponses :

Comme nous l'avons précisé au cours de l'étude avant, nous cherchons à travers cette étude à améliorer le pourcentage d'abattement du Malathion. Pour cela, l'objectif visé est la mise en place de modèles polynomiaux traduisant le pourcentage d'élimination.

III.2 Définition des facteurs

- U₁ : concentration du Malathion.
- U₂ : volume de H₂O₂ ajouté.
- U₃ : pH de la solution.

III.3 Domaine expérimental choisi :

Le domaine expérimental est constitué de l'ensemble des combinaisons de facteurs qu'il est possible de réaliser.

Tableau III.1 : Domaine expérimental pour la minéralisation du Malathion

Variables Codées (X _i)	Facteurs (U _i)	unité	Domaine expérimental	
			Niveau Inférieur	Niveau supérieur
X ₁	U ₁ : concentration	mg/L	100	10
X ₂	U ₂ : volume de H ₂ O ₂	L	1	5
X ₃	U ₃ : pH		3	12

Pour traduire la variation de la réponse expérimentale étudiée, dans le domaine expérimental choisi, nous utilisons le modèle mathématique suivant :

$$R\% = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

Equation II.5

Avec :

$R\%$: la réponse expérimentale ;

b_i : Estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse $R\%$;

b_{ii} : Estimation de l'effet du second ordre du facteur i pour la réponse $R\%$;

b_{ij} : Estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse $R\%$.

Le calcul des coefficients du modèle se fait par la méthode des moindres carrés.

III.4 Définition du modèle empirique :

Tableau III.2 : matrice d'expériences et plan d'expérience

Expérience N°	PATTER N	Matrice d'expérience			Plan d'expérience			R%
		X1	X2	X3	U1	U2	U3	
1	0--	0	-1	-1	55.55	1	3	63
2	-0-	-1	0	-1	10	3	3	80
3	+0-	1	0	-1	100	3	3	60
4	0+-	0	1	-1	55.55	5	3	35
5	--0	-1	-1	0	10	1	6.5	65
6	+--0	1	-1	0	100	1	6.5	55
7	-+0	-1	1	0	10	5	6.5	45
8	+++0	1	1	0	100	5	6.5	42
9	0-+	0	-1	1	55.55	1	10	85
10	-0+	-1	0	1	10	3	10	99
11	+0+	1	0	1	100	3	10	98
12	0++	0	1	1	55.55	5	10	74
13	000	0	0	0	55.55	3	6.5	84.7
14	000	0	0	0	55.55	3	6.5	84.5
15	000	0	0	0	55.55	3	6.5	84.5

Avec $R\%$ représente le taux d'abattement, qui défini par la relation :

$$R\% = \frac{c_0 - c}{c_0} * 100 \quad \text{Equation II.6}$$

III.5 Analyse globale des résultats d'essais

Chacun des essais a été réalisé 3 fois. Les valeurs relevées lors des mesures étant des valeurs particulières de variables aléatoires, la répétition des mesures a permis de s'assurer de ne pas être en présence d'une valeur extrême lors de l'expérimentation. Les résultats des 15 essais de la matrice d'expériences sont présentés dans le tableau ci_ dessous.

III.5.1 Analyse mathématique des résultats d'essais :

L'analyse mathématique consiste essentiellement à identifier les p coefficients des modèles à partir des résultats des N expériences réalisées.

Tableau III.3 : Coefficient des modèles de taux d'abattement

coefficient	valeur	Ecart-type	Statistique t
constante	84,566667	0,984096	85,93
C	-4,25	0,602633	-7,05
V	-9	0,602633	-14,93
pH	14,75	0,602633	24,48
C*C	-6,408333	0,887052	-7,22
C*V	1,75	0,852252	2,05
V*V	-26,40833	0,887052	-29,77
C*pH	4,75	0,852252	5,57
V*pH	4,25	0,852252	4,99
pH*pH	6,0916667	0,887052	6,87

On note que dans ces modèles certains coefficients comme par exemple le coefficient associé à l'interaction C*V ont une valeur très faible.

III.5.2 Analyse statistique globale des modèles :

*Test de student :

Pour effectuer l'évaluation statistique de la significativité des coefficients, on utilise le teste de student.

Si $t_i > T_{\alpha}$, alors le coefficient est significatif si non il est rejeté du modèle.

La valeur du coefficient du student retenue de la table de student avec un degré de liberté ddl égale 6 est un seuil de confiance de 95% est 2,015

Le tableau suivant regroupe les valeurs calculées du coefficient de student pour le modèle obtenu.

Tableau III.4 : D'analyse des coefficients de modèle

coefficient	Statistique t	T crit 2,015
constante	85,93	Significatif
C	-7,05	Significatif
V	-14,93	Significatif
pH	24,48	Significatif
C*C	-7,22	Significatif
C*V	2,05	Non Significatif
V*V	-29,77	Significatif
C*pH	5,57	Significatif
V*pH	4,99	Significatif
pH*pH	6,87	Significatif

III.5.3 Analyse de la variance

L'analyse de la variance est un moyen de validation de modèle mathématique par l'utilisation du critère de Fisher qui consiste principalement à comparer deux dispersions résiduelle et expérimentale.

Tableau III.5 :D'analyse de Régression

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Valeur critique
Modèle	8	5619.5907	700.918	157.06	4.77
Résidus	6	26.7767	4.463	Prob. > F	
Total	14	5634.1173	-	0,0001*	

La valeur F (critique) lue sur la table de Fisher-Snedecor, avec $(p-1)=10$ et $(n-p)=7$ degrés de liberté et un seuil de confiance égal à 95%, est de **4,77**.

D'après les résultats, $F_{\text{obs (chlorophylle)}} = 157.06$. On remarque bien que $F_{\text{obs}} \gg F$ (critique); l'hypothèse H_0 est vérifiée et donc la régression est significative (Sado,2000 ; Tinsson, 2010).

Nous obtenons pour nos deux réponses une valeur très faible de P ce qui conforte l'hypothèse de l'utilisation des modèle quadratiques pour modéliser les réponses. Les qualités descriptives (R^2 ajusté et prédictives R^2 ont été calculées pour ces modèles

R^2	0.99
R^2 ajusté	0.99
Racine de l'erreur quadratique moyenne	1.70
Moyenne de la réponse	70.31
Observations (ou sommes pondérées)	15

Ces valeurs proches de 1 témoignent de la bonne qualité de nos modèles. Il est également

possible de traduire la qualité prédictive d'un modèle à partir du coefficient de corrélation prédictif Q^2 (Chin, 1998) : $Q^2 = 0.96$ cette valeur proche de 1 témoigne de la bonne qualité de nos modèles.

III.6 Analyse graphique du modèle.

III.6.1 Graphique d'adéquation du modèle :

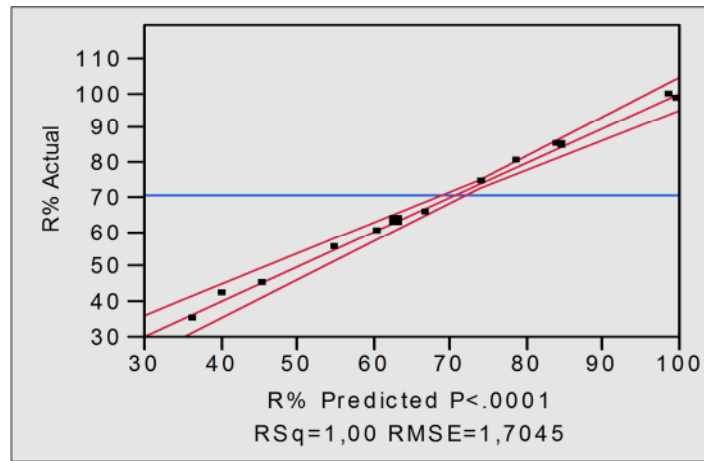


Figure III.1 : Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abattement

La courbe de régression présentée ci-dessus montre que les valeurs des réponses estimées sont très proches de celle observées et sont alignées sur la diagonale. Donc, les modèles proposés s'approchent fortement du phénomène de dégradation du Malathion avec un coefficient R^2 qui s'approche de l'unité.

D'après les résultats trouvés, l'équation du modèle pour le taux d'abattement est calculée en utilisant le logiciel JMP.

$$R\% = 84,56 - 4,25 * X_1 - 9 * X_2 + 14,75 * X_3 - 6,41 * X_1^2 - 26,04 * X_2^2 + 6,09 * X_3^2 + 4,75 * X_1 * X_3 + 4,25 * X_2 * X_3$$

Equation II.7

Nous remarquons que le nuage de points est proche de la droite d'équation $y = x$, le modèle est assez descriptif.

III.6.2 Tracé graphe des effets

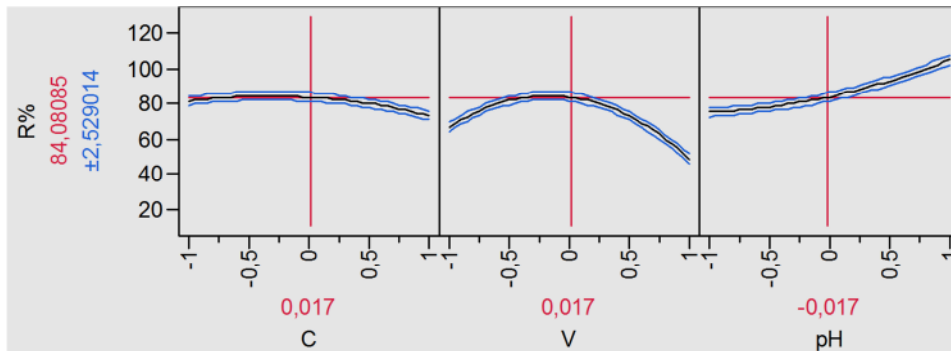


Figure III.2 : Analyse graphique des effets

Nous remarquons que l'utilisation de plans pour surface de réponse modélisée très bien l'effet des facteurs.

- L'effet négatif de la concentration et positive de potentiel en hydrogène par contre pour le volume on constate une augmentation de taux d'abattement jusqu'à la valeur moyenne et dès que on dépasse cette valeur nous remarquons une diminution.

III.7 Représentation graphique des surfaces de réponse :

Les surfaces de réponses peuvent présenter les variations des réponses en fonction de seulement 2 facteurs à la fois, les autres facteurs étant réglés sur une valeur fixe (**Goupy, 2013 ; Kitous et al 2014**). Pour déterminer les conditions optimales de la minéralisation, nous avons tracé l'évolution du taux d'abattement du Malathion en fonction de la concentration du Malathion, de volume en H_2O_2 et le potentiel en Hydrogène PH.

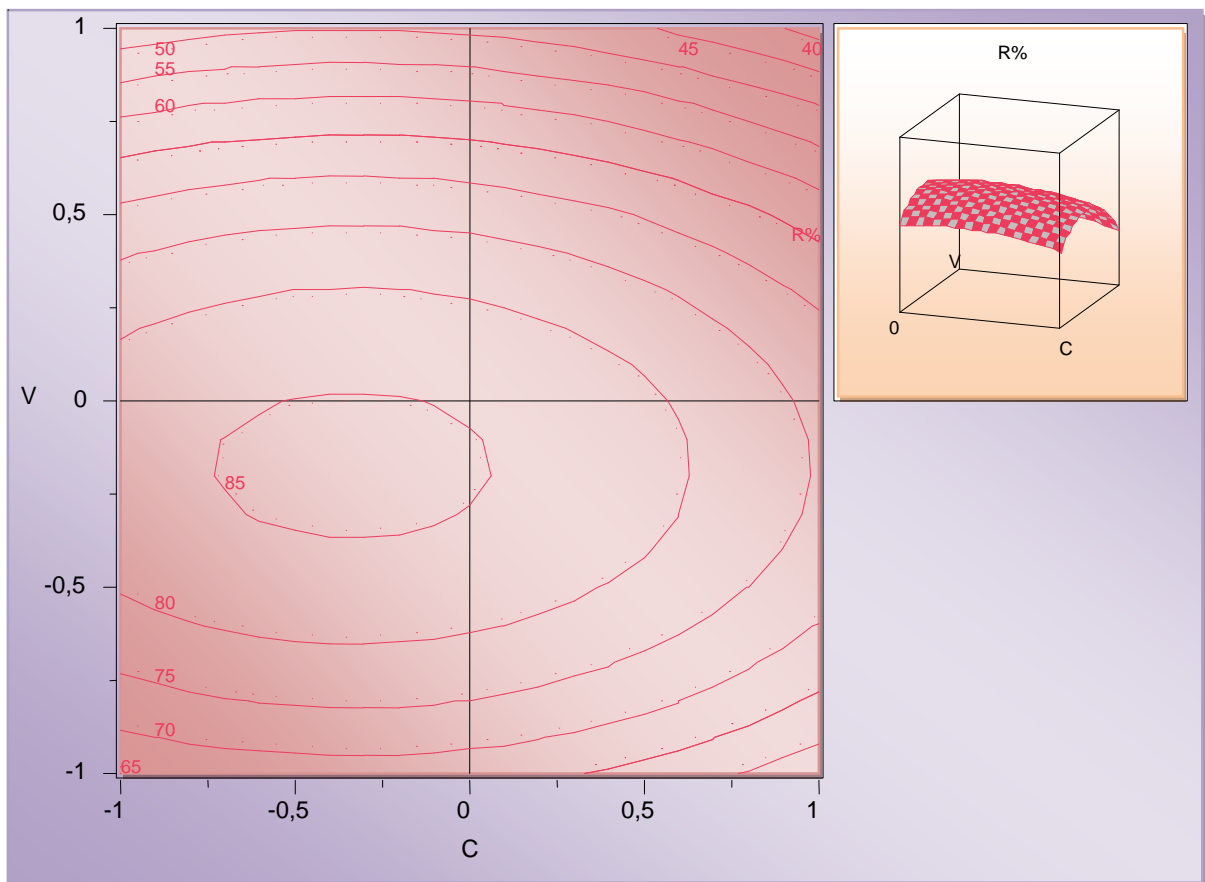
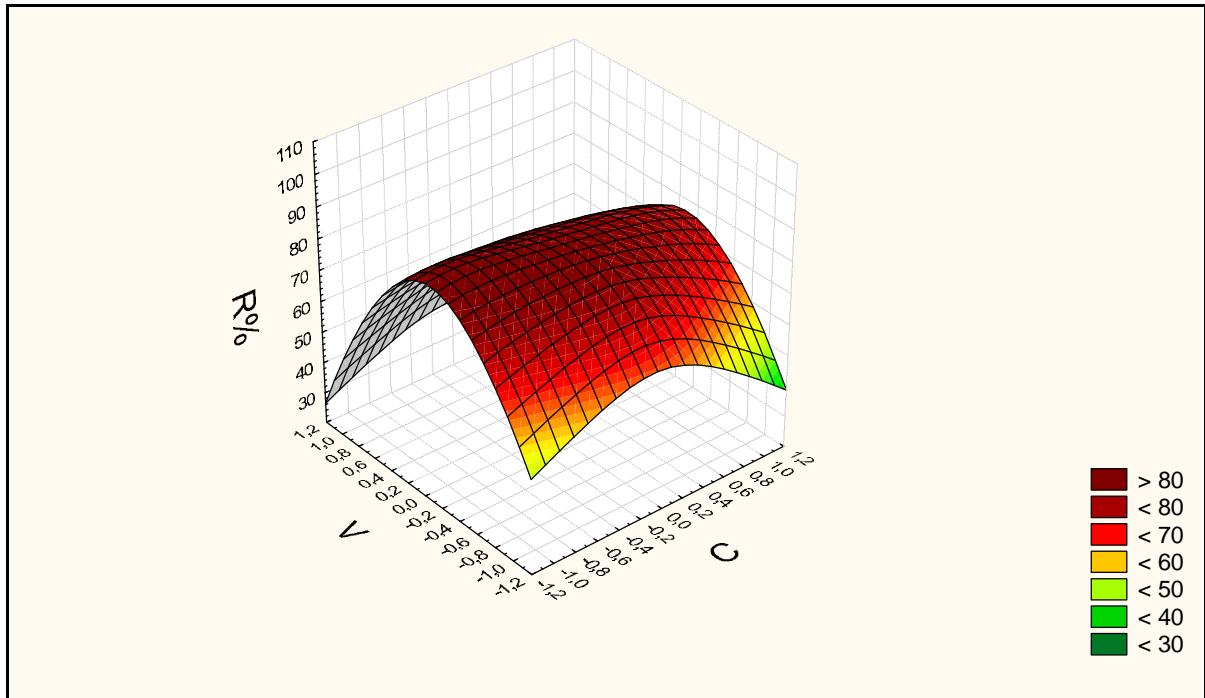


Figure III.3. Présente la Surface de réponse en fonction de volume de H_2O_2 et la concentration en Malathion dans un espace à trois dimensions, ainsi que la courbe iso-réponse qui constituent une projection de la surface dans un plan horizontal.

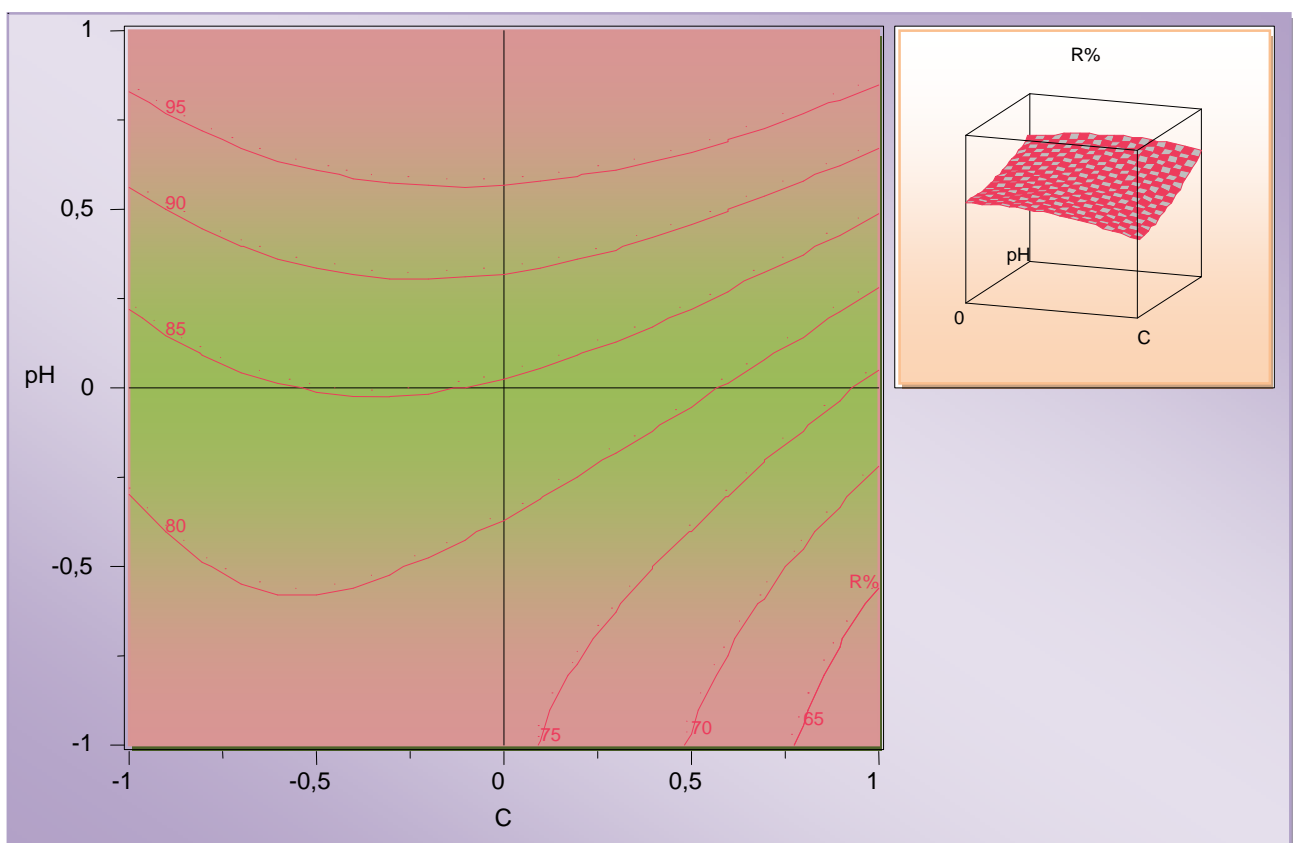
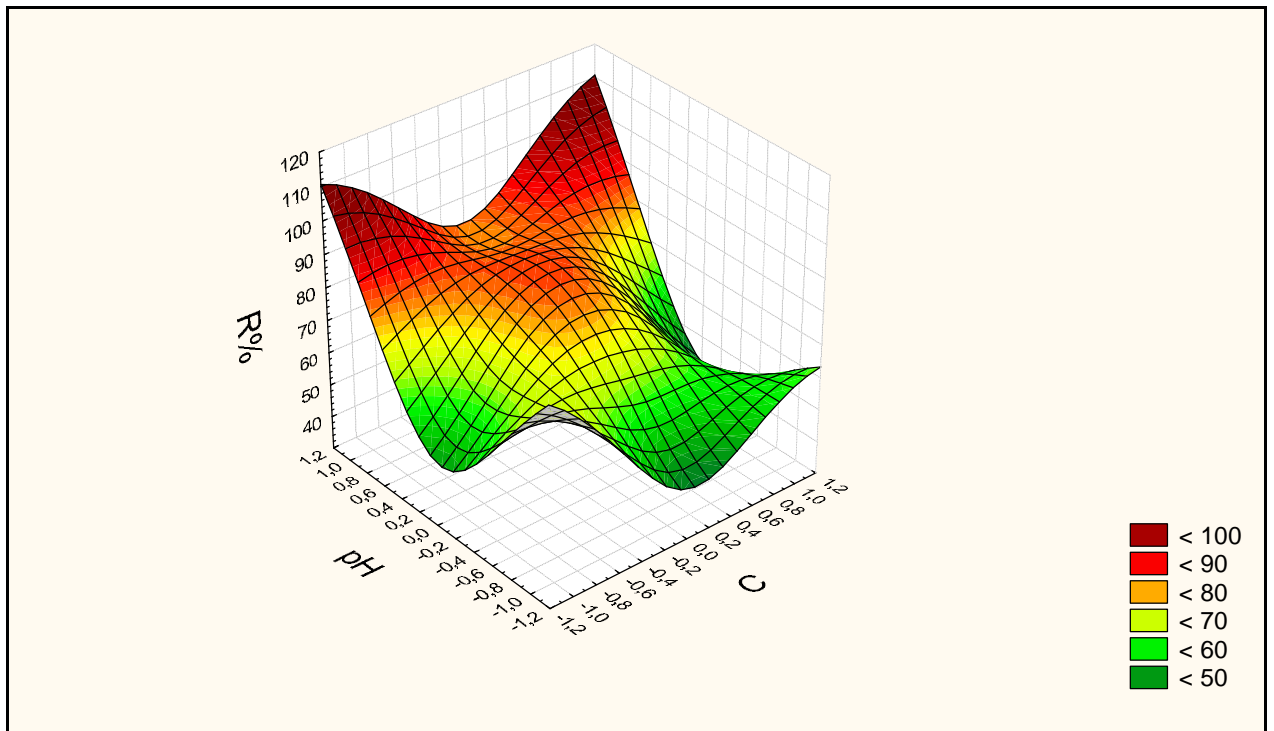


Figure III.4 : Présente la Surface de réponse en fonction de pH et la concentration en Malathion dans un espace à trois dimensions, ainsi que la courbe iso-réponse qui constituent une projection de la surface dans un plan horizontal.

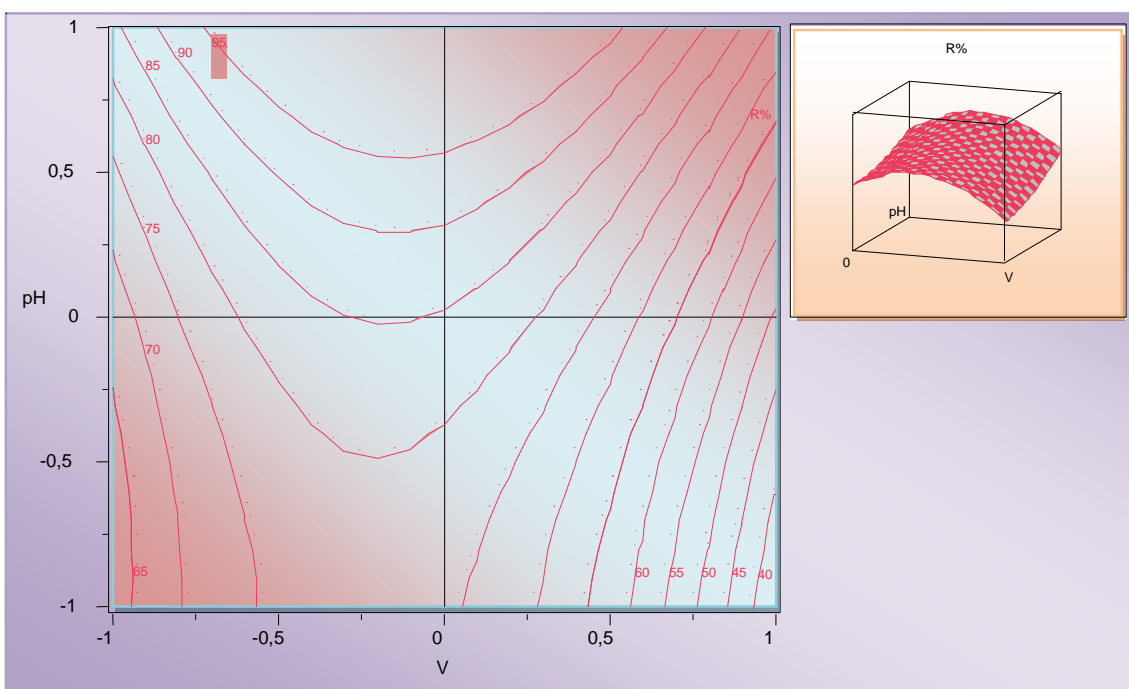
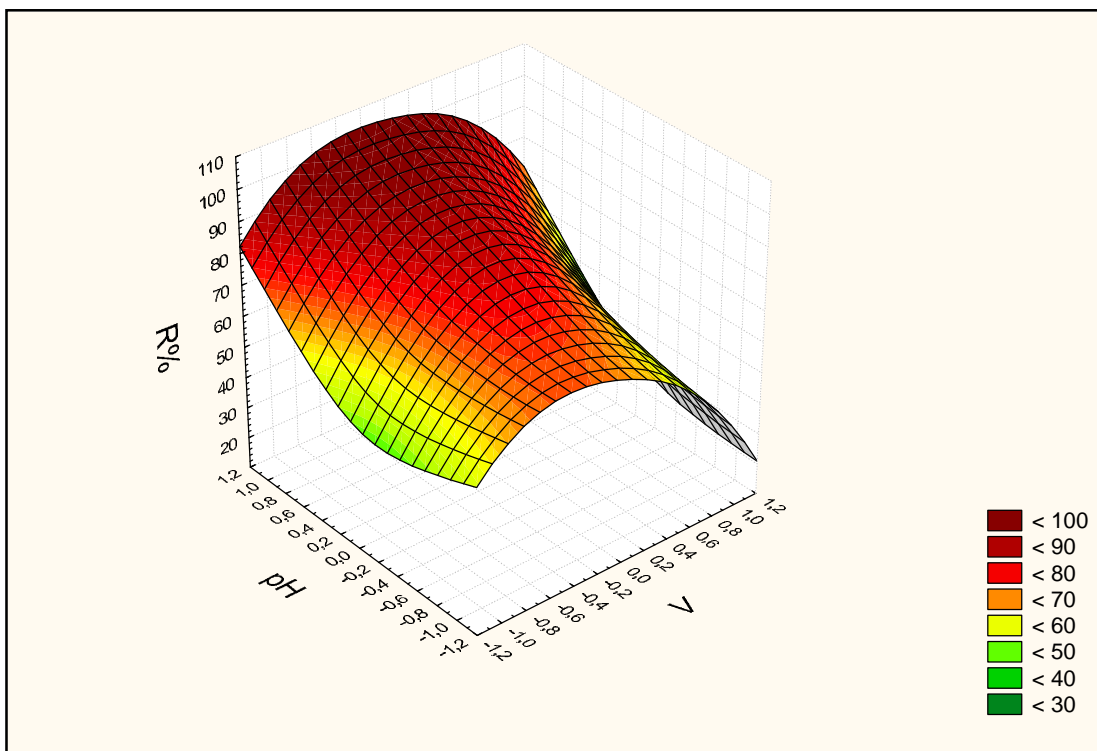


Figure III.5 : Présente la surface de réponse en fonction de PH et volume de H_2O_2 dans un espace à trois dimensions, ainsi que la courbe iso-réponse qui constituent une projection de la surface dans un plan horizontal.

D'après les figures ci-dessus, nous constatons que l'augmentation du PH favorise l'augmentation du taux d'abattement du Malathion. Plus le potentiel en Hydrogène est basique, plus la minéralisation est meilleure. La réponse est maximale lorsque la concentration est faible du domaine choisie. Ainsi que la réponse est maximale lorsque le volume en H₂O₂ est au centre du domaine choisi.

III.8 Optimisation :

La recherche de l'optimum se fait par la méthode de la plus grande pente (**Venugopalan et Sathiyamoorthy, 2006 . ; Haaland, 1989**) la dérivée partielle de chaque facteur est donnée comme suit :

Une réponse positive, veut dire qu'il faut augmenter la valeur pour avoir une réponse plus élevée contrairement à une réponse négative où il faut diminuer la valeur pour élever la réponse. L'équation du modèle mathématique de dégradation est :

$$R_{\%} = 84.56 - 4.25X_1 - 9 X_2 + 14.75 X_3 - 6.41 X_1^2 - 26.40 X_2^2 + 6,09 X_3^2 + 4.75 X_1X_3 + 4,25 X_2X_3.$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_1} = - 4.25 - 12.82 * X_1 + 4.75 * X_3 = 0 \quad (1) \quad \text{Equation II.8}$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_2} = - 9 - 52,80 * X_2 + 4,25 * X_3 = 0 \quad (2) \quad \text{Equation II.9}$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_3} = + 14,75 + 12,18 * X_3 + 4,75 * X_1 + 4,25 * X_2 = 0 \quad (3) \quad \text{Equation II.10}$$

La résolution de ce système d'équations donne un point optimal de coordonnées

$$X_1 = - 0.65$$

$$X_2 = - 0,24$$

$$X_3 = - 0.87$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_1} = - 0.0495$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_2} = - 0.0255$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_3} = 0.0459$$

Il faut diminuer les valeurs des deux paramètres (X₁ et X₂) et augmenter la valeur de X₃ pour maximiser la réponse.

Le facteur X₁ et X₂ se trouvent au niveau bas, donc on garde les signes (-1) dans les colonnes X₁ et X₂ et on augmente la valeur de X₃ avec un pas de progression égale à 0,25.

Le tableau III.6 donne les valeurs de la réponse en respectant les niveaux X_1 et X_2 et le pas de progression X_3 .

Tableau III.6 : Optimisation de la réponse après fixation de X_1 et X_2 [$\Delta X_3 = 0,25$]

X1	X2	X3	Réponse d'abattement
-1	-1	-1	65.34
-1	-1	-0,75	64.1
-1	-1	-0,5	63.64
-1	-1	-0,25	63.94
-1	-1	0	65
-1	-1	0,25	66.81
-1	-1	0,5	69.39
-1	-1	0,75	72.73
-1	-1	+1	76.84

Il apparaît que l'optimum de la réponse se trouve au niveau bas de deux facteurs (X_1, X_2) à un abattement de **76.84%**.

La valeur de la réponse qui correspond au point optimal est égale à 80% pour les valeurs de X_1, X_2, X_3 égale successivement (-0.65, -0.24, -0.87)

III.9 Conclusion

Cette étude a eu pour but, d'étudier l'efficacité du système d'oxydation H_2O_2/UV vis-à-vis de la dégradation de Malathion.

Le mécanisme d'oxydation de ces composés faisant intervenir des entités radicalaires issues de la photolyse de H_2O_2 . L'étude cinétique réalisées à partir d'un réacteur équipé d'une lampe basse pression à vapeur de mercure a permis de montrer que la vitesse de photolyse est relativement lente en absence de H_2O_2 .

Nous avons pu montrer que le système H_2O_2/UV peut dégrader en milieu aqueux le Malathion. l'efficacité du système dépend d'un certain nombre de paramètres comme volume initiale de H_2O_2 et PH de la solution ainsi que la température.

Les résultats obtenus ont montré que la cinétique de dégradation de Malathion est de premier ordre. En conséquence, Cette étude a prouvé aussi, d'une part que la photodégradation de Malathion a été plus efficace pour des valeurs plus élevées de PH et de température. D'autre part, la concentration a un effet inhibiteur lorsque la concentration dépasse un certain pourcentage et la même remarque pour le volume de H_2O_2 .

Comme avec les autres systèmes oxydants faisant intervenir des entités radicalaires telles que les radicaux hydroxyles HO[•], l'efficacité du système H₂O₂/UV peut être fortement diminuée par la présence de piège à radicaux dans le milieu réactionnel.

Nous avons ensuite utilisé la méthodologie des plans d'expériences comme outil d'optimisation. Elle consiste dans un premier temps à réaliser une recherche des paramètres influents par l'utilisation des plans factoriel complète.

Nous nous sommes ensuite intéressés à trouver une méthodologie qui permette de faire une analyse globale qui servira pour la pratique par utilisation des plans d'expérience pour surface de réponse.

A travers ces deux études présentées, les trois facteurs ont été identifiés comme ayant une influence statistiquement significative sur le taux d'abattement

Ces modèles permettront d'obtenir, pour chaque application, à partir des valeurs des paramètres de conception, un nuage de points représentant les valeurs de l'abattement en fonction de l'ensemble des paramètres influents et de leurs variations connues pour l'application traitée.

La matrice utilisée (plan pour surface de réponse) se compose de 18 expériences. Les analyses mathématiques puis statistiques des 18 valeurs mesurées pour chacune des réponses ont permis de calculer dans un premier temps les 8 coefficients des modèles et dans un deuxième temps d'affiner ces modèles en maximisant leurs qualités descriptive et surtout prédictive. Au final, les modèles de taux d'abattement se composent plus que de 8 éléments et vous sont présentés par l'équation.

$$R\% = 84,56 - 4,25 * X_1 - 9 * X_2 + 14,75 * X_3 - 6,41 * X_1 * X_1 - 26,04 * X_2 * X_2 + 6,09 * X_3 * X_3 + 4,75 * X_1 * X_3 + 4,25 * X_2 * X_3.$$

Ces modèles, possédant des indicateurs de qualité descriptive et prédictive supérieur à 98%, ont été validés et traduisent donc correctement le taux d'abattement du Malathion dans le domaine expérimental. La valeur de la réponse qui correspond au point optimal est égale à 80%.

Volet C Élimination Des Colorants

Volet C Élimination Des Colorants

CHAPITRE I

ÉLIMINATION DES COLORANTS TEXTILES PAR UV/H₂O₂

I-Introduction

Cette étude a pour but d'évaluer l'efficacité et l'applicabilité d'un procédé d'oxydation avancée (UV/H₂O₂), pour le traitement des eaux polluées par des colorants de Textile. La particularité de ce procédé tient à la génération dans le milieu d'entités oxydantes très réactives, les radicaux hydroxyles (HO•) qui sont capables d'oxyder n'importe quelle polluant organique jusqu'à la minéralisation totale.

Dans cette étude expérimentale, nous avons étudié en premier lieu la photolyse des trois colorants par le système : UV_{seul}, UV/H₂O₂ dans le but :

- De montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de dégradation des colorants azoïque.
- D'étudier l'efficacité de ce système sur la dégradation des colorants.

En fin nous avons présenté les résultats expérimentaux de la dégradation photocatalytique des trois colorants. Nous avons constaté que le taux de dégradation dépend de la concentration des colorants : plus la concentration est faible, plus le taux de dégradation est élevé. La dégradation est relativement plus efficace en milieu dilué. D'autre part, le taux de dégradation est d'autant plus élevé que le volume en H₂O₂ et potentiel en hydrogène sont grands pour (BH), (BC) et un résultat plus original est un temps de passage identique.

I.1 Caractéristiques spectrales des trois colorants

Les spectres UV/visible des trois colorants sont étudiés dans différentes conditions expérimentales, notamment à pH acide, basique et naturel. A cet effet, nous rappelons essentiellement que :

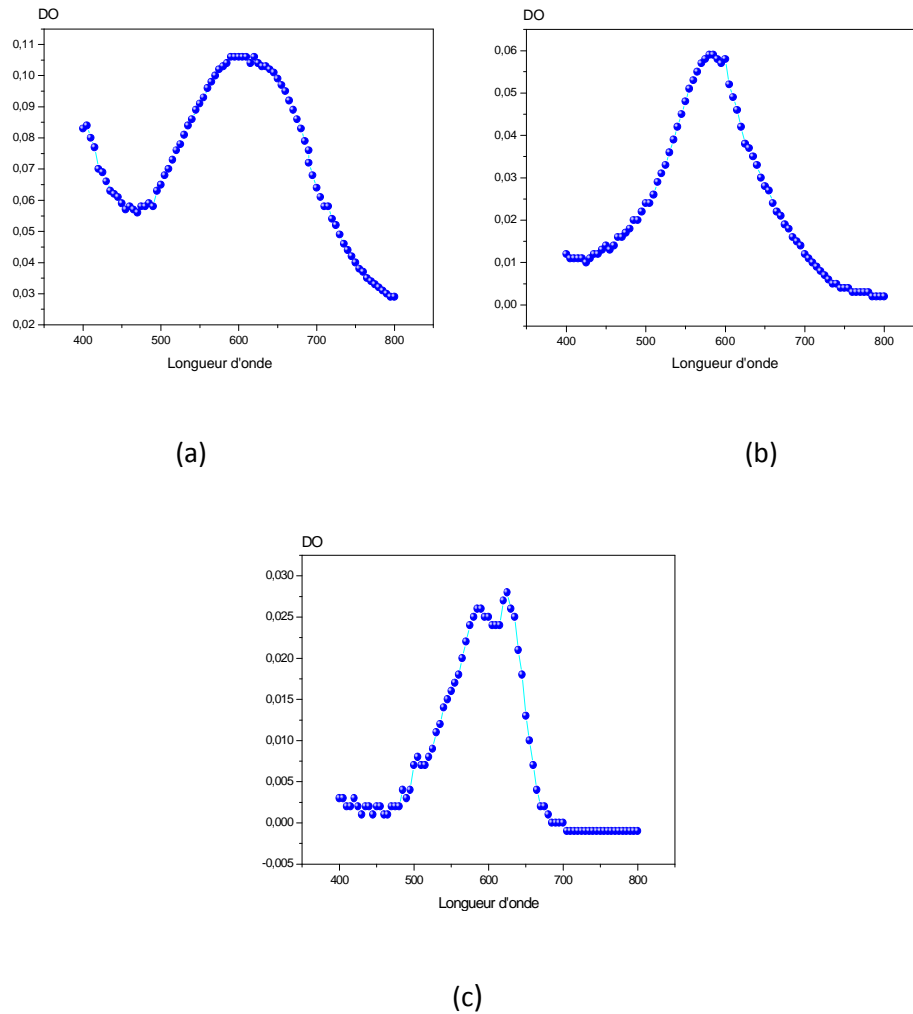


Figure I.1 : Spectres d'absorbance du (a) BS, (b) BH, (c) BC

- Le spectre du **Bleu Hydron** est caractérisé par deux bandes d'absorption où la plus intense est localisée à 620nm ($\mathcal{E}_{\max} = 9681.33 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et la moins intense à 400nm ($\mathcal{E}_{\max} = 7580. \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour une concentration de 5ppm.
- Le spectre du **Bleu Solophenyl** est également caractérisé par une bande d'absorption localisée à 580 nm ($\mathcal{E}_{\max} = 19607 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour une concentration de 5 ppm

- Le spectre de **bleu Sibarcon** est caractérisé par deux bandes d'absorption où la plus Intense est localisée à 625nm ($\epsilon_{\max} = 8530.66\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et la moins intense à 585nm ($\epsilon_{\max} = 7921.33\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour une concentration de 5ppm

Bien que le coefficient d'absorption molaire de bleu Hydron soit supérieur à celui du BS et BC, sa réactivité vis-à-vis de la photolyse UV est faible (WAN et al., 1994). En effet, le coefficient d'absorption d'un composé n'est pas le seul paramètre déterminant sur sa capacité de dégradation par irradiation UV, le rendement quantique du composé est également déterminant.

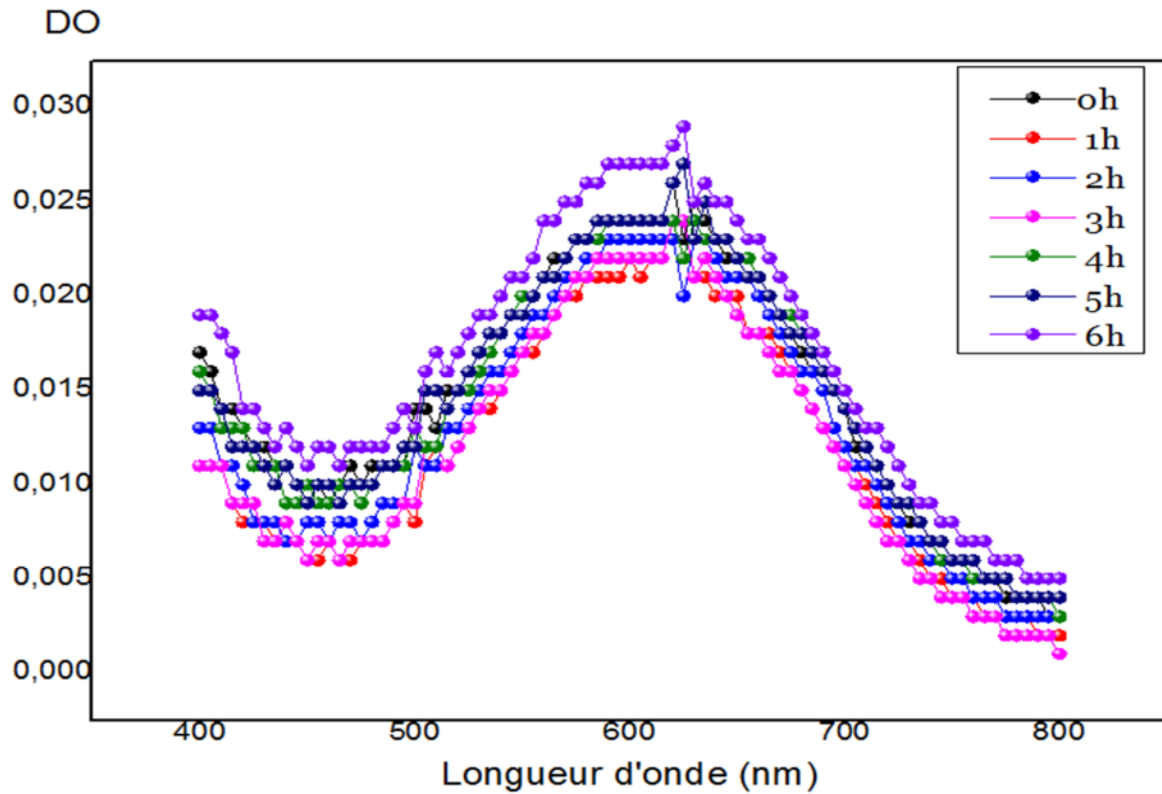
I.2 Etude du mélange H_2O_2 / colorant

Le travail présenté dans cette partie porte sur la photolyse des trois colorants, pour ce faire nous avons utilisée successivement la photolyse directe UV et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

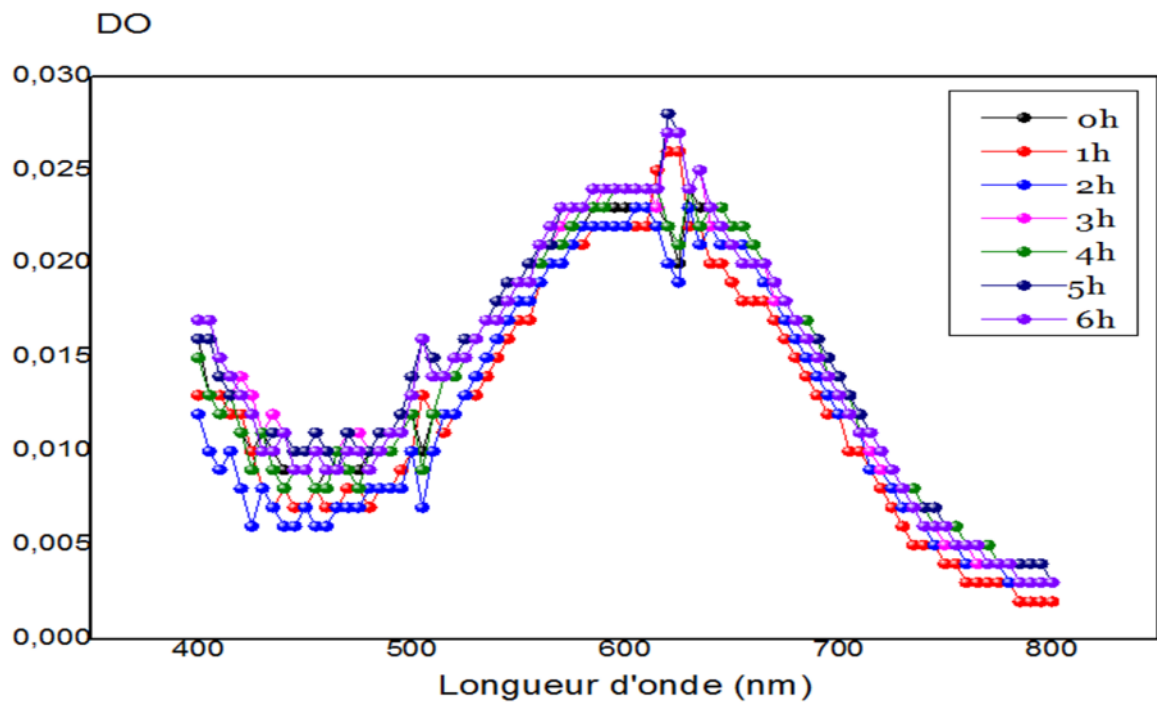
Cependant, il convient de mentionner, qu'avant d'entreprendre l'ensemble de ces expériences de photo oxydation par H_2O_2 , il est nécessaire de vérifier d'abord les possibilités de Réaction d'oxydation pouvant se produire entre le peroxyde d'hydrogène et colorant, en absence d'irradiation, dans le seul but de déceler d'éventuelles réactions.

Pour ce faire, nous avons préparé différentes solutions contenant simultanément : une concentration fixe de ce colorant (5ppm) et des volumes variables en H_2O_2 soient 3mL ,10ml.

L'évolution thermique de ces mélanges, a donc été suivie au cours du temps par balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm. Les résultats présentés en figure ci-dessous, montrent que les spectres de notre substrat n'ont subi aucune variation, principalement sur le plan structural où l'on n'a observé aucune apparition de nouvelles bandes (400 et 800 nm) et (200 et 800nm).

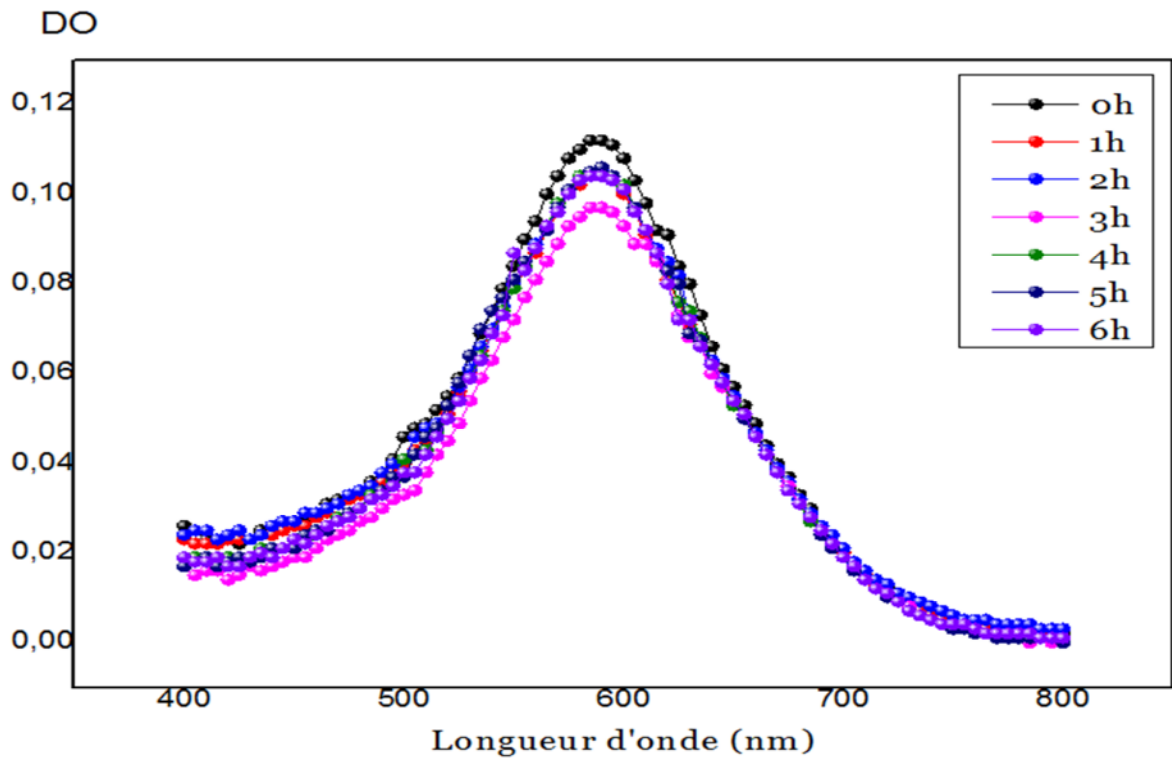


(a)

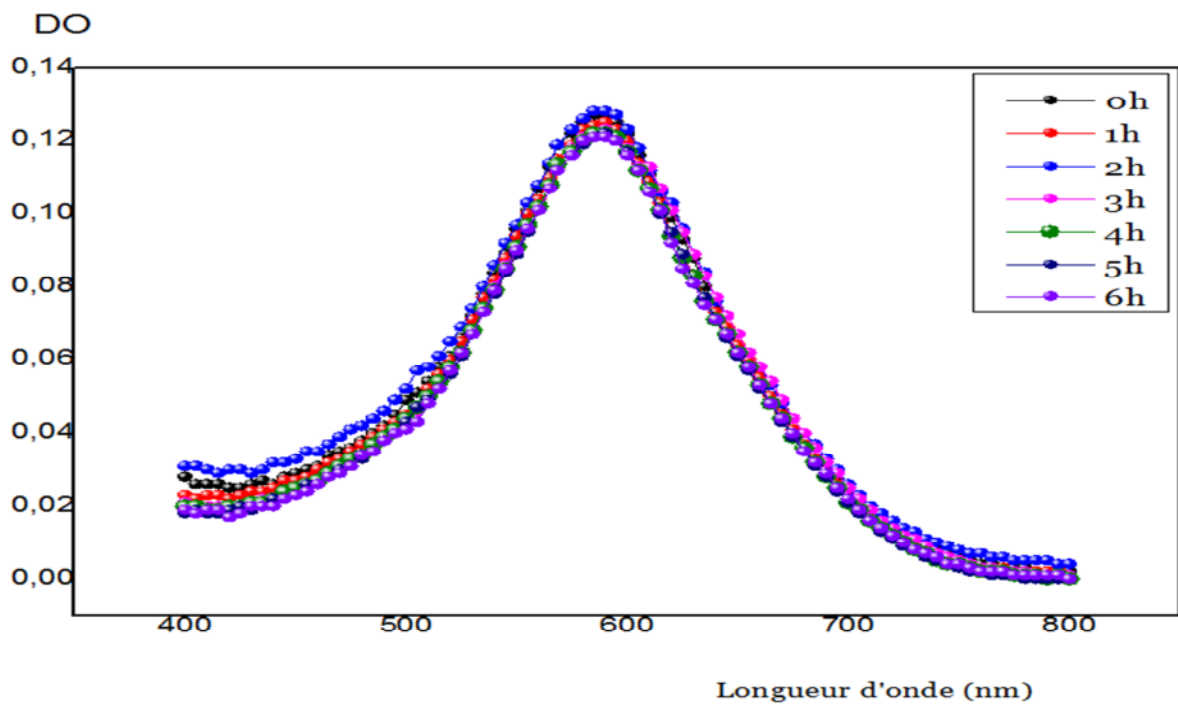


(b)

Figure I.2: Evolution du mélange Bleu Hydrone/ H_2O_2
(a) (3ppm) et (3 mL) en H_2O_2 ; (b) (3ppm) et (10 mL) en H_2O_2

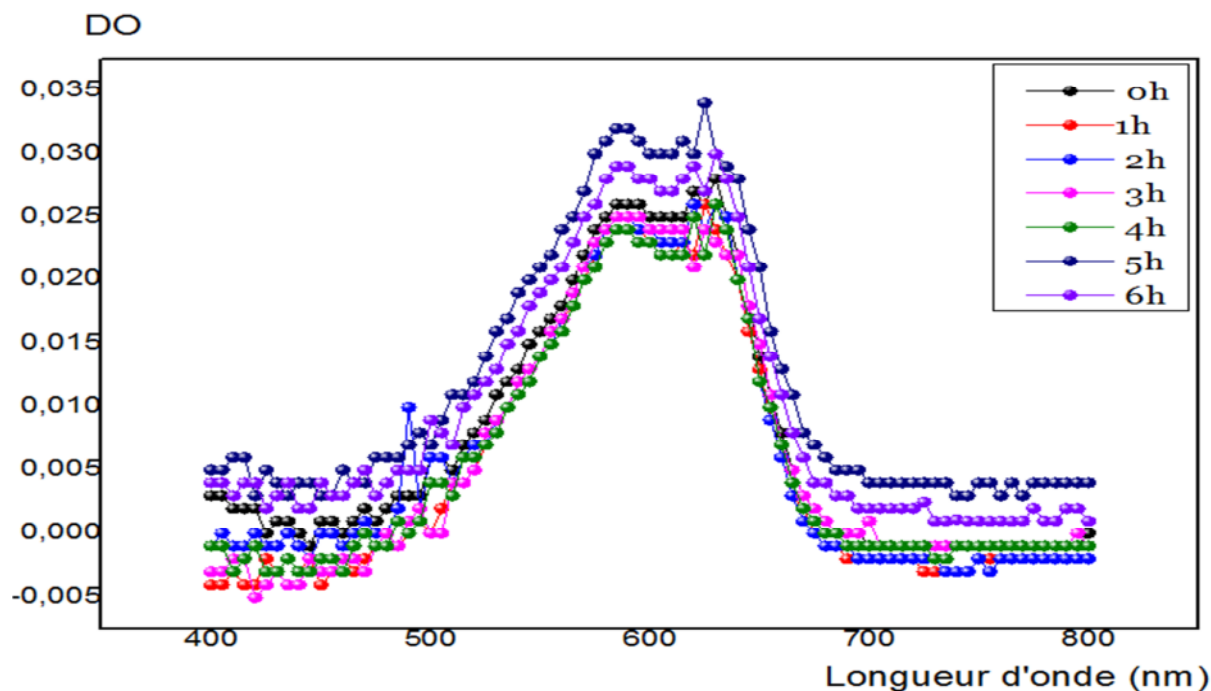


(a)

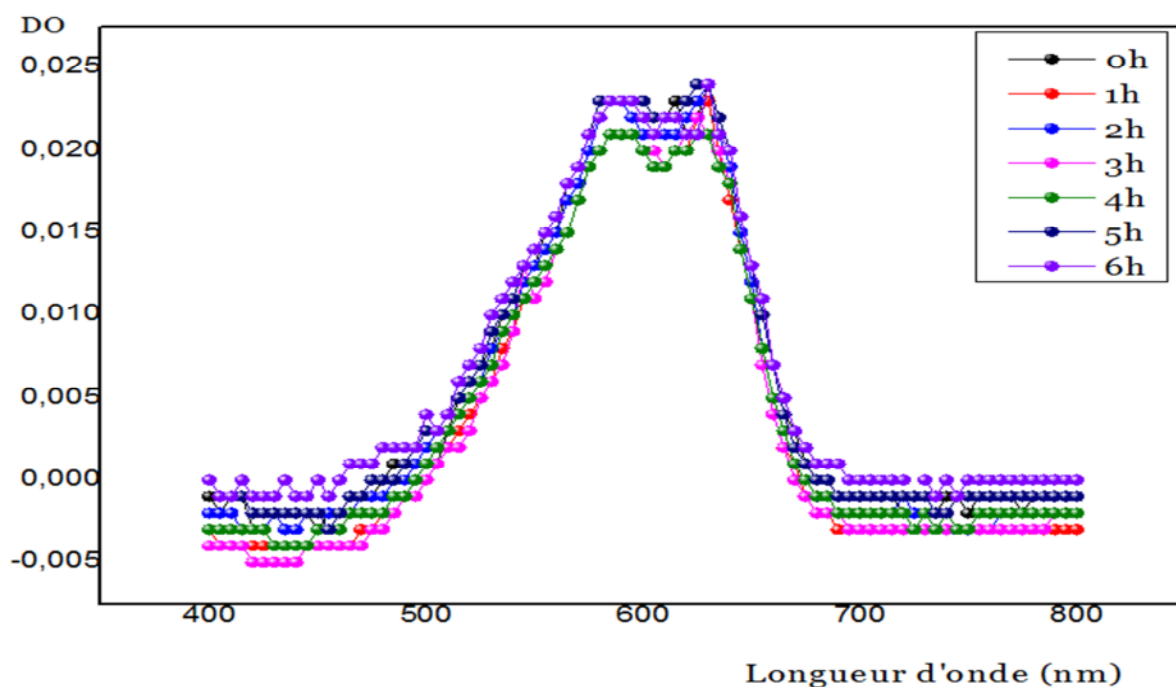


(b)

Figure I.3 : Evolution du mélange Bleu Solopfonyl/ H_2O_2
(a)(3ppm) et (3 mL) en H_2O_2 ; (b) (3ppm) et (10 mL) en H_2O_2



(a)



(b)

Figure I.4 : Evolution du mélange Bleu Cibacron/ H_2O_2 **(a) (3ppm) et (3 mL) en H_2O_2 ; (b) (3ppm) et (10 mL) en H_2O_2**

Les résultats représentés dans les figures montrent que le spectre d'absorption des trois colorants n'a subi aucune variation. Particulièrement, pour le plus faible volume en H_2O_2 soit 3mL. Cependant, pour le volume 10mL, nous avons observé quelques changements dans le tracé spectral. Ces faits ne pourraient donc résulter que de la somme des spectres des deux composés

du mélange H_2O_2 et le colorant. Au vu de ces résultats, on peut conclure que les trois colorants sont pratiquement insensibles au peroxyde d'hydrogène. Sur la base de ces résultats nous avons décidé d'orienter nos expériences sur le volume en H_2O_2 variable et sous une irradiation UV afin de bien montrer l'efficacité intrinsèque du procédé H_2O_2/UV .

I.3 Protocoles des essais

I.3.1 Matériel et méthodes

Les différents colorants employés dans cette étude ont été utilisés à l'état brut sans purification préalable. Les solutions mères en colorants de concentration 100 ppm, ont été préparées par dissolvant les quantités requises respectives de leurs colorants en poudre dans l'eau bidistillée à l'obscurité et sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. Les solutions filles devant servir aux manipulations, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

L'eau oxygénée retenue comme espèce oxydante est à une concentration de 90% en masse. L'avantage de travailler à une telle concentration revient à employer des volumes très faibles de l'ordre de quelques millilitres qu'on injectera dans la solution à traiter ; les concentrations utilisées varient de 1ppm à 5 ppm (mg/L), de cette façon l'incidence sur le volume réactionnel est négligeable. Les PH acides ou basiques sont obtenus par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de soude NaOH à 1 N et d'acide chlorhydrique HCl à 1 N.

Les expériences d'irradiation à 254 nm, ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, comprenant un réacteur tubulaire de 2 cm de diamètre, et dans ce chapitre, les travaux ont été effectués avec une lampe à basse pression de vapeur de mercure (253,7 nm) correspondant aux domaines de la photolyse des composés organiques ou du peroxyde d'hydrogène. Sont présentés successivement et entourant ce réacteur dans une symétrie parfaite. Il est à préciser que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte d'irradiation. L'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions du colorant, à différents temps de réaction ont été suivies par spectrophotométrie UV/Visible. Pour nos expériences nous avons utilisé le même dispositif expérimental que le deuxième volet.

I.3.2 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau I-1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau I.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude

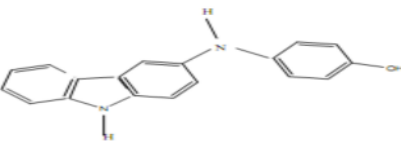
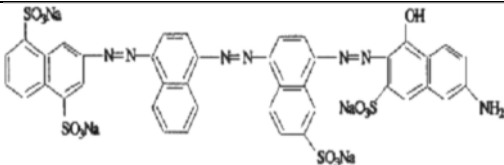
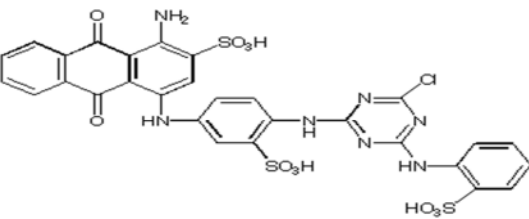
Produit	Formule	Pureté (%)
Peroxyde d'Hydrogène	H_2O_2	30%
Ethanol	C_2H_5OH	95%
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98%
Acide Chlorhydrique	HCl	99%

I.3.3 Caractéristiques des colorants utilisés :

Les colorants qui ont fait l'objet de cette présente étude sont des colorants azoïque qui ce caractérise par la présence de la fonction azo (N=N), **Bleu Hydron**, **Bleu Solophenyl** et le **Bleu Cibacron**.

Le **tableau I.2** Donne les différents colorants étudiés avec leurs noms chimiques et quelques caractéristiques. Les colorants sont caractérisés par leurs spectres d'absorbance et principalement la longueur d'onde à l'absorbance maximale. Les structures des colorants sont représentées sur le tableau I.2.

Tableau I. 2. : Caractéristiques des colorants chimiques employés

Nom chimique	abréviation	Structure	Classe chimique	λ max (nm)
Bleu Hydron	BH		Au soufre	620
Bleu Solophenyl GL (Direct Blue 71)	BS		Direct	600
Bleu Cibacron	BC		Direct	600

I.3.4 Protocoles des essais

A intervalles de temps réguliers, un échantillon est prélevé hors de la cuve contenant le volume d'eau à traiter afin de le soumettre aux différentes analyses. D'abord, celui-ci subit une mesure de pH. Ensuite, un spectre d'absorbance de 380 nm à 700 nm est réalisé. Lorsque des essais sont réalisés à des pH différents du pH normal de la solution et à pH normal de la solution. Le pH de la solution à traiter a été ajusté a des valeurs variant entre pH acide (3) et pH basique (10) avec du HCl ou du NaOH.

I.3.5 Méthodes d'analyse

La méthode d'analyse utilisée dans cette étude est la spectrophotométrie UV-visible, pour le suivi de la décoloration et le suivi de la minéralisation partiel ou totale, de la solution aqueuse du colorant. La méthode spectrophotométrique nécessite pour son utilisation, l'établissement des courbes d'étalonnage qui relient l'absorbance à la concentration de l'échantillon à analyser.

I.4 Résultats et discussion

Les expériences de photolyse directe UV de ces colorants, ont été effectuées en réacteur statique (type tubulaire) et sous éclairage externe par une lampe germicide. Ainsi nous avons constaté que :

- Pour une concentration de 50 ppm, aucune photolyse de ces colorants n'est produite après 22 heures d'irradiation. (D.O >> 2 tout au long de cette période)

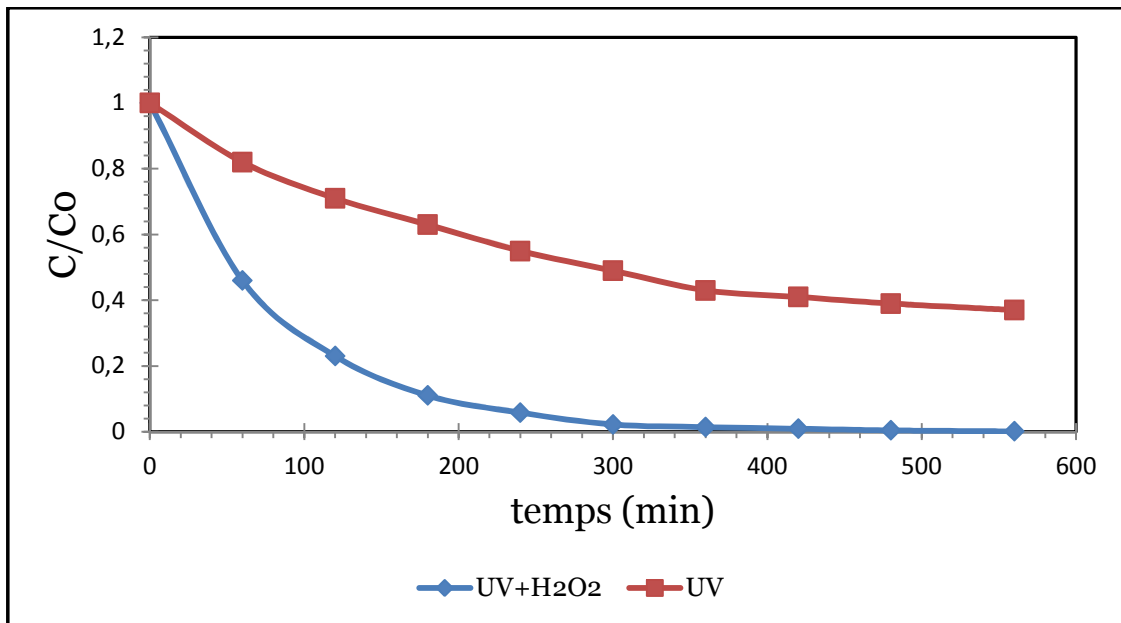
- pour une concentration de 10 à 15 ppm et sur le même temps d'irradiation, une photolyse faible de ces colorants a été obtenue. En effet, le pourcentage de décoloration atteint, dans ces conditions, est de l'ordre de 0.5% après un temps 900 min.

L'étude de cet effet a montré que le pourcentage de décoloration des solutions des trois colorants augmente lorsque la concentration initiale de ces derniers diminue. En effet, après 1 heure d'irradiation, nous avons obtenu des diminutions décroissantes par rapport à la concentration. Concernant les vitesses initiales, elles varient également dans le sens inverse de la dose en colorant.

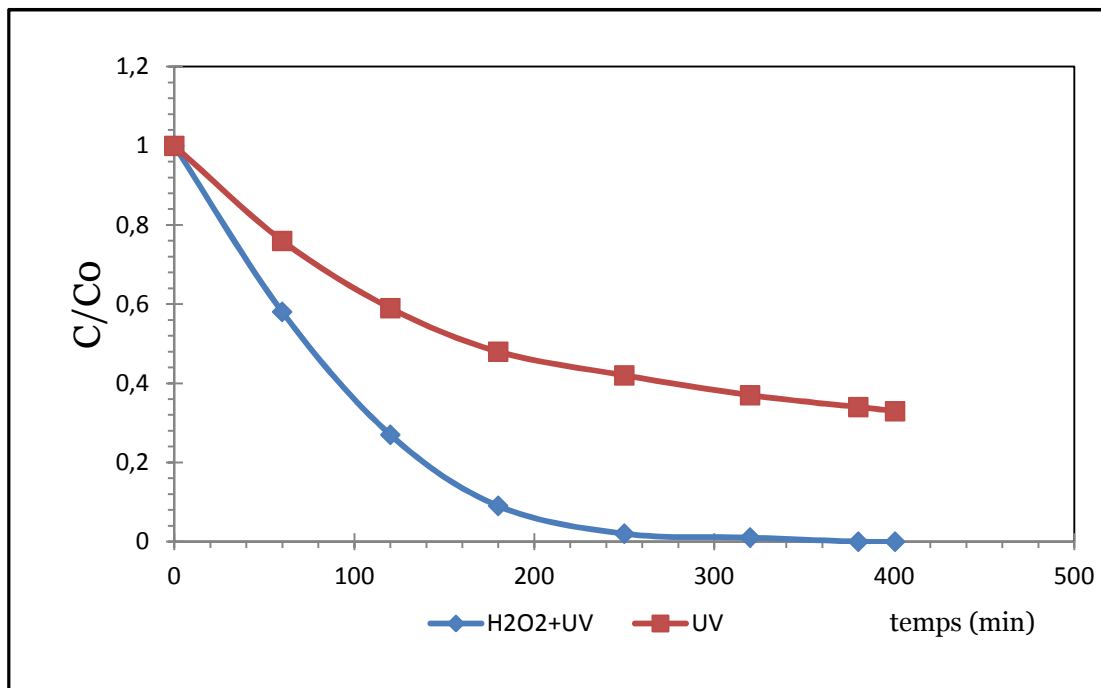
Avant d'entamer les essais de dégradation des colorants par l'action conjuguée des rayonnements UV et l'oxydant H_2O_2 , nous avons jugé utile de procéder à des essais de dégradation des solutions synthétiques du Bleu Solophényl (BS), le Bleu Hydrone (BH) et bleu cibaron (BC) avec les rayons UV uniquement. Ceci nous a permis de saisir la nécessité ou non de l'action conjuguée des rayons UV et l'oxydant choisi.

I.4.1 Modélisation de l'influence de la présence de H_2O_2 sur la photolyse de différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

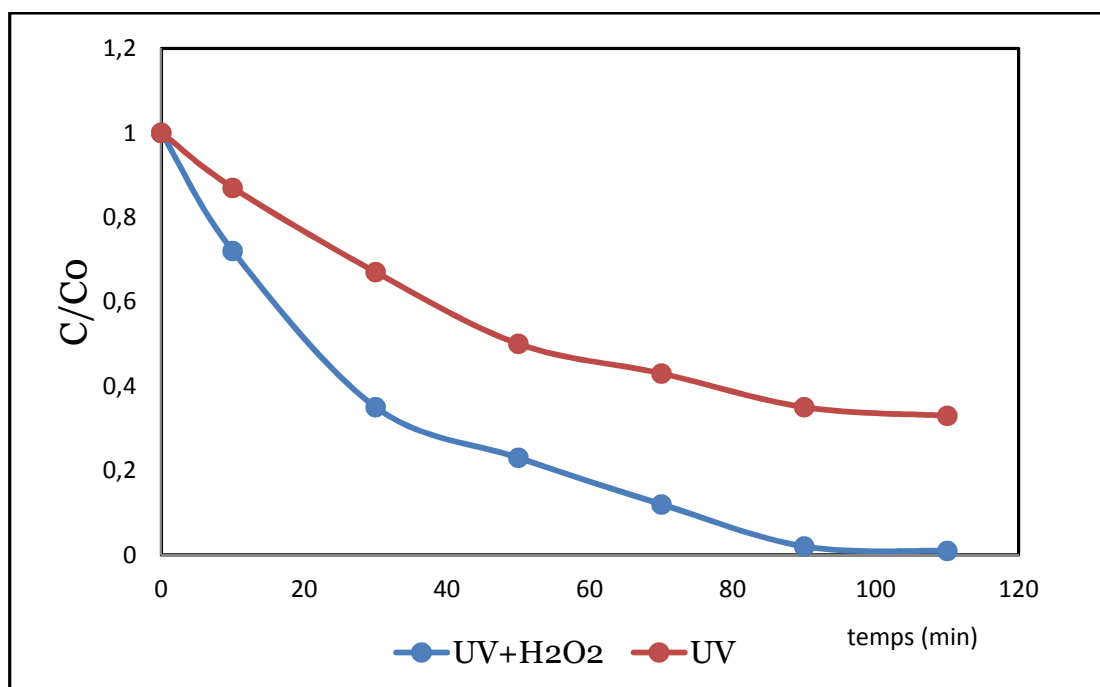
Les expérimentations de dégradation des trois colorants par photolyse UV ont été réalisées avec et sans la présence de H_2O_2 à pH de la solution. Les résultats sont présentés sur les Figures I.5 suivantes.



(a)



(b)



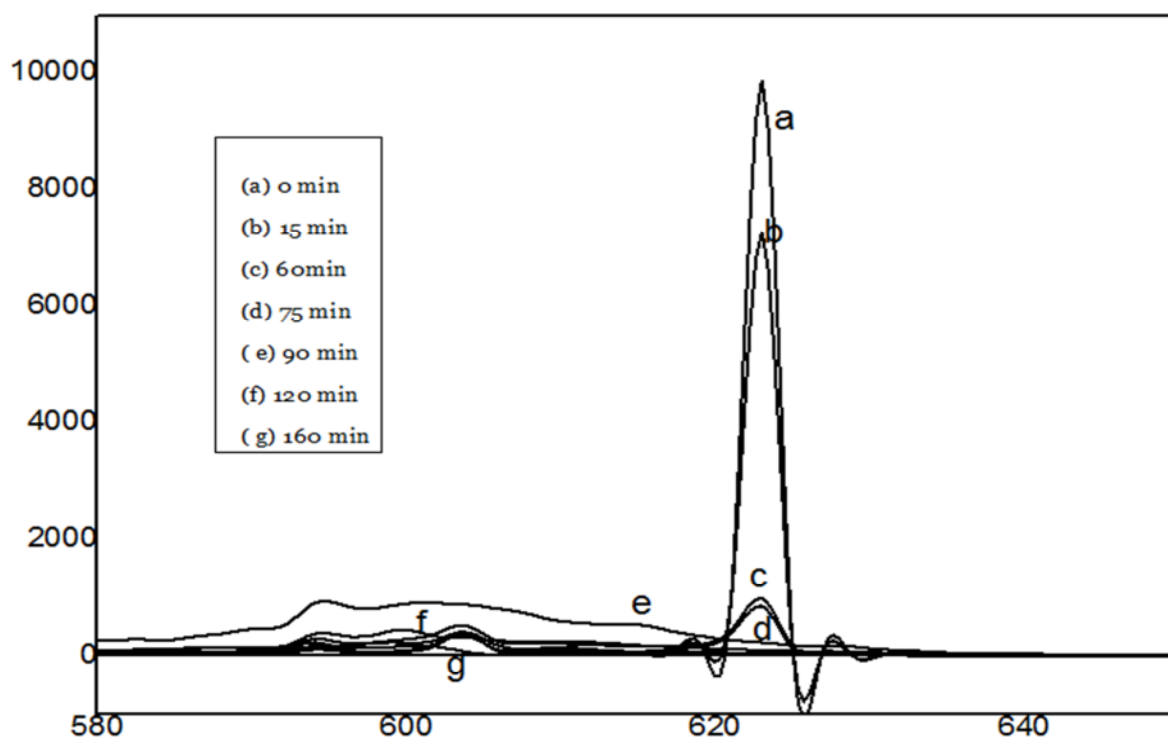
(c)

Figure I.5 Modélisation de l'influence de la présence de H_2O_2 sur la photolyse de différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

On observe que la décoloration, est plus rapide que celle obtenue par photolyse directe UV seul. Ce processus de décoloration pourrait être expliqué par la disparition progressive de quelques bandes la plus intense située dans le visible (662 nm). Par ailleurs, ce processus pourrait être lié également à la destruction progressive du système conjugué, responsable de la couleur. Cependant, nous ne pouvons parler de minéralisation totale à ce stade, car si les composés aromatiques ont disparu, les composés aliphatiques eux subsistent dans ce milieu

I.4.2 Evolution spectrale du processus de décoloration des trois colorants en fonction du temps de traitement

Sous nos conditions expérimentales ainsi déterminées ($C = 3$ ppm en colorant correspondant), l'évolution d'une solution aqueuse des colorants a été suivie qualitativement et quantitativement par spectrophotométrie. La figure I.6 suivante présente l'évolution chimique des solutions traitées par le procédé UV. Les temps de traitement régularisent pour les trois colorants. La fin du traitement est imposée par l'apparition de produits qui saturent aux faibles longueurs d'onde. La dégradation des produits est suivie par spectrophotométrie infra rouge par balayage entre 580 et 600 nm.



(a)

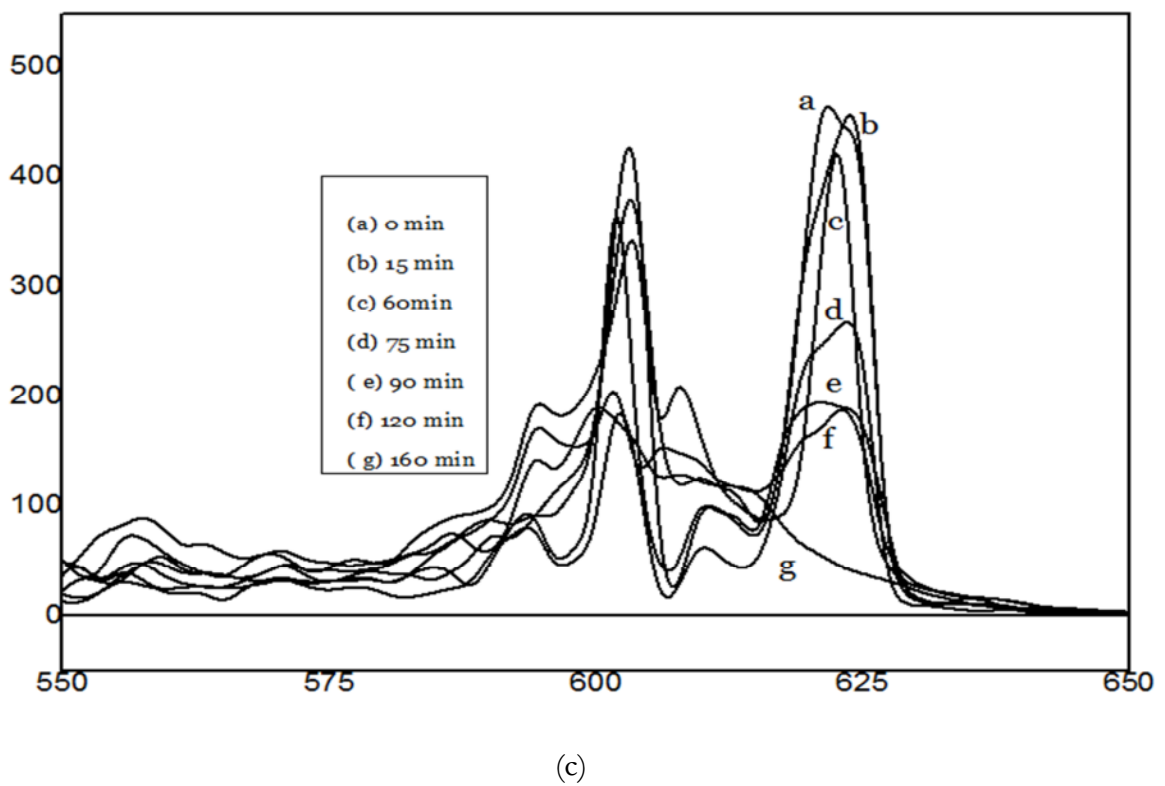
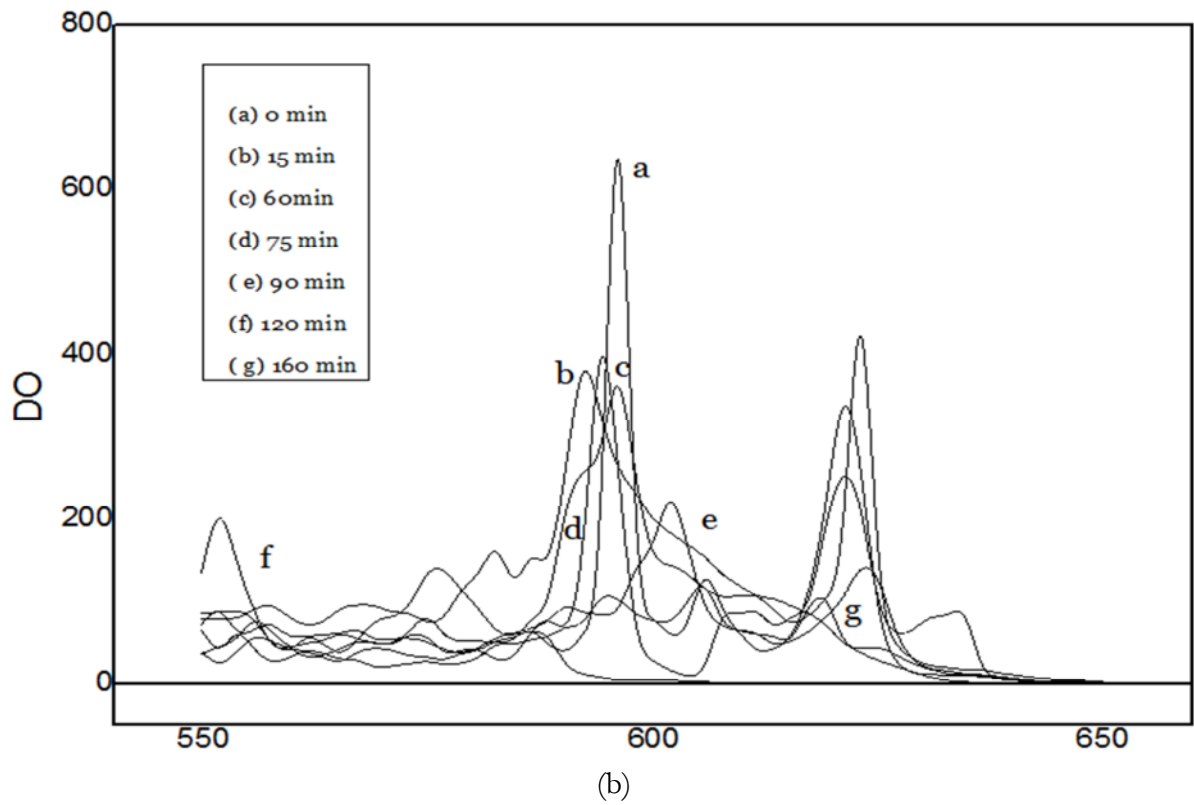


Figure I.6 : Evolution spectrale du processus de décoloration des trois colorants en fonction du temps de traitement. (3ppm)-H₂O₂ (3mL) (a)BH ;(b) BS ; (c)BC

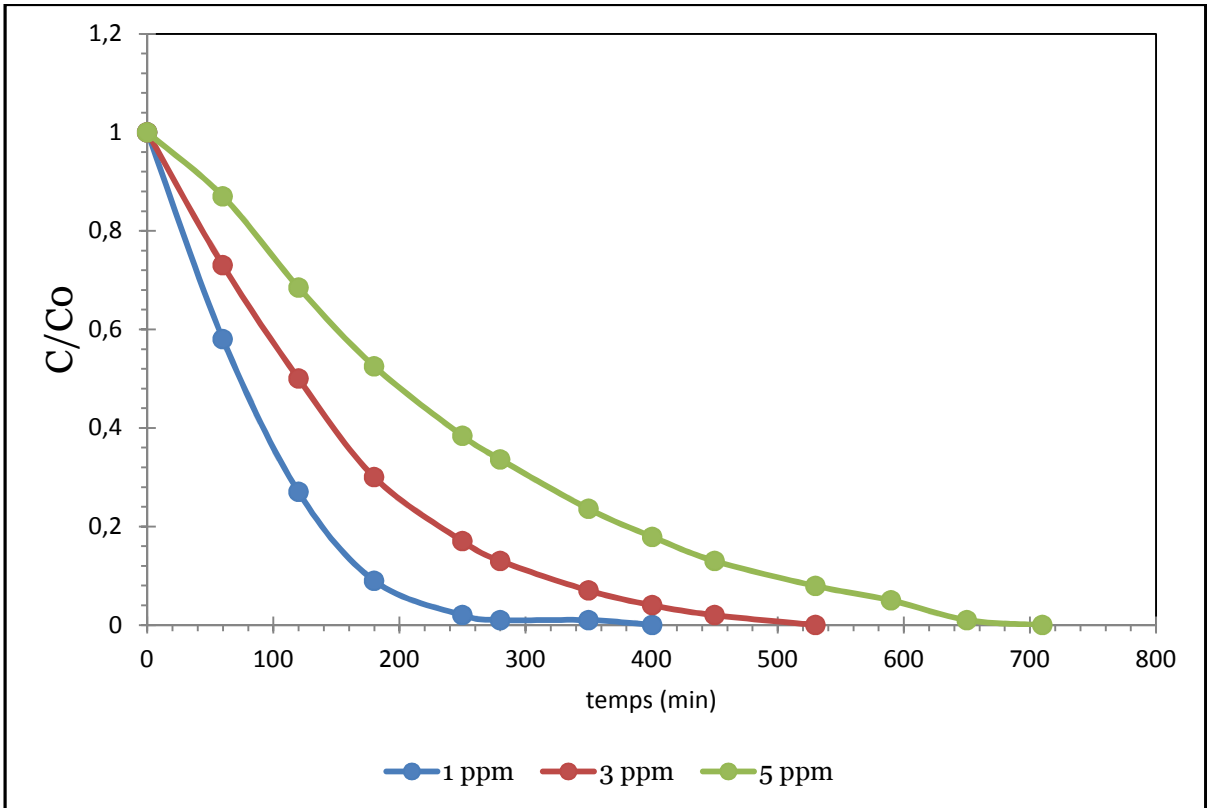
Les figures I.6 donnant l'évolution des spectres d'absorbance en fonction du temps de traitement montre les bandes d'absorption correspondante à la fonction azo $-N=N-$ caractéristique de ces types des colorants et des épaulements faibles sont observés sur les spectres. Les intensités des pics diminuent sous l'effet de traitement par l'UV. On note la disparition totale de la bande d'absorption caractéristique des trois colorants au bout de 120 minutes

La diminution significative de ces pics peut être assimilée à la coupure de la liaison $-N=N-$, site le plus actif pour l'attaque oxydante des radicaux hydroxyles. Cette disparition coïncide avec la décoloration presque totale de la solution et l'apparition d'un léger épaulement. Il s'atténue définitivement après 180 minutes de traitement. Cette décoloration, pourrait être liée à la destruction progressive de la bande la plus intense absorbant dans le visible du système conjugué qui est responsable de la couleur des transitions caractéristiques des cycles aromatiques. Les bandes d'absorption qui appariassent correspondante au produit intermédiaire formé et commence à diminuer elle devait disparaître si ce n'est le comportement des solutions diluées vis-à-vis de l'oxydation par les HO^\bullet .

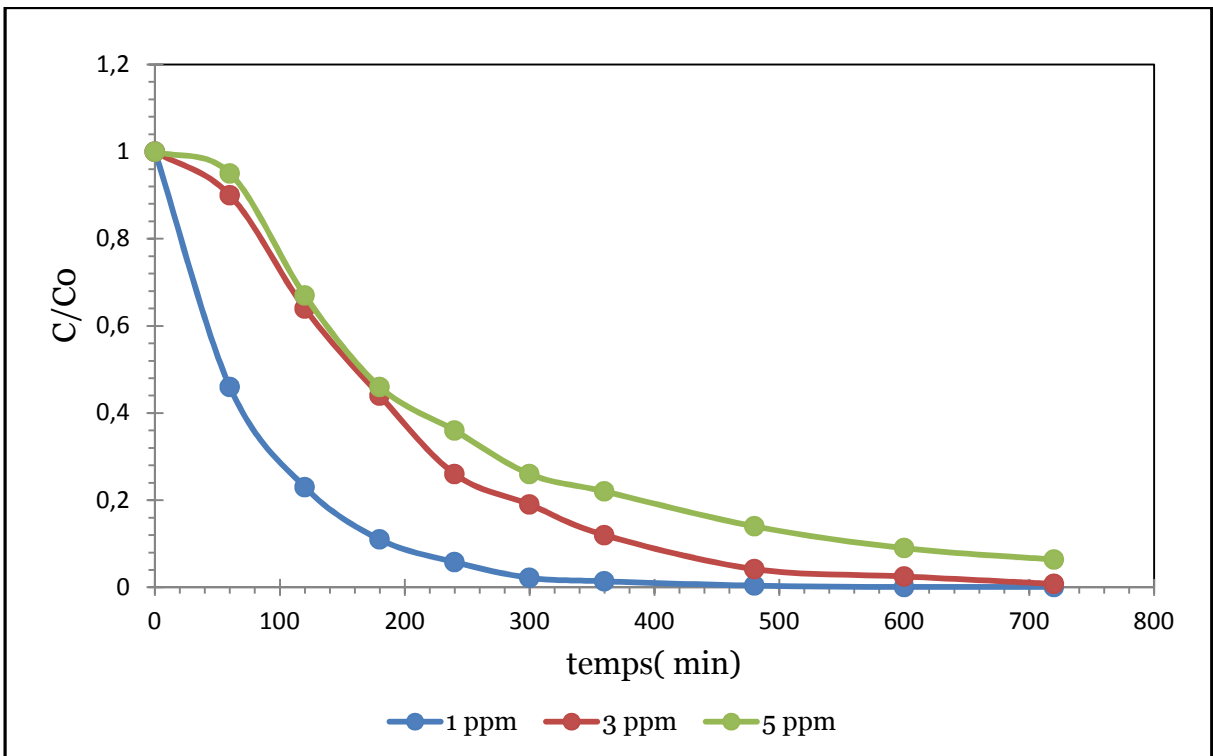
Par ailleurs, le spectre infra rouge montre que la disparition du colorant de départ suite à l'action oxydante des radicaux hydroxyles est accompagnée par la formation de composés intermédiaires aromatiques qui absorbent dans l'intervalle 220 et 280 nm. Ces derniers subissent à leur tour l'action dégradante des radicaux hydroxyles.

I.4.3 Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

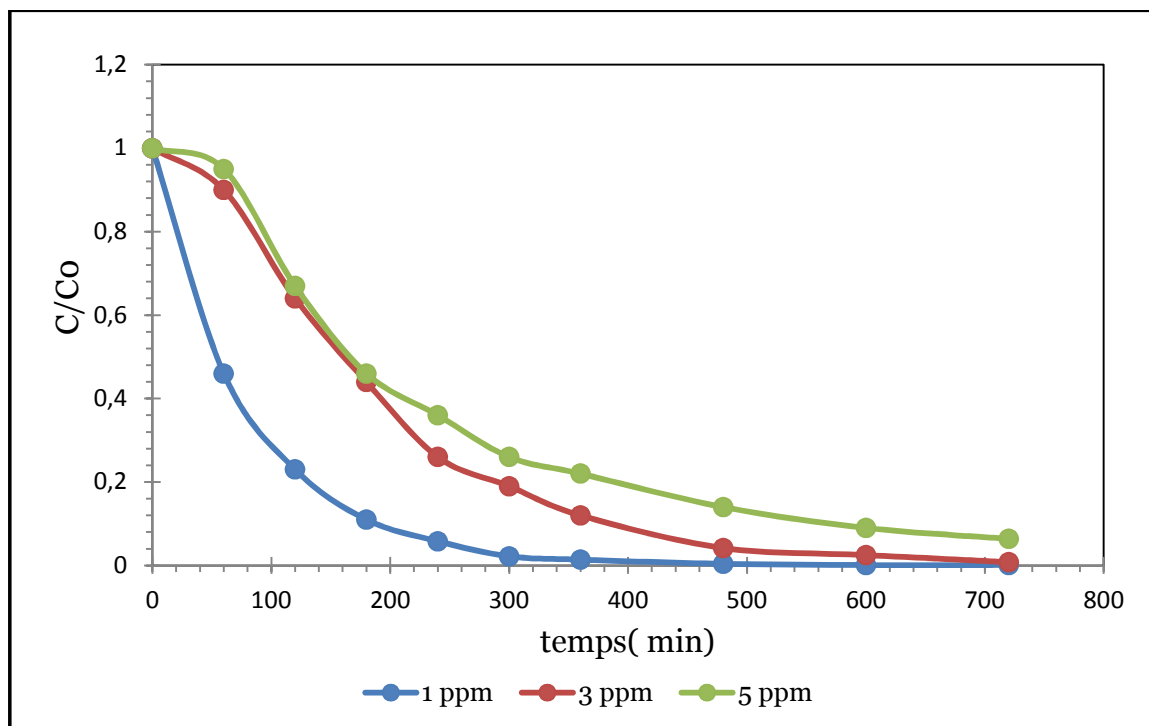
La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique des colorants en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorants de 1 à 5 ppm à pH de la solution. Les figures I.7 rapporte les cinétiques de dégradation de chaque colorant en fonction de temps.



(a)



(b)



(c)

Figure I.7 Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

Les résultats montrent que, lorsqu'on irradie la solution, les colorants sont totalement éliminés pour les trois différentes concentrations. Le temps nécessaire pour l'élimination totale est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps d'irradiation nécessaire augmente, évidemment.

Par exemple, pour un temps d'irradiation de 250 min l'abattement réalisé avec une solution (BH) de concentration initiale de 5ppm est de 62% alors que cette valeur passe à 98% pour une solution de concentration initiale de 1 ppm. On conclut que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de son abattement et en plus la photocatalyse est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse. Les figures montrent aussi que le Bleu Hydron et celui qui se dégrade le plus vite. Alors que, le plus grand temps de dégradation est Bleu Sulfonyle.

1.4.3.1 Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)

Pour décrire les cinétiques de dégradation de ces colorants, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature (Kinkennon et al., 1995 ; Mathew et al., 1996 ; Herrmann et al., 2000 ; Gerecke et al., 2001; Macounova et al., 2001 ; Higarashi et al., 2002., Farran et al ., 2004). Comme nous l'avons montrée précédemment, les trois colorantes sont des composés

photolysable en présence de H_2O_2 , l'équation cinétique globale comprend en fait deux composantes, la photolyse directe et la dégradation par les radicaux hydroxyles formés.

Les radicaux hydroxyles étant des réactifs dont le temps de demi-vie très court durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes (**Jacob, 1995**). Il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une valeur quasi-stationnaire c'est-à-dire que leur vitesse de formation est égale à leur vitesse de disparition dans le milieu réactionnel. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation :

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\}_{\text{photolyse}} + \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\}_{HO^\bullet} \quad \text{Equation III.1}$$

La photolyse à 620 nm peut être représentée par une loi cinétique de pseudo-premier ordre. L'oxydation par les radicaux hydroxyles est théoriquement représentée par une loi cinétique du second ordre global ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en HO^\bullet . Mais comme la concentration en radicale hydroxyde est quasi-stationnaire la vitesse de formation égale à la vitesse de disparition, on peut considérer la concentration à l'équilibre en radicaux HO^\bullet comme une constante. Par suite l'expression cinétique de l'oxydation par les radicaux HO^\bullet peut être assimilée à une loi de pseudo-premier ordre.

$$L_n \frac{[R]_0}{[R]_t} = k_{app} HO^\bullet \cdot t \quad \text{Equation III.2}$$

avec $k_{app} HO^\bullet = k_{esc.ordre} [HO^\bullet]$ et $[HO^\bullet] = cte$

L'équation cinétique globale devient donc :

$$L_n \frac{[R]_0}{[R]_t} = (k_{app} [HO^\bullet] + k_{app. Photo}) \cdot t = k_{app. tot} \cdot t \quad \text{Equation III.3}$$

Où

V : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L)

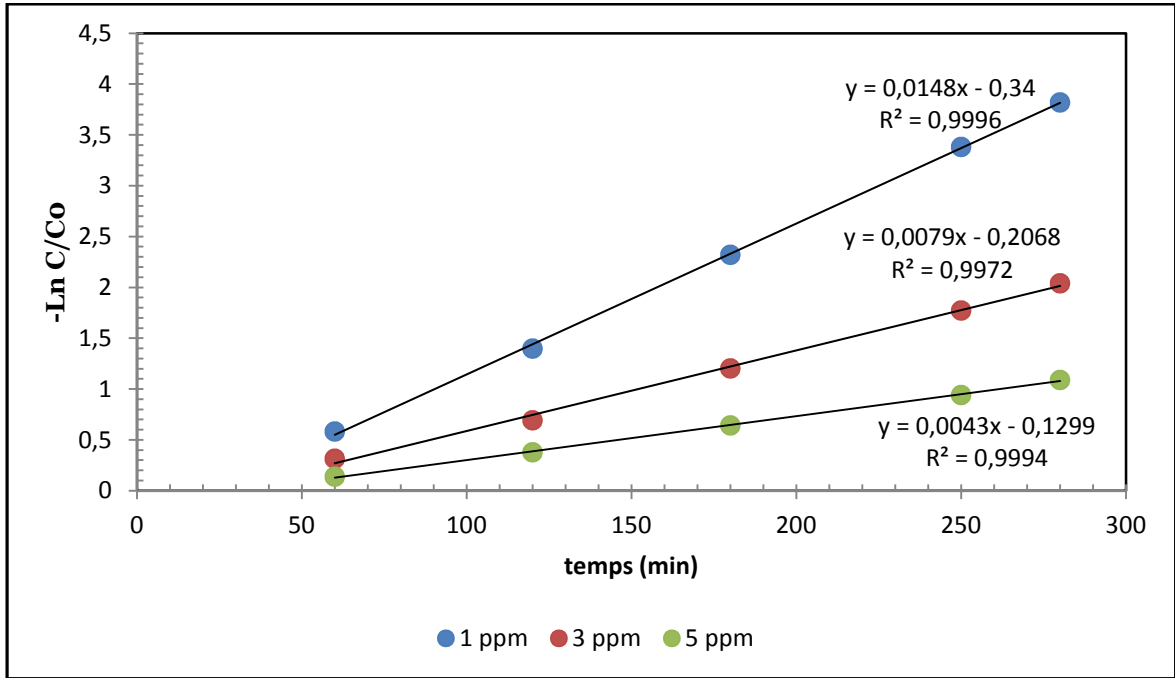
K_{ap} : constante apparente de dégradation (h^{-1})

$[R]$: concentration en solution du colorant (mg/L)

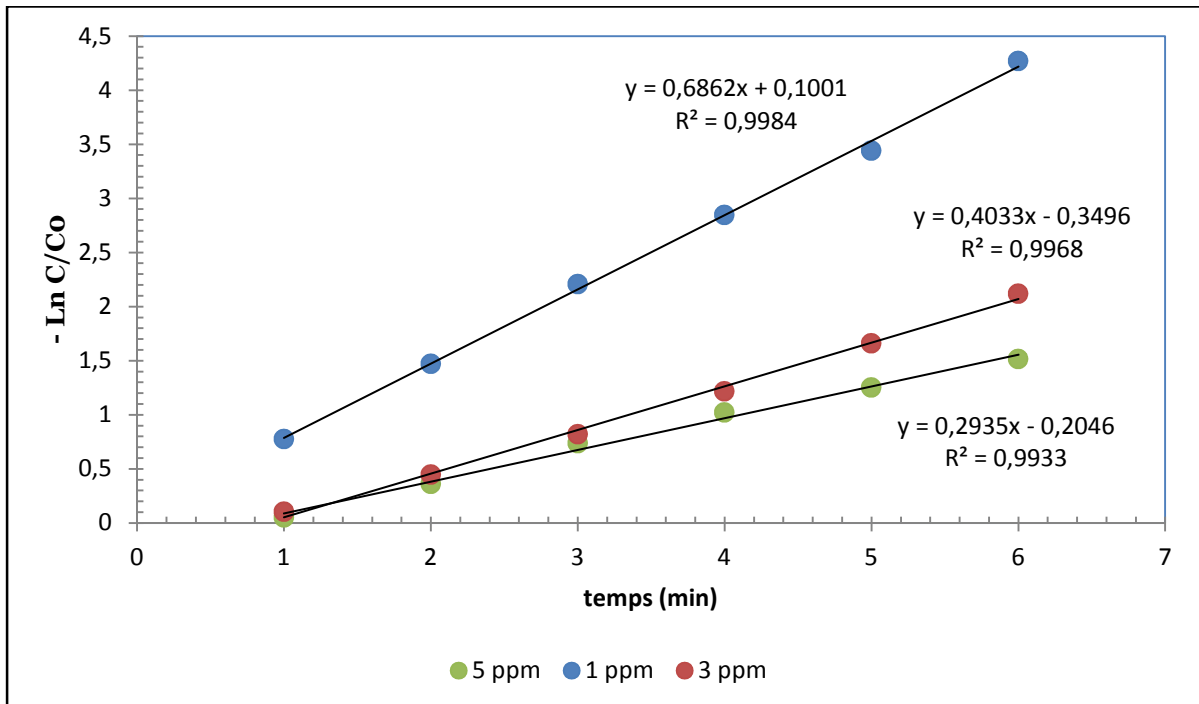
t : Temps d'irradiation (h)

L'application de cette simple loi du premier ordre aux résultats sur la dégradation des colorants conduit à une application très correcte, comme le montre les figures I.8 et le tableau I.3 ci-dessous. Le traçage de $L_n \left[\frac{[R]_0}{[R]_t} \right]$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à K_{ap} .

Les figures I.8 illustre le traçage de $\ln \left[\frac{[R]_0}{[R]_t} \right]$ en fonction du temps pour chaque colorant à différentes concentrations initiales. Les figures montrent que, la dégradation photocatalytique des trois colorants, suit en effet une cinétique de premier ordre dans notre cas c.à.d. pour la solution diluée ce qu'on n'a pas des fois dans le cas des solutions concentrées. Les constantes apparentes de disparition sont dans l'ordre décroissant avec l'augmentation de la concentration ce que justifiée-nos résultats.



(a)



(b)

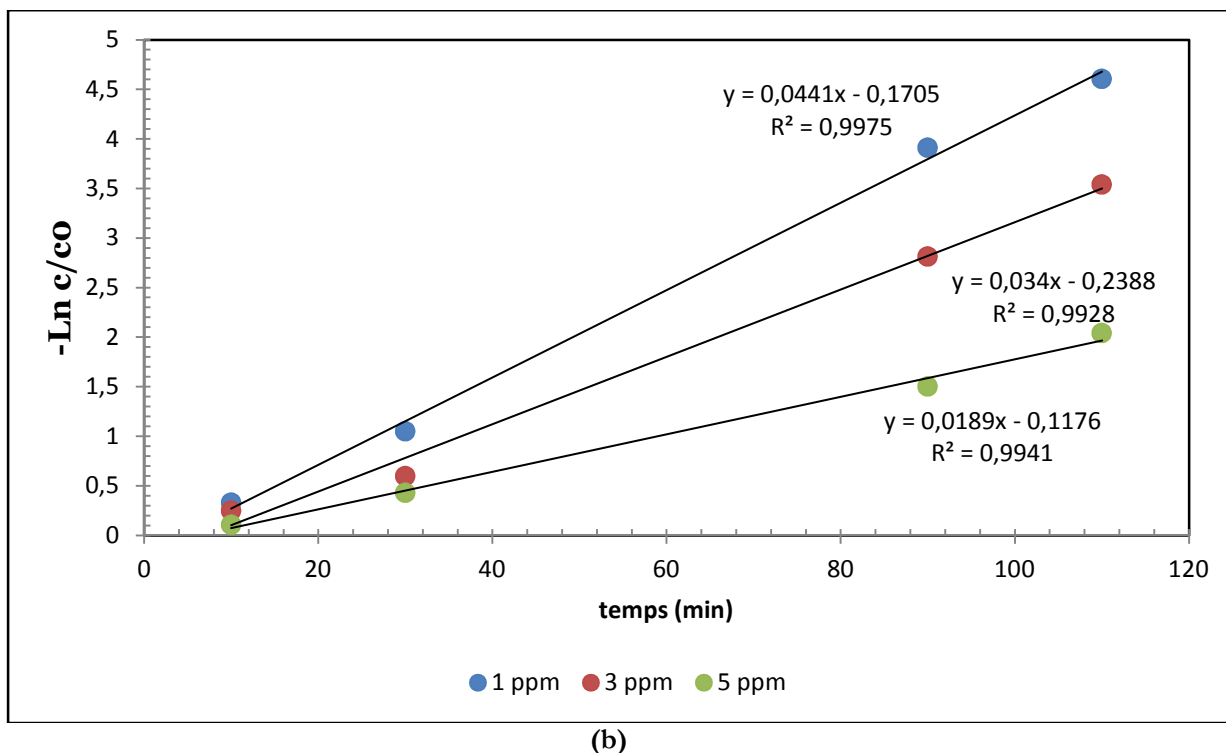


Figure I.8 Détermination des constantes de vitesses apparentes de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

Tableau I.3 : Constantes de vitesses apparentes (kapp) de l'influence de la concentration initiales de la solution sur la photolyse

Concentration	Bleu hydron		Bleu solfonyle		Bleu cibacron	
	K	R^2	K	R^2	K	R^2
1ppm	0.014	0.995	0.686	0.998	0.044	0.997
3ppm	0.007	0.997	0.403	0.996	0.034	0.992
5ppm	0.004	0.999	0.293	0.993	0.018	0.994

Cette loi cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation des trois colorants par le système UV est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales comme le montre les Figures I.8 et les valeurs des coefficients de corrélation des droites obtenues. On constate que la constante apparente de réaction (kapp) augmente lorsque la concentration initiale en colorant diminue.

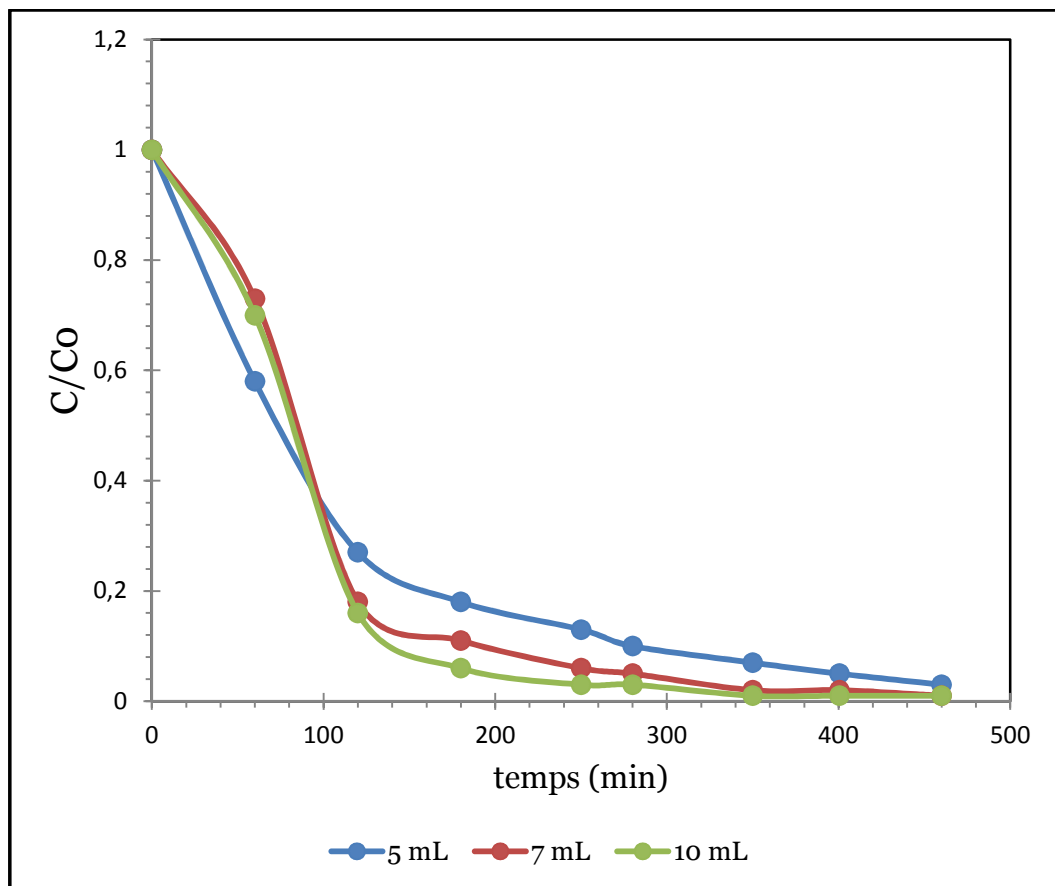
À partir de ce tableau, on peut déduire que :

- Les constantes apparentes dépendent des conditions opératoires appliquées (concentration de colorants, volume en H_2O_2 , PH de la solution)
- Les constantes apparentes de ces trois colorants sont de même ordre
- La valeur de la constante apparente augmente avec des concentrations plus faibles

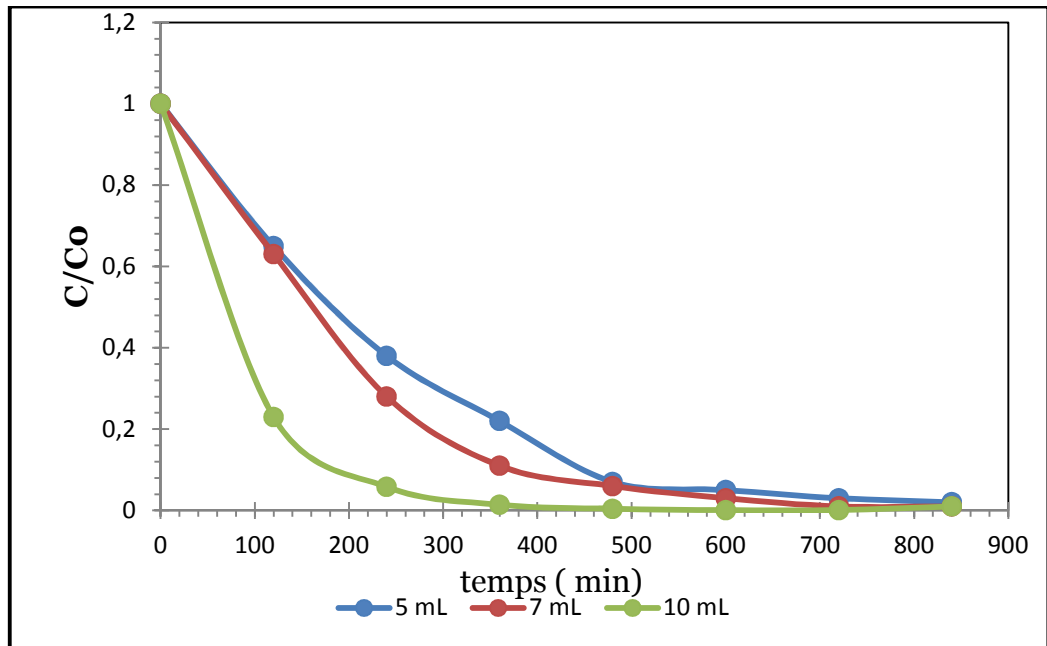
- Les constantes de vitesse absolues des colorants (BH), (BC) sont très proches. Ceci peut être expliqué par le fait que ces colorants appartiennent à la même famille

I.4.4 Modélisation de l'influence de volume en H_2O_2 sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

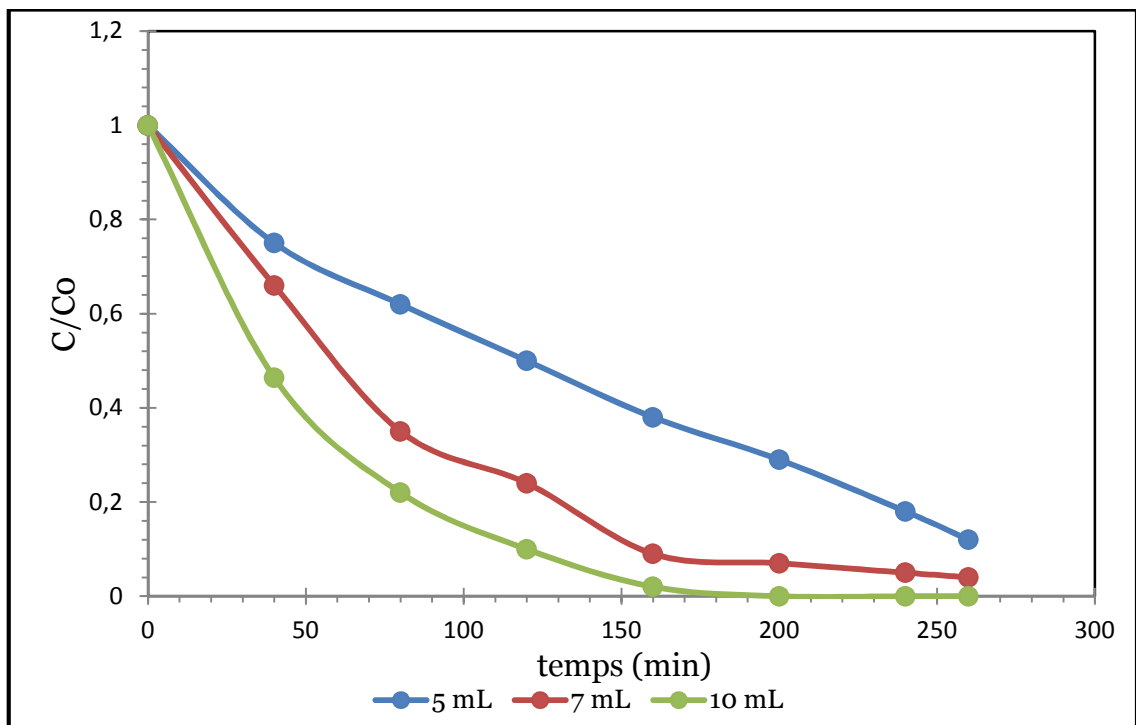
La dégradation des trois colorants (5ppm, pH de la solution) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différents volumes de peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures suivantes.



(a)



(b)



(c)

Figure I.9 : Modélisation de l'influence de volume en H_2O_2 sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) B

Ces résultats montrent que le meilleur rendement est donné par le volume en catalyseur H_2O_2 le plus élevé : Ceux-ci peut être expliquée, par le faite qu'une concentration faible ne produit pas suffisamment d'entité oxydante HO^\bullet responsable de la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur va engendrer une augmentation du nombre de sites actifs dans la solution (**Capon et al, 1999**) qui conduira à un nombre plus important de radicaux hydroxyles favorisant une très bonne dégradation des colorants.

Un effet d'écran pour les fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène ne peut pas être exclu. De même l'oxygène dissous joue également un rôle essentiel dans le mécanisme. Les travaux de (**Karpel et al, 1997**) sur la photolyse du composé organique en présence de peroxyde d'hydrogène montrent ce rôle essentiel de l'oxygène dissous. Enfin, la configuration des réacteurs peut jouer également un rôle important, notamment la puissance de la lampe.

On observe alors que :

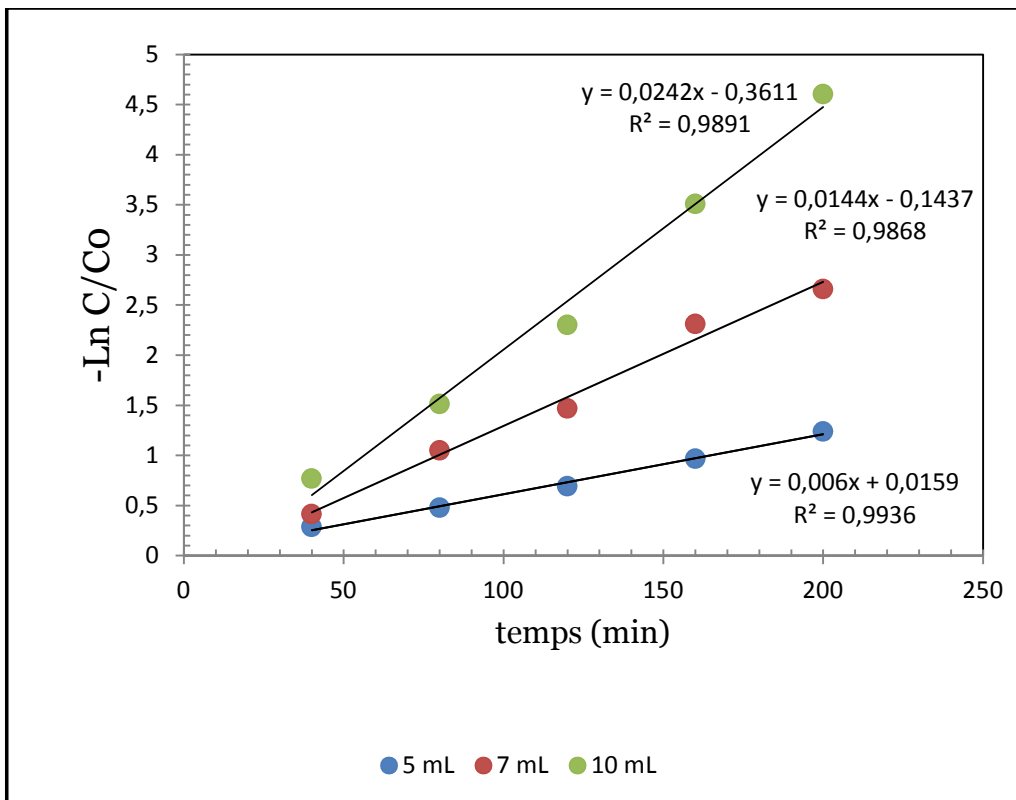
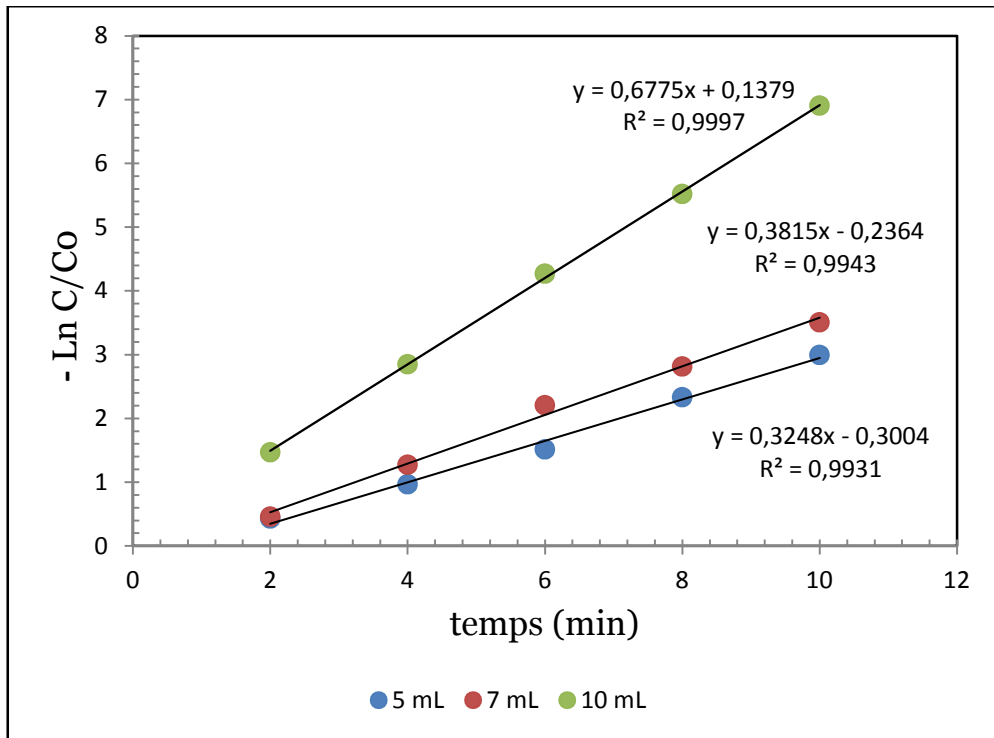
* L'efficacité de ce procédé croît sensiblement avec l'augmentation de la dose en H_2O_2 .

*L'efficacité de ce procédé, réside essentiellement à la contribution des radicaux HO^\bullet produits in situ de la photolyse de H_2O_2 à 254 nm. Ces entités, très réactives, participent à la photo dégradation du colorant par un processus radicalaire.

I.4.4.1 Approche cinétique (*détermination des constantes cinétiques*)

L'application d'une simple loi du premier ordre aux résultats sur l'effet de volume conduit à une application très correcte, comme le montre les Figures I.10

Ces résultats montrent que la vitesse initiale d'oxydation des trois colorants augmente, lorsque le volume en H_2O_2 augmente car la constante cinétique passe de 0.006 à 0.011 puis se stabilise pour des volumes élevés. Un effet d'écran pour les fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène ne peut pas être exclu car d'après (**Braunet al., 1986 ; Ghalyet al., 2001**), il existerait un rapport étroite entre la quantité de l'oxydant et la concentration à oxydé pour lequel l'élimination des polluants organiques serait optimisée.



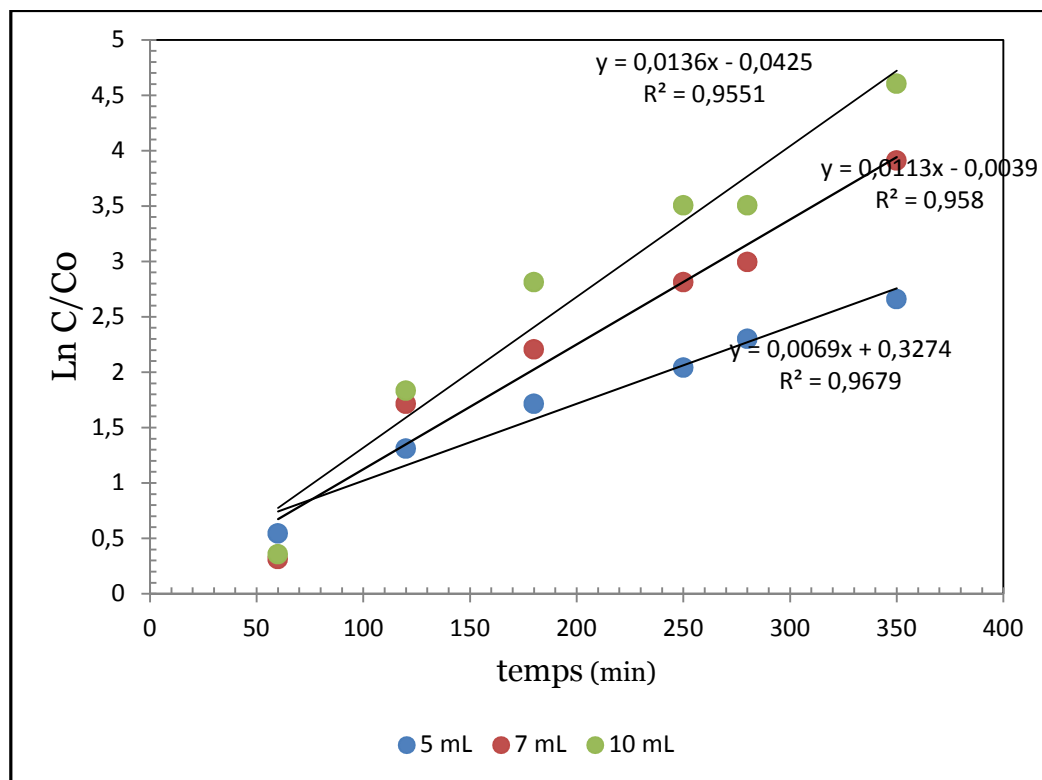


Figure I.10 Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de volume en H₂O₂ sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

Tableau I .4 : Constantes de vitesses apparentes (kapp) de l'influence de volume en H₂O₂ sur la photolyse

Volume H ₂ O ₂	Bleu hydron		Bleu solfonyle		Bleu cibacron	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²
5 mL	0.006	0.967	0.324	0.999	0.006	0.989
7 mL	0.011	0.958	0.381	0.994	0.014	0.986
10 mL	0.013	0.995	0.677	0.993	0.024	0.993

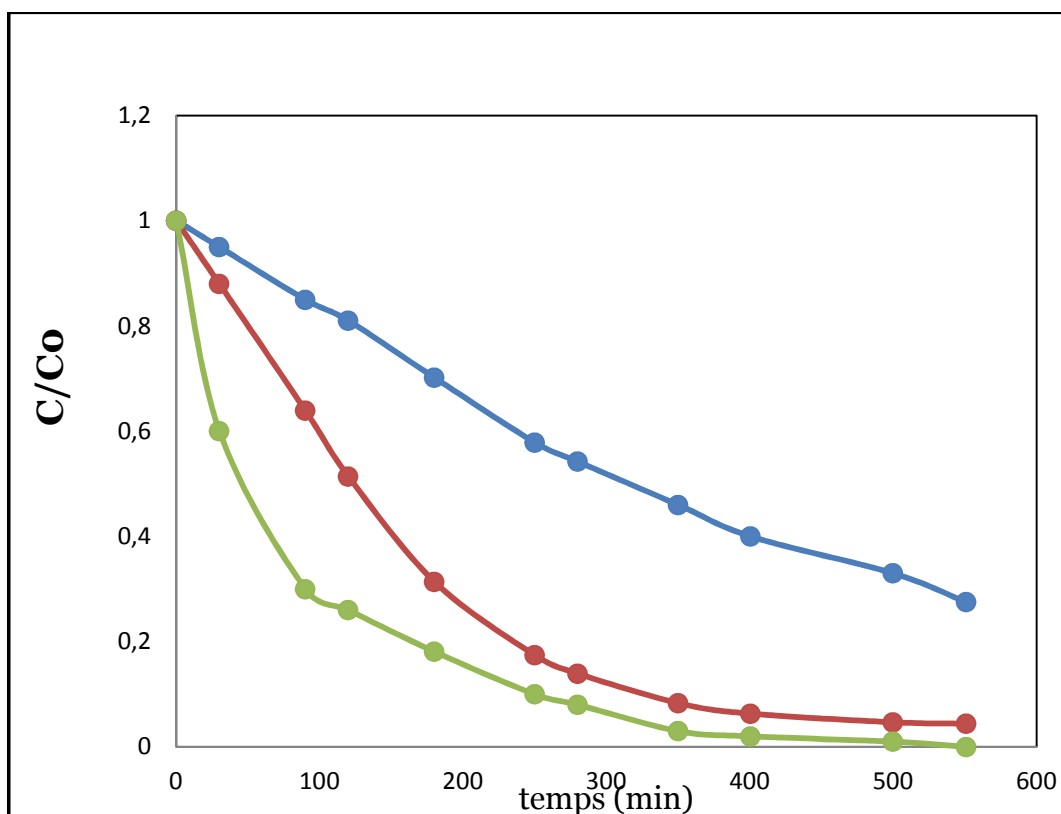
Cette interprétation cinétique montre plus clairement que précédemment, par la valeur de la constante cinétique, que l'effet de l'oxydant n'est plus significatif pour des volumes faibles au dessous de 5mL. L'application presque parfaite de cette approche cinétique va permettre une comparaison plus aisée avec les autres travaux (**Pera-Titus et al, 2004**) les résultats obtenus montrent que :

- Les constantes apparentes de ces trois colorants ne sont pas de même ordre.
- La valeur de la constante apparente augmente avec des volumes plus grands.

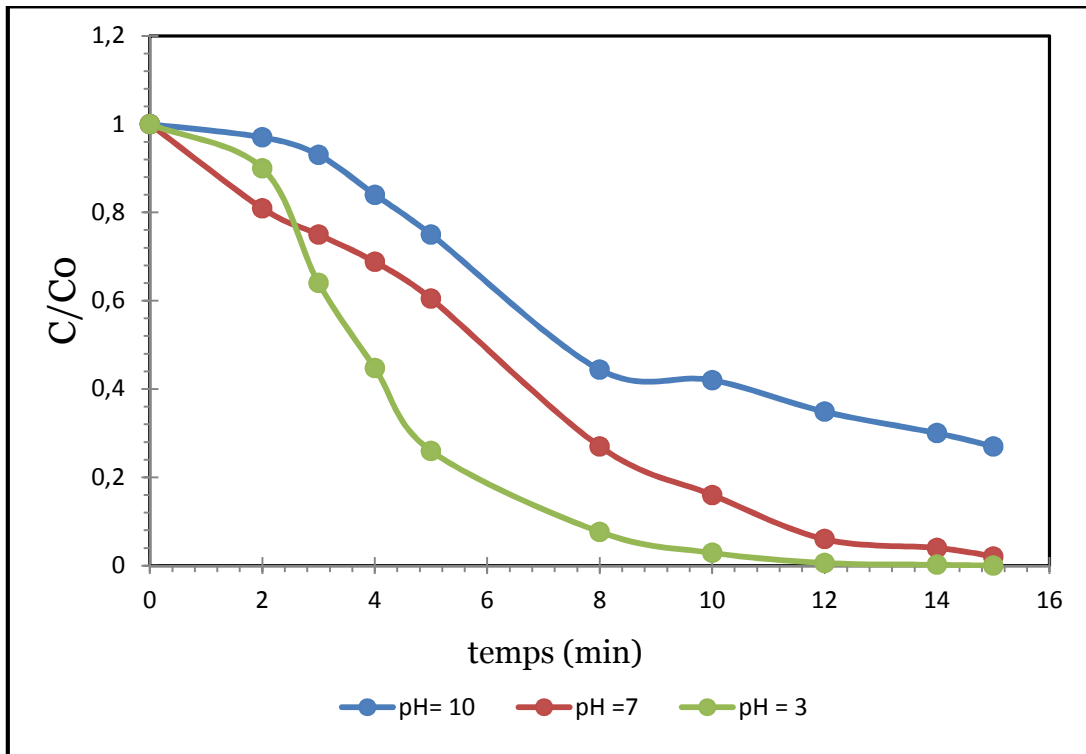
I.4.5 Modélisation de l'influence de PH de la solution sur la photolyse de différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

Le PH joue un rôle marquant et ardu dans le système de photolyse en présence d'un catalyseur (Guitonneau, 1988b ; Tace, 1992). En effet, le pKa de H_2O_2 est de 11,7 et à partir de PH 8,5-8,7, l'effet de la présence de HO_2^- est significatif. On peut donc avoir deux effets.

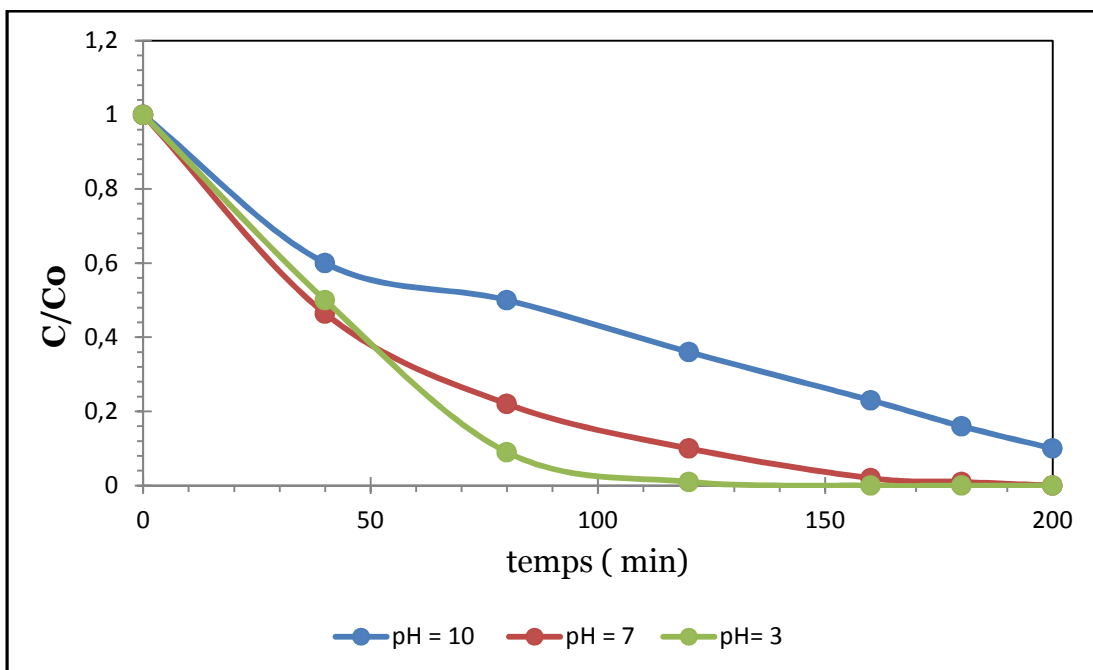
- L'accélération de la vitesse de dégradation due à l'accélération de la réaction de photolyse de HO_2^- ($\epsilon_{\text{HO}_2^-} = 240 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), donc l'augmentation de la production de radicaux HO^\bullet ce que l'on constate dans le cas du malathion.
- La diminution de la vitesse de dégradation due à la compétition plus élevée de la réaction des radicaux HO^\bullet avec HO_2^- , puisque la constante de vitesse du radical HO^\bullet avec l'ion HO_2^- est plus importante (100 fois plus grande) qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène ce que l'on constate dans le cas des colorants. Les figures I.11 rapporte les cinétiques de dégradation de chaque colorant en fonction du PH.



(a)



(b)

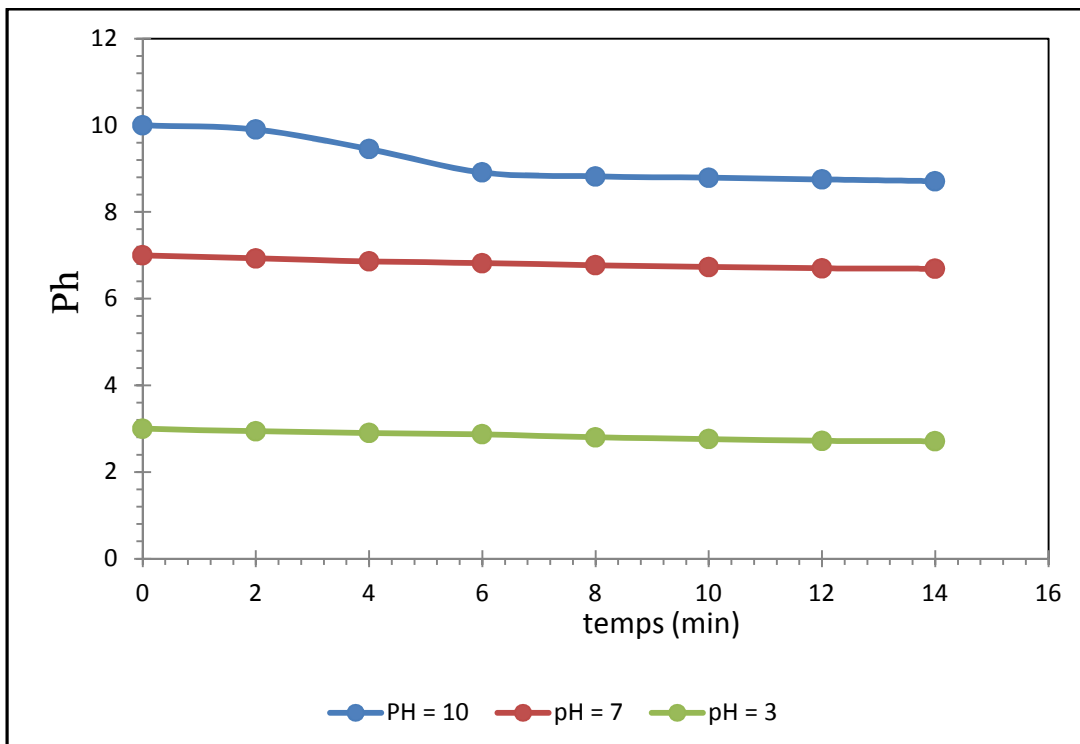
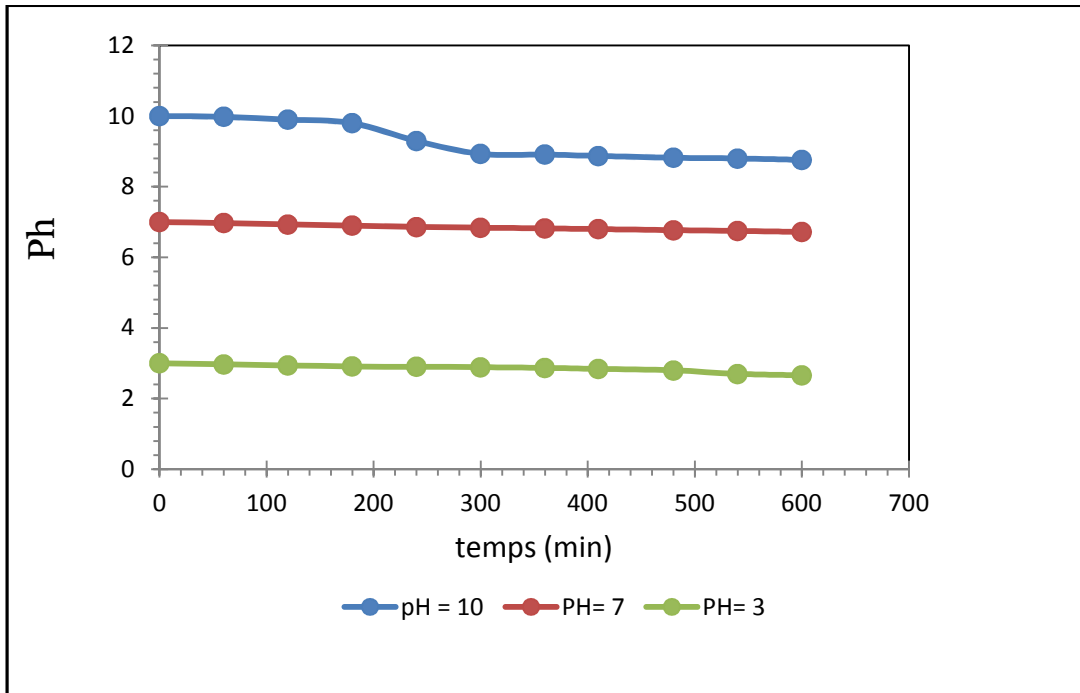


(c)

Figure I.11 Modélisation de l'influence de PH de la solution sur la photolyse différents colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

Les résultats de ces tests montrent qu'un meilleur rendement de la dégradation photocatalytique est obtenu en milieu acide (PH = 3), il est de l'ordre de 99,85 % avec un volume en H₂O₂ égale à 5ml. Les résultats sont représentés par les figures I.11

L'interprétation de l'effet du PH semble être délicate en raison de la complexité du mécanisme réactionnel de la photodégradation qui dépend à la fois de l'attaque des radicaux hydroxyles, de l'oxydation et éventuellement du caractère acido-basique du colorant suivant le pH du milieu (Cooper, 1999).



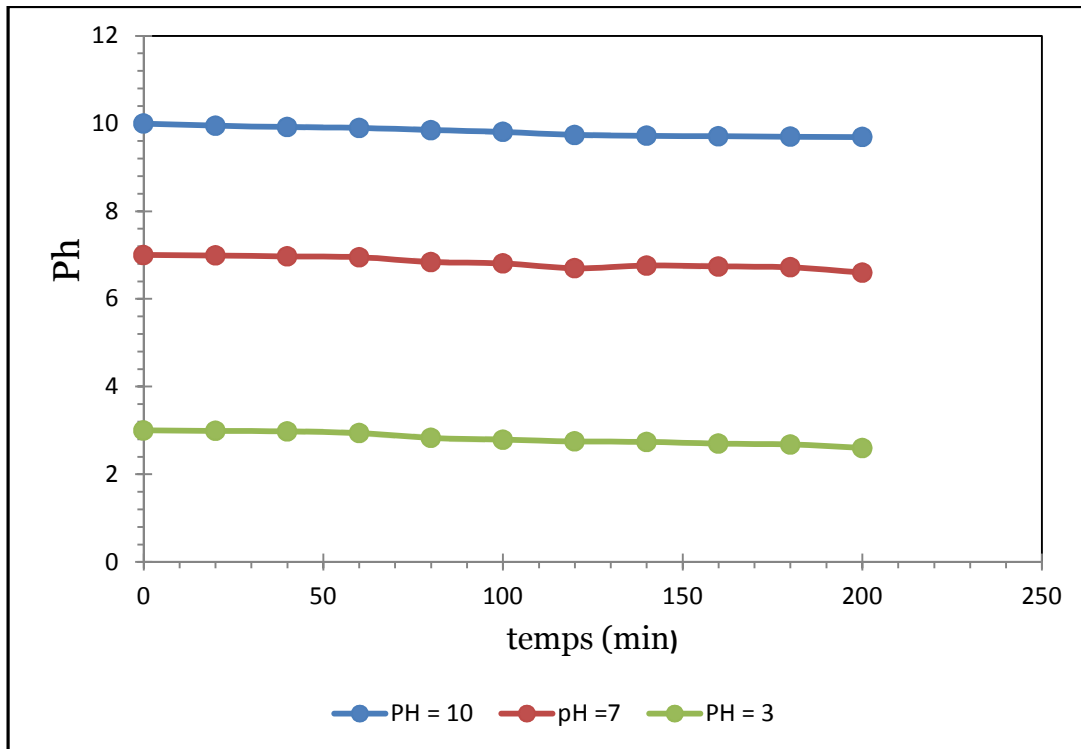
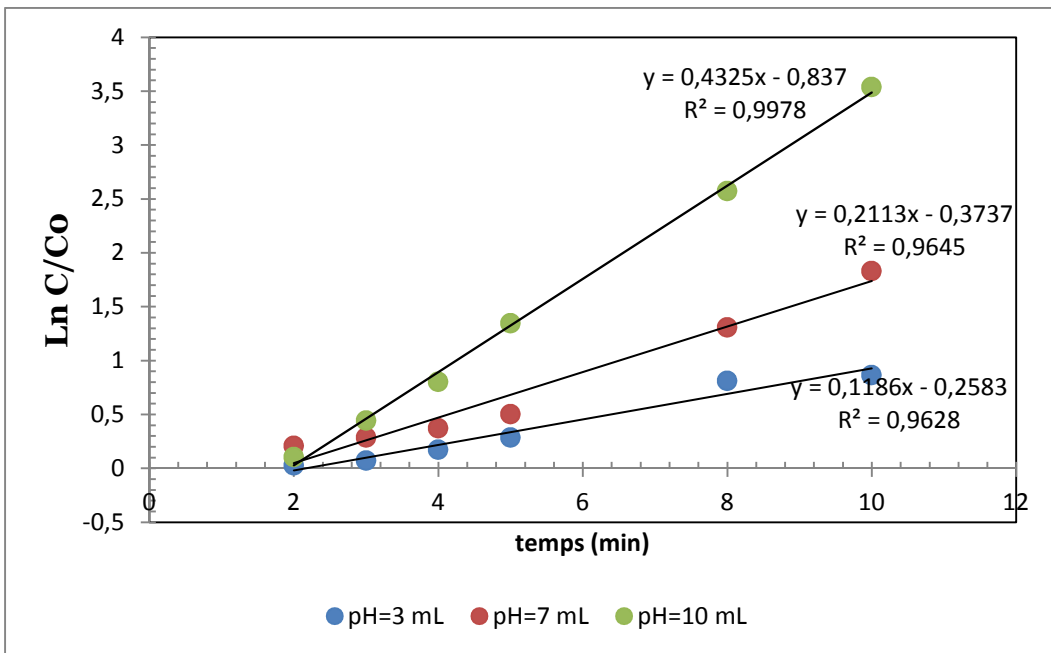
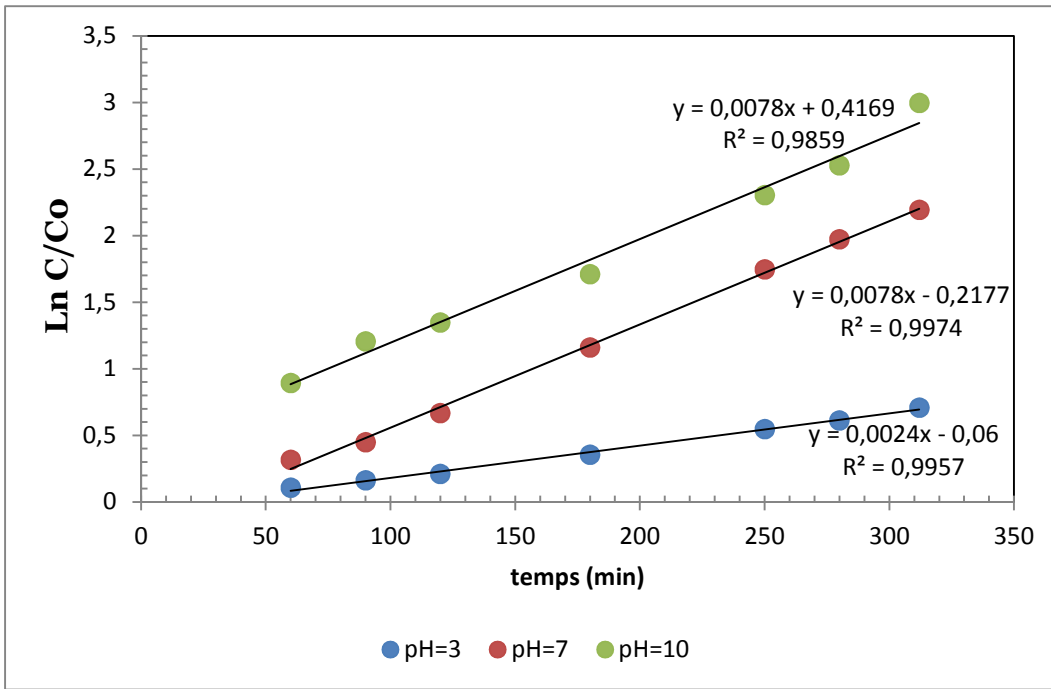


Figure I.12 : Evolution du pH de la solution de colorant à dégrader par le procédé UV/H₂O₂ (a) BH, (b) BS, (c) BC

L'évolution du pH de la solution montre que quel que soit le pH initial de la solution de colorant décroît faiblement pour arriver à des paliers correspondants aux mêmes domaines. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'atteinte d'un équilibre.

I.8.1 Approche cinétique (*détermination des constantes cinétiques*)

De la même manière, pour l'effet de pH, en observant les cinétiques de photodégradation des trois colorants, nous constatons que les points expérimentaux forment une droite entre 0 et 6 heures d'irradiation. Ce qui serait en accord avec une cinétique de photodispartion d'ordre 1. Le tableau I.5 regroupe les constantes cinétiques du premier ordre et les coefficients de régression linéaire pour chaque colorant.



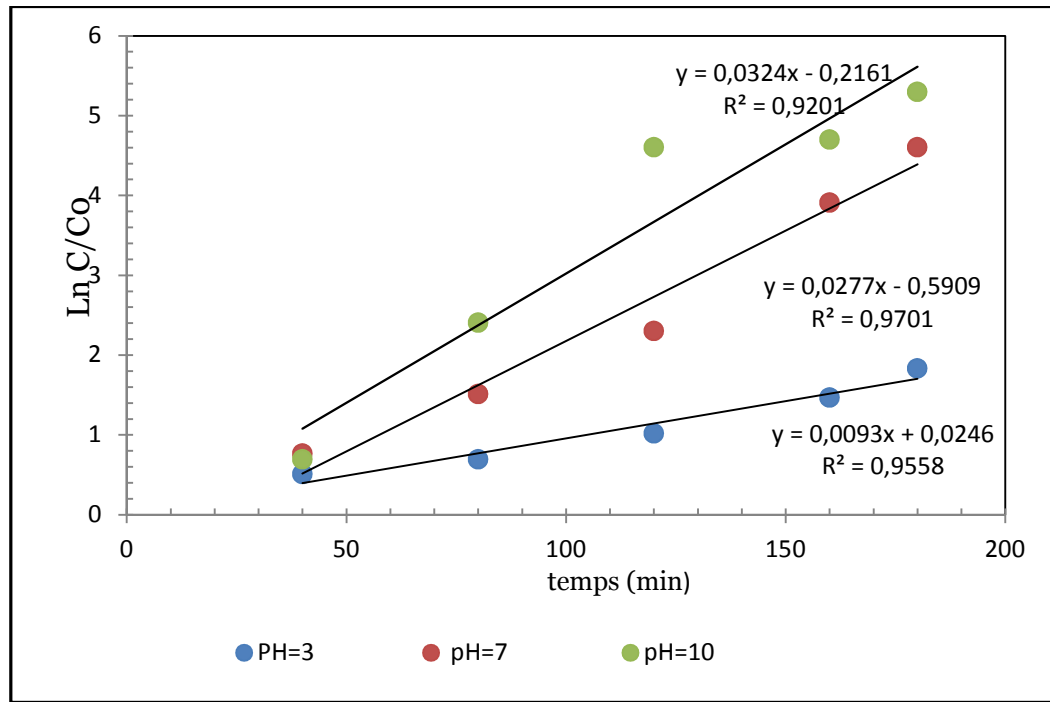


Figure I.13 Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de pH sur la photolyse de différents des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

Tableau I.5 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) de l'influence de PH sur la photolyse des colorants

pH	Bleu hydron		Bleu solfonyle		Bleu cibacron	
	K	R^2	K	R^2	K	R^2
10	0.07	0.985	0.432	0.997	0.032	0.920
7	0.007	0.997	0.211	0.964	0.027	0.970
3	0.002	0.995	0.118	0.962	0.009	0.955

- Les constantes apparentes de ces trois colorants ne sont pas de même ordre.
- La valeur de la constante apparente augmente avec des valeurs de pH plus grands.

I.5 CONCLUSION

Au terme de ce chapitre, nous avons montré que les trois colorants azoïques sont totalement éliminés des solutions d'une part par photolyse directe UV et d'autre part par un procédé d'oxydation avancée : H₂O₂/UV, Cette technique est basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse. Un avantage important de ce procédé est la diminution significative des doses de réactifs et par conséquent l'élimination de la formation des boues. L'étude de l'influence des facteurs qui affectent la dégradation photolytique, a montré que :

- Le procédé d'oxydation avancée photolyse est capable de dégrader efficacement les trois colorants.
- La dégradation photocatalytique des colorants est corrélée à la sensibilité de ces colorants par rapport à la concentration initiale en colorants car la constante cinétique de dégradation augmente à mesure que la concentration initiale du colorant diminue.
- L'existence d'un rapport étroit entre la teneur en eau oxygénée initiale et la concentration initiale des colorants à dégrader. Ce rapport n'est pas parfaitement défini mais une concentration en eau oxygénée insuffisante donnera des taux d'abattements faibles et de grandes quantités en eau oxygénée peut inhiberont le mécanisme radicalaire ayant lieu dans ce genre de dégradation.
- Le PH est un paramètre à prendre en considération. L'efficacité est meilleure pour de PH acide l'utilisation d'un catalyseur qui, accélère la dégradation. Cette accélération est encore plus nette avec de potentiel en hydrogène basique.

CHAPITRE II

ÉLIMINATION DES COLORANTS TEXTILES PAR PROCEDE FLOCCULATION-COAGULATION

II.1 Introduction

L'objectif de cette étude consiste à étudier l'efficacité et l'applicabilité d'un procédé physico-chimique appelé floculation coagulation pour traitements des colorants. L'influence de la concentration en polluant, de la quantité de catalyseur et du Ph de la solution sur la qualité du procédé sera appréhendée. En utilisant la méthodologie des plans factorielle complète, une modélisation des effets de ces différents paramètres sur la constante cinétique. Notre démarche pourra être résumée en deux étapes essentielles. La première étape est consacrée à l'étude cinétique de l'effet de la concentration de la solution et de la dose en coagulant ainsi que le Ph de la solution. Une deuxième étape, basée sur l'utilisation des plans factorielle complète avec détermination les niveaux des factures à tester. Des graphes des effets des facteurs, permettra d'évaluer les effets des différents paramètres sur les performances du procédé. Le choix d'un procédé pour le traitement des rejets dépend d'un certain nombre de facteurs dont les plus significatifs : La composition de l'effluent, le type de la réutilisation, la qualité des besoins et la dimension de l'installation.

Très récemment plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement des colorants de textile par coagulation (**Tan, 2000; Georgiou, 2003; Kim 2004; Yang, 2005**), alors que d'autres ont couplé la coagulation avec les techniques d'oxydation et d'ozonation pour le traitement des rejets textile (**Kang, 2002**).

II.2 Matériel et méthodes

II.2.1 Caractéristiques de coagulant utilisé

Au cours de nos essais, nous avons utilisé comme réactif coagulant le sulfate d'aluminium en poudre 18 fois hydraté ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) d'une masse molaire 666 g mol^{-1} et d'une pureté entre 95-105% d'une marque PANREAC préparé par dissolution dans l'eau distillée. Une solution mère de 5 g L^{-1} est préparée périodiquement

II.2.2 Produits chimiques utilisés :

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau III.1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude

Produit	formule	Pureté
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98%
Acide Chlorhydrique	HCl	99%

II.2.3 Dispositif expérimental :

Dans les essais de coagulation floculation par Jar tester de type Wise Stir nous avons testé le coagulant le sulfate d'alumine $Al_2(SO_4)_3$ le système « Jar teste » est constitué de six bécards d'un litre mené chacun d'un bras équipé de pale capable de générer une vitesse de rotation maximale de 300 Tr/min et équipé d'une lampe à la base qui nous permet de visualiser les floes formés.



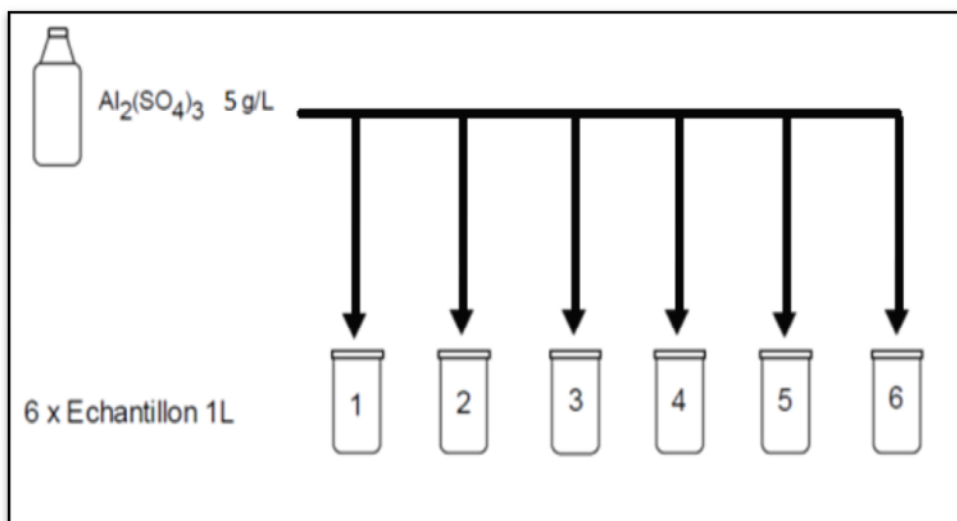
Figure II.1 : le dispositif expérimental (Jar test)

II.2.4 Mode opératoire

Cette étude décrit le traitement de trois types de colorants en utilisant le procédé physico-chimique, consiste en une coagulation-floculation à différentes concentrations du coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), à différentes concentration de colorants et différentes valeurs de ph dont le but de déterminer les conditions optimales de la coagulation floculation.

Les expériences ont été effectuées en utilisant le dispositif décrit dans le paragraphe II.2.2 à Température ambiante :

- Préparer les béciers de 1 litre (06 béciers) en y versant 1 litre de solution à traiter est préparée à partir d'une eau distillée et de colorant ; les différentes concentrations sont obtenues par dilution.
- Les pH acides ou basiques sont obtenus par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de soude NaOH à 1 N et d'acide sulfurique H_2SO_4 à 1 N.
- Placer les béciers sur la rampe de floculation à $\frac{3}{4}$ de la profondeur leurs profondeurs.
- Ajouter simultanément le coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à différentes concentrations.
- l'ajout de coagulant est suivi d'un mélange rapide en bécier à environ 200 Tr/min pendant 30 secondes. Afin d'obtenir des floes plus gros et plus facilement décantables le mélange est suivi d'une période de 40 à 60 minutes durant laquelle la vitesse de rotation des pales est de 40 à 150 Tr/min.
- des prélèvements sont effectués :
- 30 secondes juste après l'ajout du coagulant (après la phase de la forte agitation) ensuite chaque 1 minute pendant un intervalle de 10 minutes puis chaque 5 minutes pendant un intervalle de 60 minutes
- Filtrer les prélèvements récupérés à l'aide d'un papier filtre N° 5
- Analyser par spectrophotomètre la solution filtrée et Caractériser les floes récupérés.



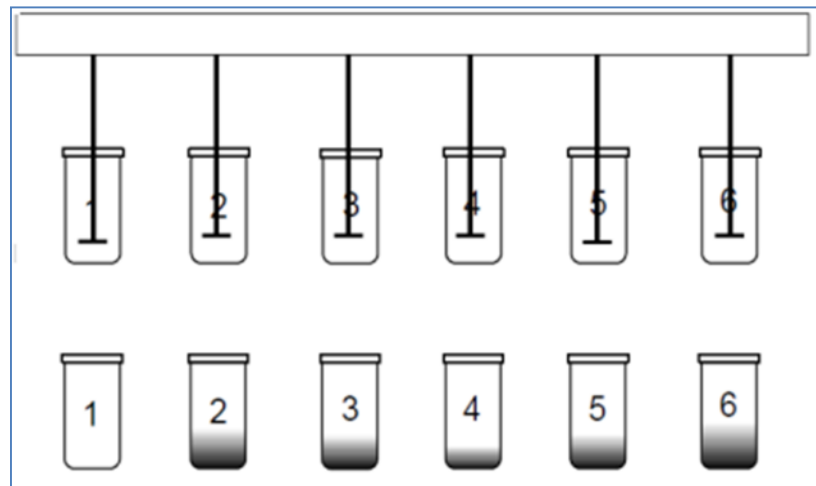


Figure II. 2 : Le mode opératoire en Jar test

II.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

II.3.1 Mise en évidence des floes formés :

Comme le montre la figure II.3 l'ajout de sulfate associé aux étapes de coagulation, floculation et sédimentation produit des floes (bêcher du bas) susceptibles de contenir une partie du sulfate présent dans l'effluent traité en Laboratoire.



Figure II.3 : Le colorant avant et après traitement

II.3.2 Optimisation des conditions opératoires :

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la conception et l'optimisation des systèmes industriels est un étape

important pour l'étude des cinétiques de réaction coagulation floculation des colorants en fonction de la dose du coagulant et du temps, de la concentration initiale constante a été réalisée.

II.3.3 Modélisation de l'influence de la concentration du coagulant :

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude de l'influence de la charge en coagulant sur les trois colorants étudiés. Pour ce faire nous avons établi une série d'essais, nous avons fait varier les concentrations en allant de 2.5 à 20 mg L⁻¹, ces teneurs sont celles qu'on retrouve dans la bibliographie. La teneur en colorant a été fixée à 5 mg L⁻¹. Le volume réactionnel est de 1000 mL. Le Ph initial est de 7.5

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures II.4 respectivement le Bleu Cibacron (BC), le Bleu Hydrone (BH), le Bleu Sulphonyl (BS).

De chaque graphe suivant, nous avons extrait les données relatives à un temps de traitements de 30 minutes. Cette dernière durée est choisie de façon à respecter le temps de coagulation communément utilisé en industrie qui est de 20 à 30 minutes. Ces données nous les avons portées en fonction de la charge en coagulant utilisée (les graphes) Ces types de graphes permettent une meilleure visualisation des optima.

On peut constater sur les graphes de la figure II.4 qu'une décoloration partielle est obtenue pour les trois colorants étudiés cependant avec des performances très variables, Pour les colorants BC & BH, les meilleurs taux d'abattement se situent aux environs de 45 %, par contre pour le colorant BS, les meilleures performances sont autour de 77%.

On rappelle que les solutions des cations métalliques des sels d'aluminium créent des liaisons avec six molécules d'eau environnante. La force de ces liaisons est telle qu'une des liaisons O-H d'une molécule d'eau s'en trouve fragilisée et l'ion H⁺ est relégué dans la solution. Il se crée alors un groupement hydroxyde qui réduit la charge du cation métallique. Ce procédé de dissociation des molécules d'eau est connu sous le nom d'hydrolyse. Il est important de mentionner que l'apparition de H⁺ provoque obligatoirement une baisse de Ph (4.5 dans notre cas) et une consommation d'alcalinité.

La vitesse de la réaction d'hydrolyse, tout comme la nature des espèces formées, dépend étroitement de la concentration des sels d'aluminium en solution et du Ph du milieu. Les produits d'hydrolyse regroupent des monomères cationiques, des polymères cationiques complexes, des microcristaux et un précipité d'hydroxyde de l'ion métallique.

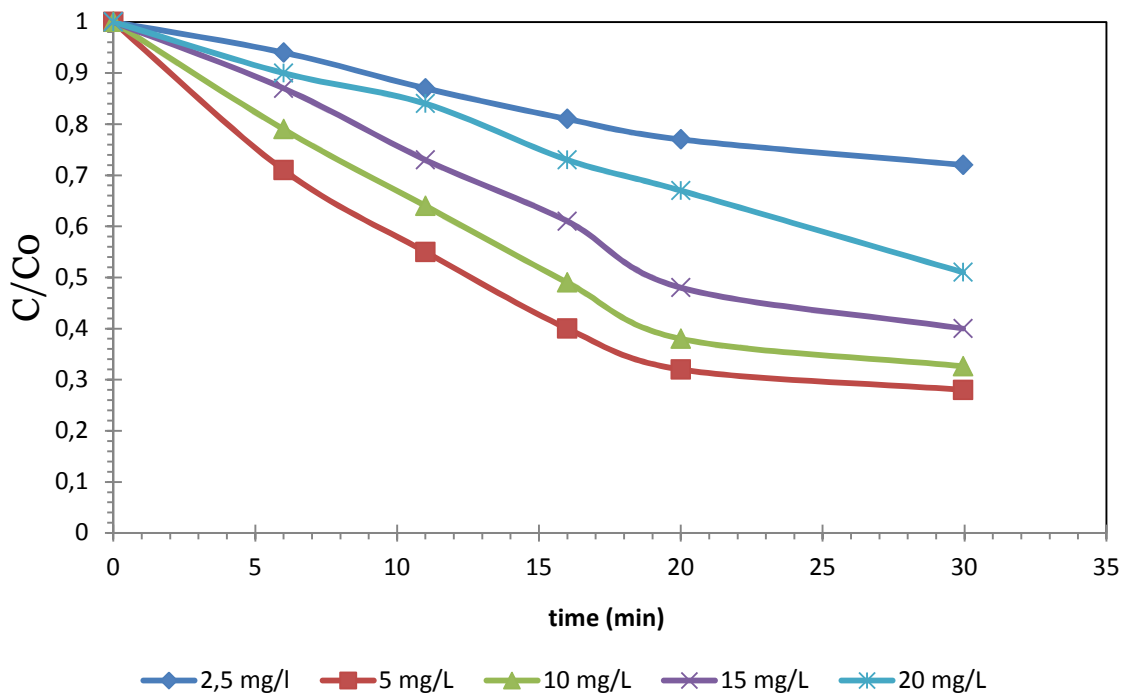
Aux faibles concentrations et dans des conditions de Ph favorables, la coagulation par les sels d'aluminium se fait par neutralisation des charges de surface des particules en suspension. Les monomères cationiques solubles issus de l'hydrolyse s'adsorbent à la surface des particules (minérales et organiques) de signe contraire et provoquent une neutralisation de leurs charges de surface. L'adsorption de ces produits d'hydrolyse est plus forte que celle de l'ion métallique (Al³⁺).

Dans de telles conditions, on retrouve dans la suspension des monomères cationiques solubles et des hydroxydes cationiques précipités qui participent activement à la phase de coagulation floculation.

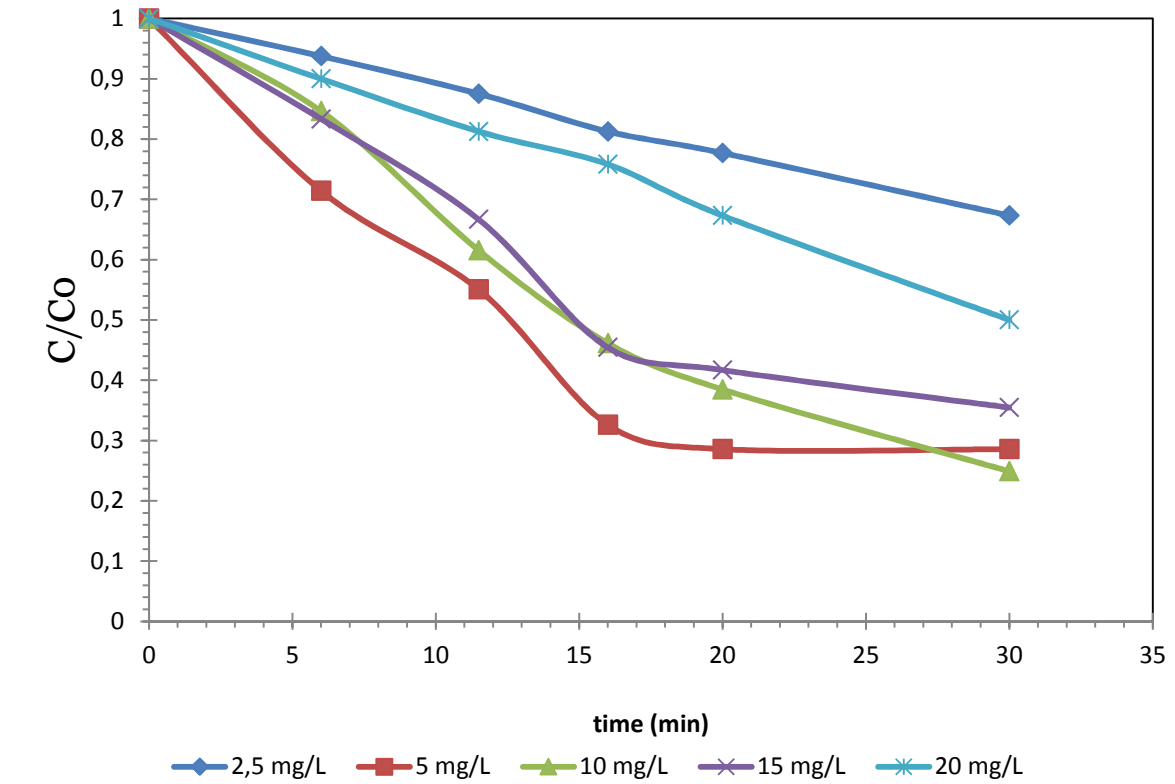
Ces deux espèces participent donc à la neutralisation des charges de surfaces des particules en suspension suivant un modèle appelé « Précipitation Charge Neutralisation ». Ce mode de coagulation est caractérisé par l'existence d'un dosage optimum de coagulant appelé concentration critique de coagulation (CCC) et que nous allons déterminer dans le cadre de cette étude. L'ajout d'excès de coagulant conduit à une inversion des charges de surfaces des particules qui deviennent positives et se rentabilisent.

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'étude des cinétiques de réaction coagulation floculation des colorants en fonction de la dose du coagulant et du temps, de la concentration initiale constante a été réalisée en faisant varier les doses du coagulant initiales de 1 à 20 ppm à Ph de la solution. Les figures II. 4. Rapportent les cinétiques de dégradation de chaque colorant avec le temps.

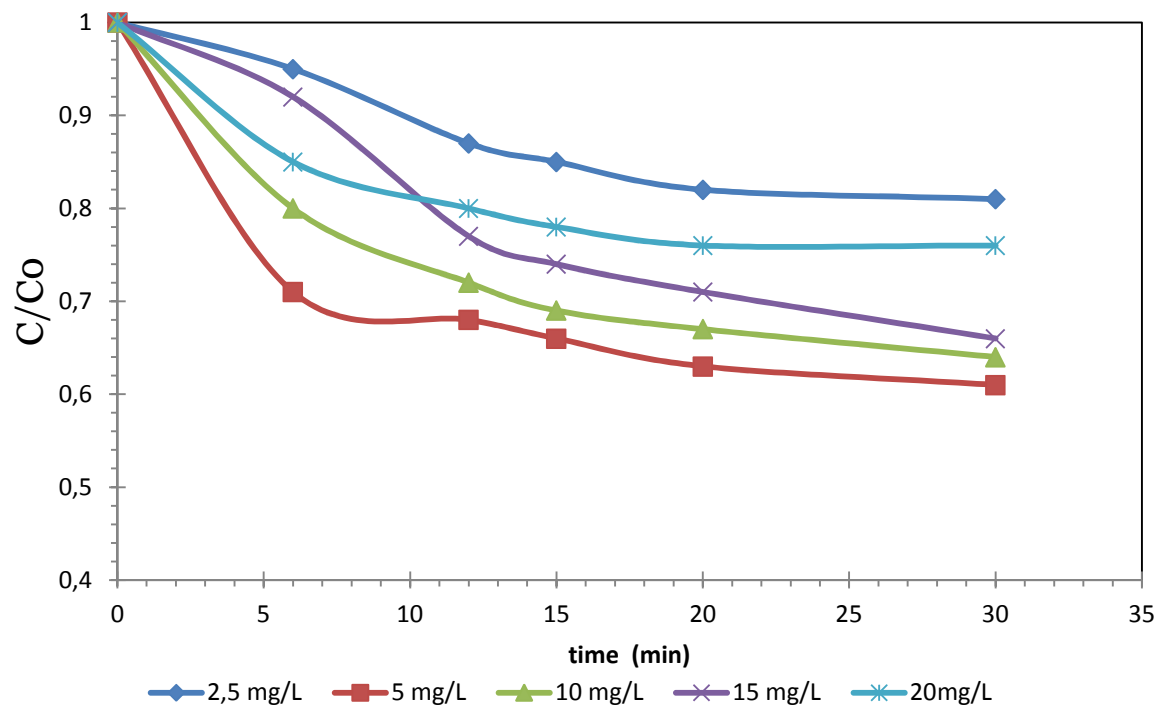
Pour l'étude de l'influence de la dose du coagulant sur le taux d'abattement de l'élimination pour les trois colorants, nos tests ont été réalisés sur des solutions colorées (5 mg/L) .Pour cela, nous avons adopté les doses de coagulant suivant : 0-2.5- 5- 10- 15- 20 mg/L



(a)



(b)



(c)

Figure II.4 : Modélisation de l'influence de la concentration du coagulant sur l'élimination des colorants (a)BC, (b) BH, (c) BS

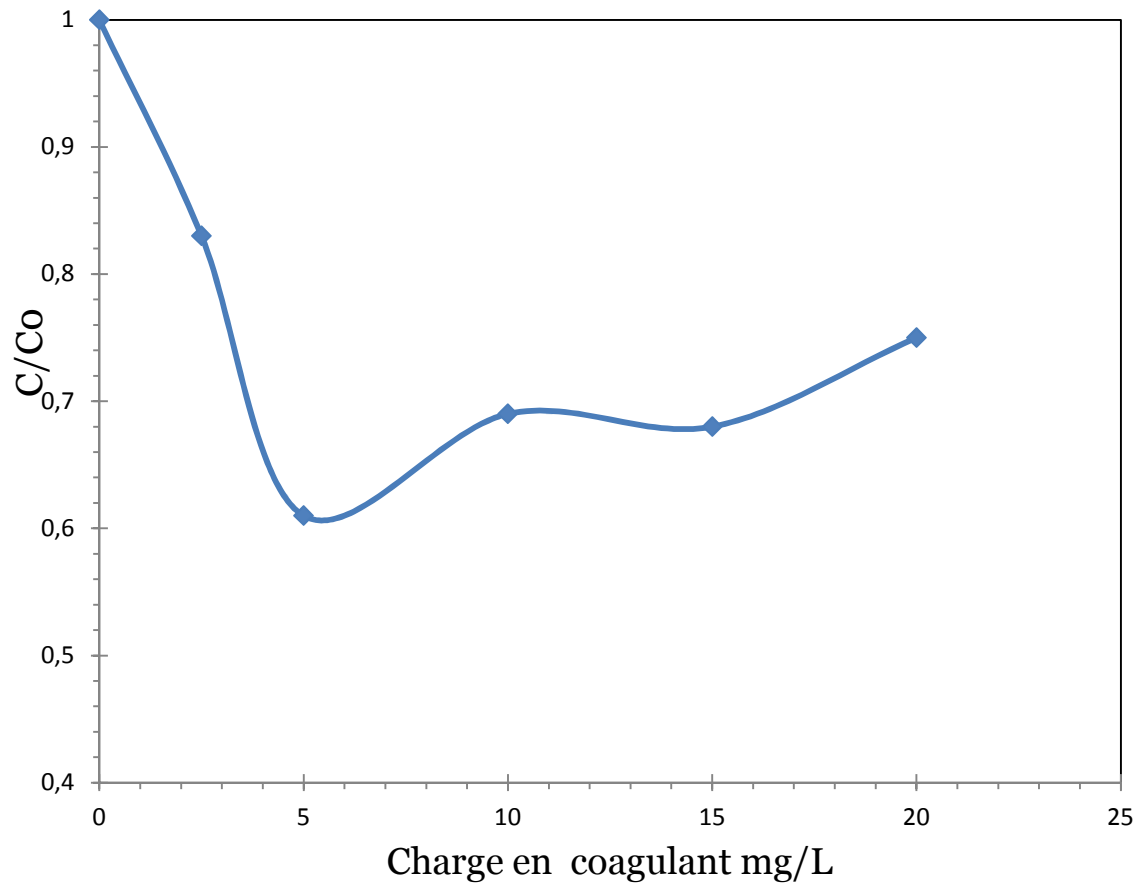
Nous avons constaté une bonne cinétique d'élimination pour une concentration de 5mg/L des trois colorants mais beaucoup plus pour le bleu solophonyl en utilisant $Al_2(SO_4)_3$ ou nous obtenons au bout de 60 mn d'exposition un abattement de 77% pour le BS et 64% pour le BH et 44% pour le BC. Il est clair que la l'application la floculation coagulation seule est peu efficace.

Avec l'augmentation de la dose du coagulant de 5 à 20mg/L, Le taux d'abattement diminue légèrement et ce pour la même concentration des trois colorants (5mg/L). Ce taux atteint des valeurs frôlant le seuil de l'abattement total (soit 77%) pour la concentration de 5mg/L du coagulant pour le BS, 64% pour le BH et 44% pour le BC. Et ce la est du au coagulant qui a joué son rôle à faible dose et qui a réagi sur les molécules colloïdales des colorants en déstabilisant les molécules en neutralisant les charges négatifs.

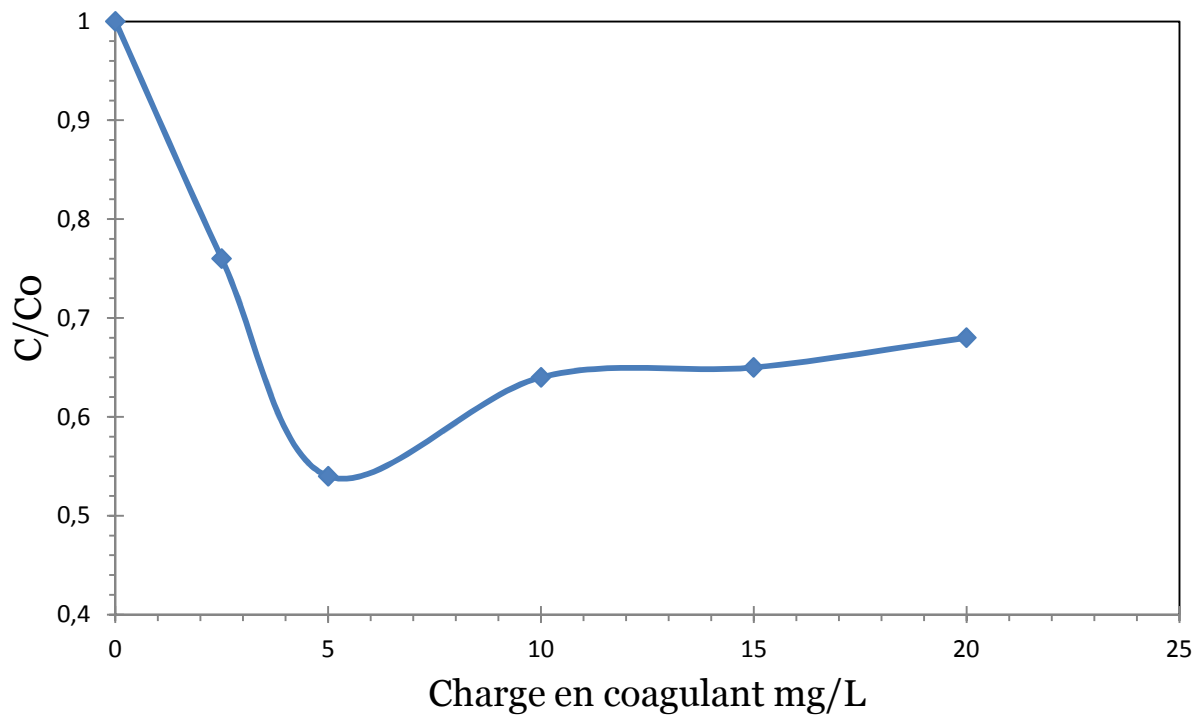
Sur les graphes des figures II.5 où sont portées les teneurs résiduelles (exprimées et rapportées aux concentrations initiales (C/C_0)) en fonction de la charge en coagulant pour une durée de traitement de 30 minutes, on retrouve les profils habituels en coagulation floculation. En effet, on peut voir sur les premières parties des courbes < 5 mg/L, une amélioration de la coagulation correspond à l'ajout des charges positives graduelles conduisant à la neutralisation des charges des particules (colorants). Pour le cas du colorant BC, la teneur est de 5 mg/L en coagulant représente la dose optimale et c'est celle qui correspond à la neutralisation des charges des particules ou leur pZ doivent être nulle.

Les floes formés durant cette phase sont de volume réduit mais par contre très compactes Au-delà de la dose optimale, on constate une rentabilisation des particules peu prononcées ou prononcées conduisant à une efficacité moindre. Durant cette étape, les floes formés sont de volumes plus grands mais peu compacts, le phénomène de sweepflow est constaté.

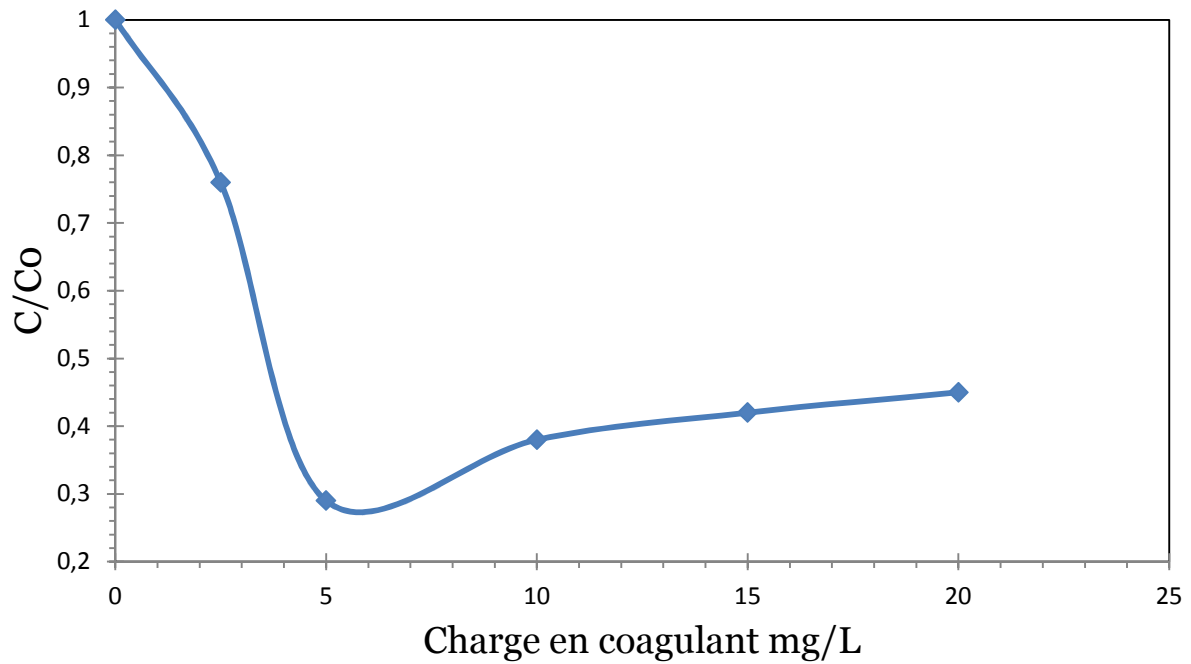
On peut toutes fois expliquer la rentabilisation des particules colloïdales (dans notre cas, les colorants) par l'hypothèse émise par **(Desjardins,1989)** qui suppose que les charges issues du surplus du coagulant sont adsorbées à la surface des particules. Les particules ainsi rentabilisées possèdent alors une charge inversée ce qui est contraire au but recherché.



(a)



(b)



(C)

Figure II. 5: Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 30 minutes (a) BC, b (BH), c (BS))

II.3.4 Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation

En second lieu, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude de l'influence et de vitesse d'agitation et du temps d'agitation, et ce pour les trois colorants étudiés. Pour ce faire nous avons établi trois séries d'essais, nous avons fait varier la vitesse d'agitation des pales du jar test de 20 à 160 Rpm, ces vitesses sont celles qu'on retrouve dans la bibliographie. La teneur en colorant a été fixée à 150 Rpm et le volume réactionnel est de 1000 ml. Le pH initial est de 7.5

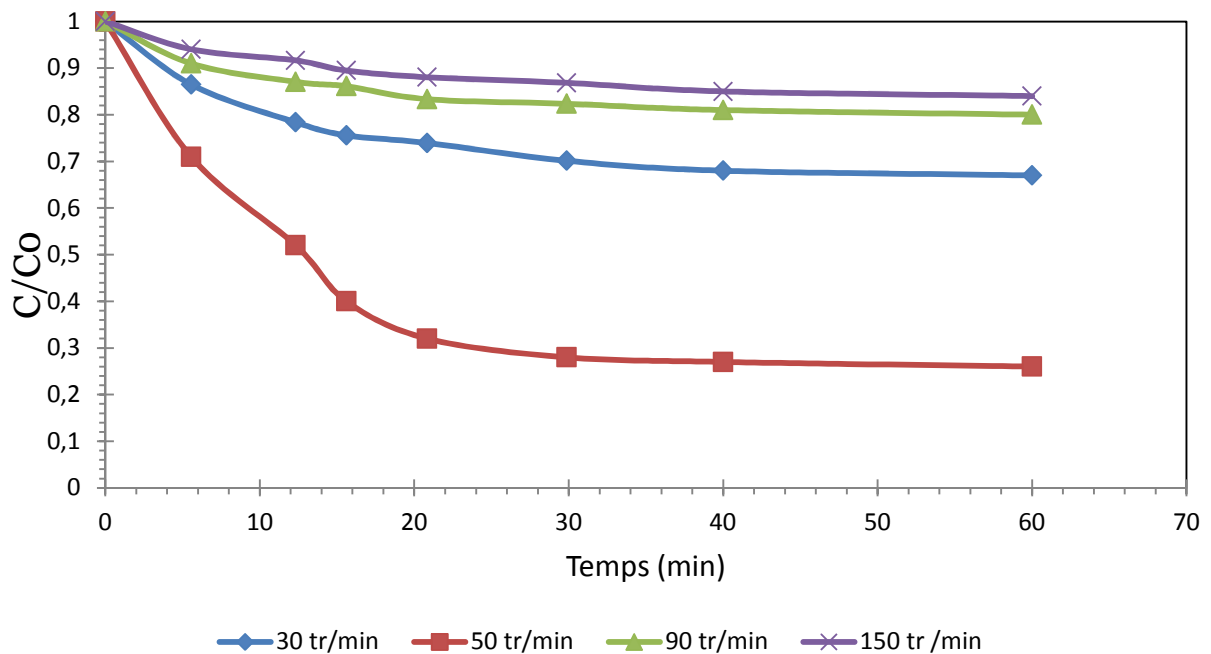
Les résultats obtenus sont représentés sur les figures II.6 respectivement pour le Bleu Cibacrone (BC), le Bleu Hydrone (BH), le Bleu Sulphonyl (BS). De même, nous avons extrait les données relatives à un temps de traitement de 30 minutes que nous avons portées sur les Figures II.7 ; ces derniers graphes nous permettent une meilleure lecture des optima.

Les résultats obtenus nous montrent que tout d'abord un temps de traitement supérieur à 30 minutes n'est pas nécessaire (cas du colorant CB) ou un temps supplémentaire n'apporterait que des gains non significatifs (cas des colorants BH et BS) et ce pour les vitesses de rotation utilisées

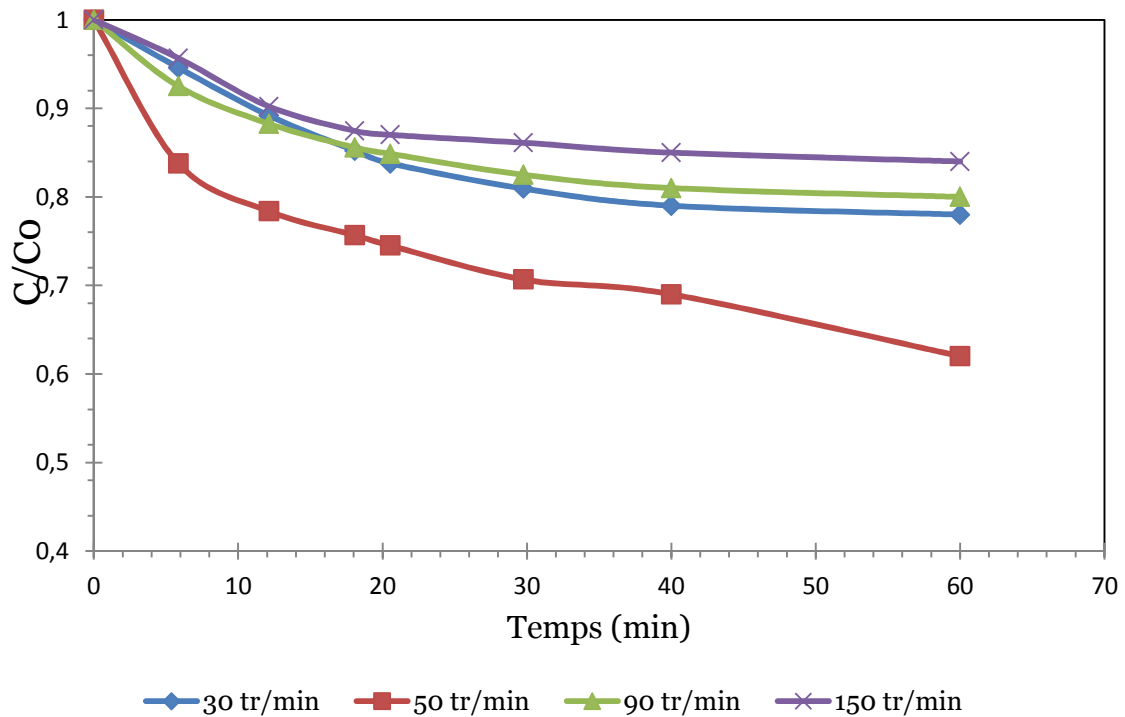
Les meilleurs rendements de décoloration sont obtenus à une vitesse 50 tr/min (cas du colorant BC) et 60 tr/min pour les colorants BH et BS. Ces vitesses assez réduites nous permettraient un gain d'énergie dissipée d'une manière mécanique et donc le gradient de vitesse imposé lors de la phase orthocinétique à une influence sur les performances du procédé.

Il est à noter que les auteurs négligent souvent l'optimisation de cette étape en mettant l'hypothèse qu'elle aurait peu d'influence sur l'élimination de la matière organique. C'est ce qui expliquerait le peu d'intérêt accordé par les chercheurs à l'optimisation des paramètres d'agitation lente.

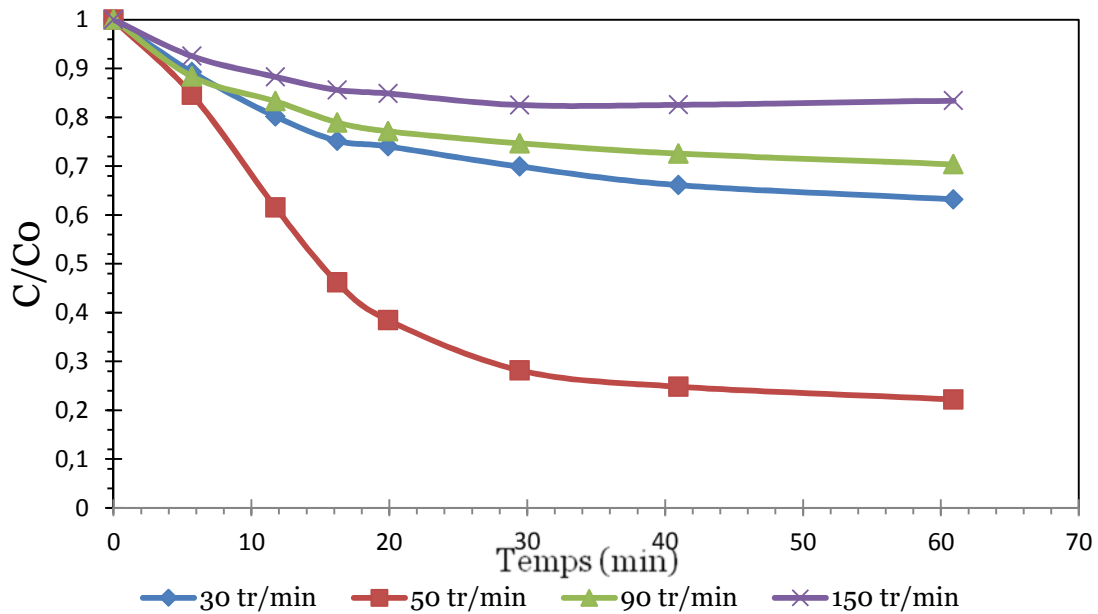
(Semmens et Field, 1980) aboutissent à la conclusion assez vague qu'aucune amélioration n'est observée lors de l'élimination de composés organiques dissous par floculation au sulfate ferrique, au- (Lefebvre et Legube, 1990) concluent, par ailleurs, assez hâtivement, en testant des temps de 10 à 30 minutes et une vitesse de 30 tr/min., que l'étape d'agitation lente n'influe pas sur la floculation des colorants, au de-là d'un temps d'agitation de 10 heures.



(a)



(b)

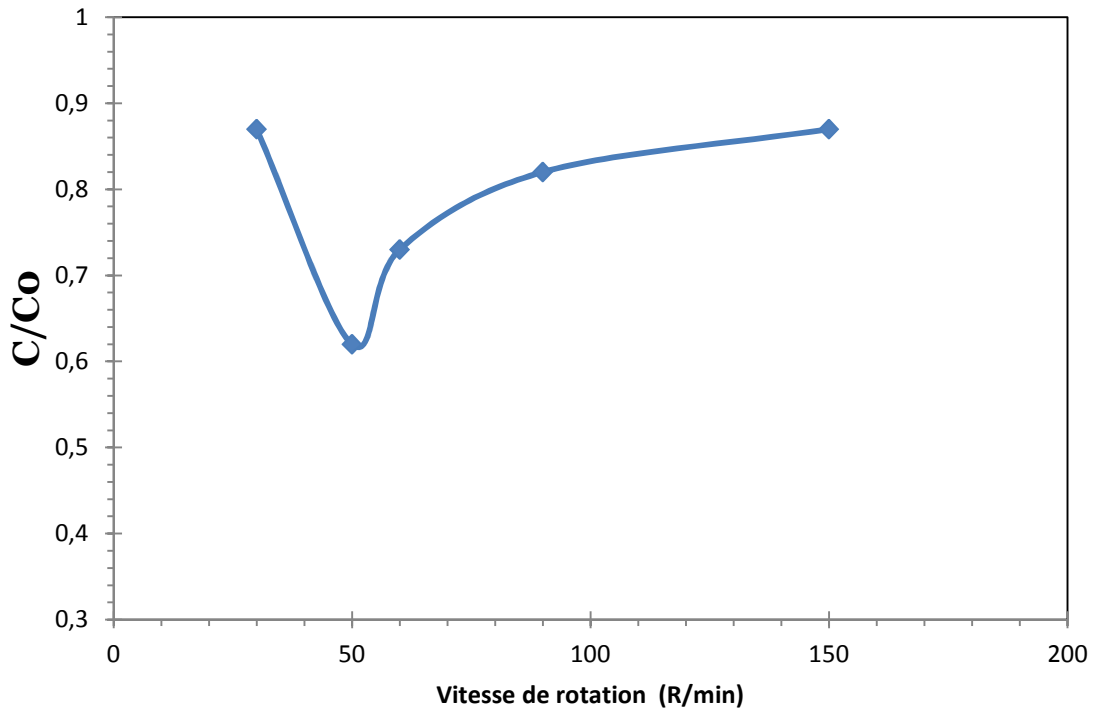


(c)

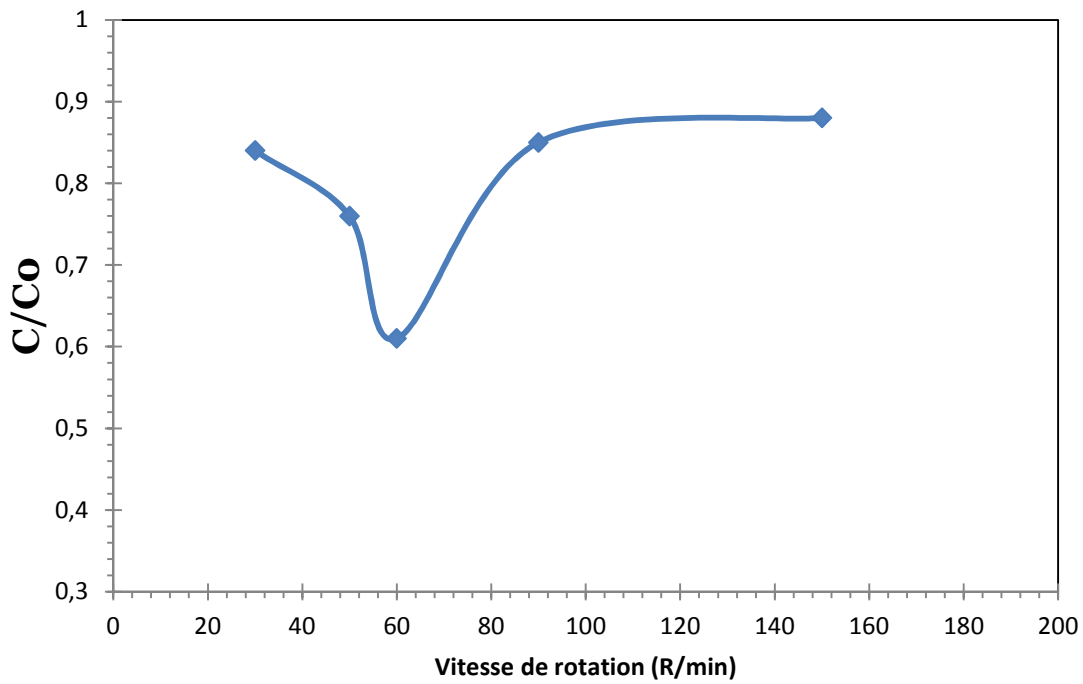
Figure II.6 : Modélisation de l'influence de la vitesse et du temps d'agitation BC(a), BH(b), BS(c)

(Lefebvre et Legube ,1990) concluent, par ailleurs, assez hâtivement, en testant des temps de 10 à 30 minutes et une vitesse de 30 tr/min., que l'étape d'agitation lente n'influe pas sur la floculation du composé organique.

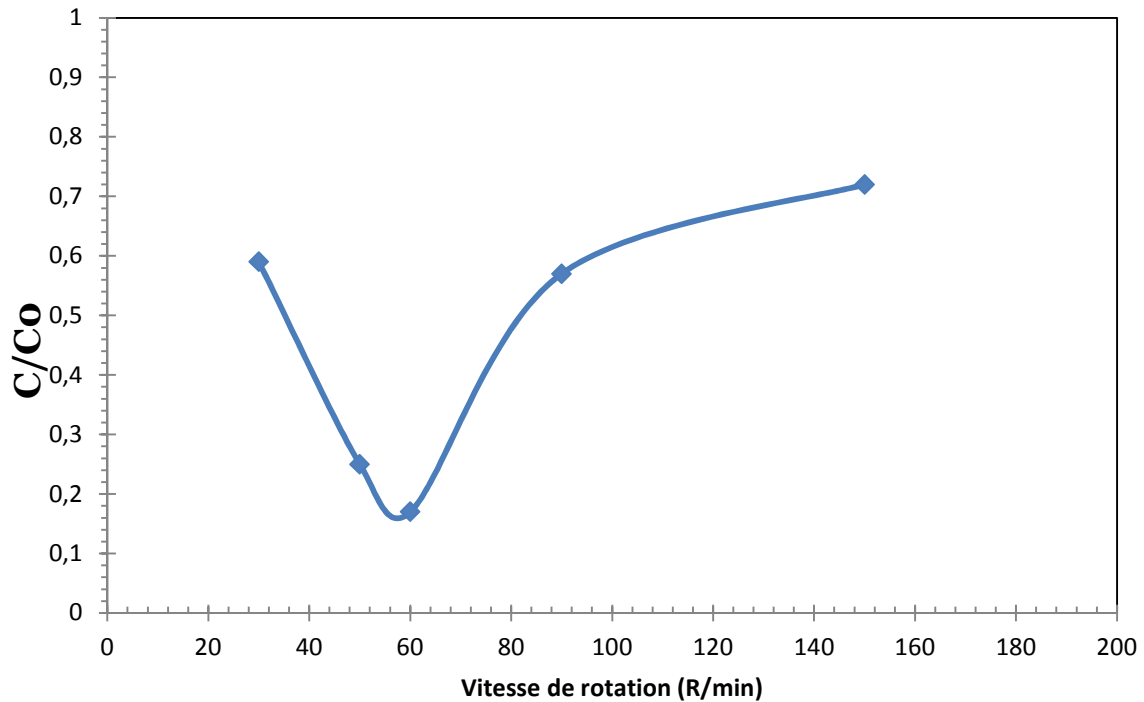
Ce qui justifie notre résultat obtenu que la vitesse optimale est de 50 à 60 tr/min. cette vitesse favorise la neutralisation des particules de charge négatives d'où la formation des floccs.



(a)



(b)

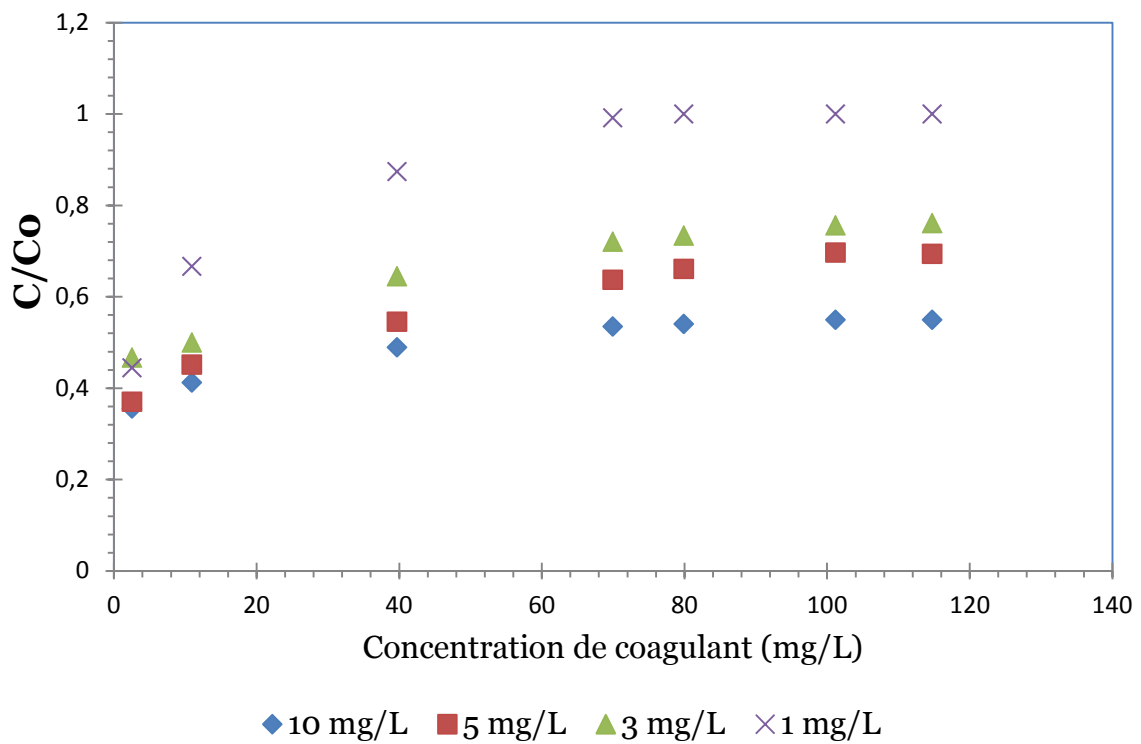


(c)

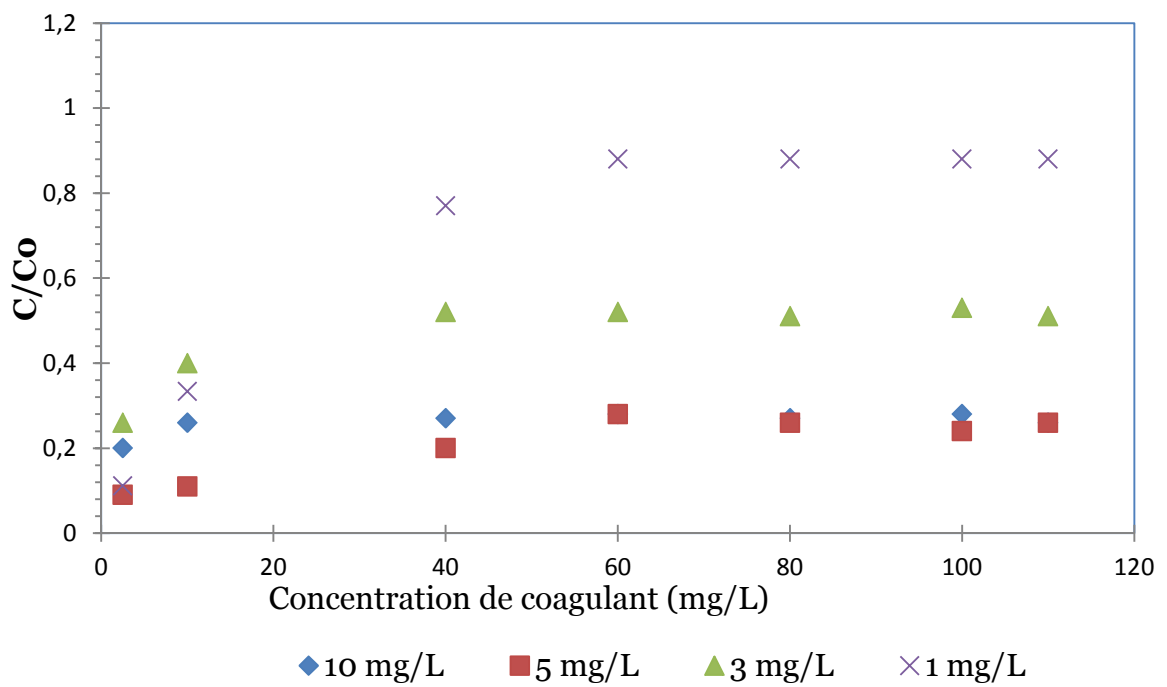
Figure II.7 Influence de la vitesse d'agitation sur les taux concentrations résiduelles (exprimées en C/co) dans les cas de coagulation-floculation des solutions colorées BC (a) ; BH (b) ; c (BS)

L'agrégation des particules déstabilisées par neutralisation de charge est un procédé lent, notamment pour des suspensions de faible concentration. En effet, bien que ce mécanisme augmente l'efficacité des collisions, il n'est d'aucune influence sur leur fréquence donc sur la vitesse d'agrégation. Sur le plan pratique, les enjeux de ce mode de coagulation reposent sur le choix des barèmes d'agitation lors de la déstabilisation et le degré d'agrégation des particules en suspension, du temps de décantation pour une élimination suffisante des particules déstabilisées, et du choix des paramètres et des équipements pour mesurer et contrôler la coagulation

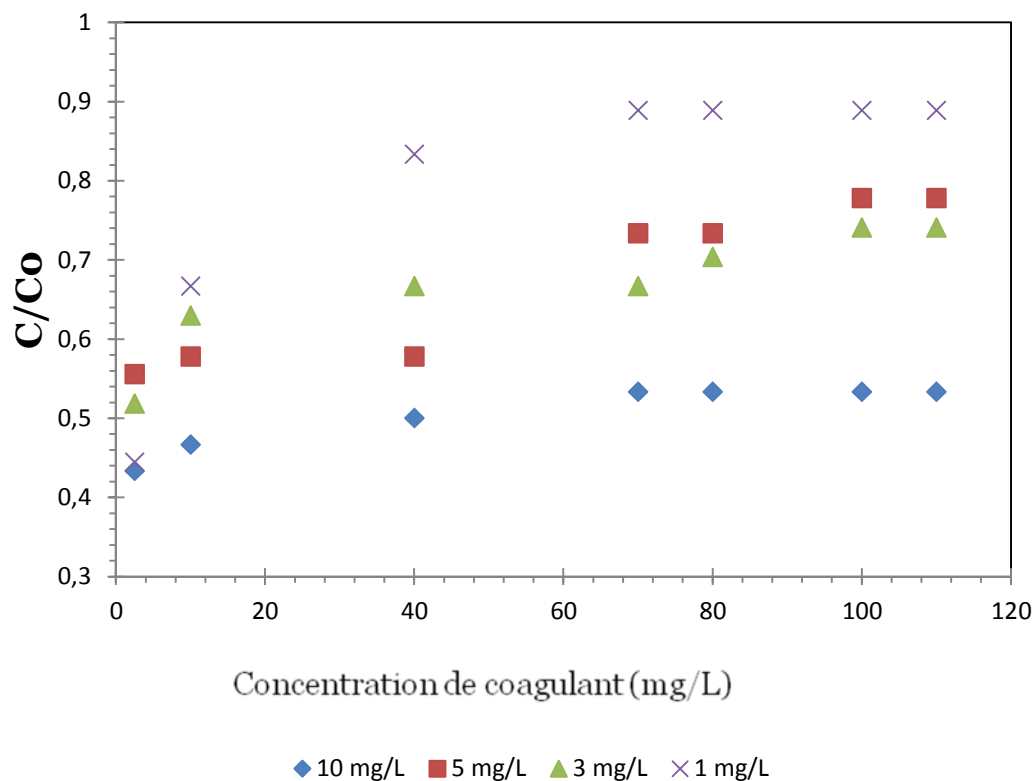
II.3.5 Etude de l'influence de la dose du coagulant et de la concentration initiale du colorant :



(a)



(B)



(c)

Figure II.8 : Modélisation de l'influence de la dose de coagulant sur l'élimination de différentes concentrations des colorants BH(a), BC(b), BS(c)

Il en ressort que, quel que soit la concentration initiale des composés simples et la dose de coagulant, l'élimination de ces composés reste faible et les rendements d'élimination varient entre 44 et 50% pour le BH et 60 à 65% pour le BC et 75 à 80% pour le BS. Ce dernier semble légèrement mieux éliminé que les deux autres colorants mais d'une façon générale les rendements d'élimination semblent peu influencés par le taux de coagulant introduit.

Les résultats obtenus ne permettent pas, par ailleurs, de mettre en évidence une stoechiométrie entre la dose de coagulant et la concentration initiale de colorant. Contrairement aux composés simples, les rendements sont élevés et peuvent dépasser 80% pour les fortes concentrations en colorants.

Nous pouvons également constater que, pour toutes les teneurs en colorants testées, il existe toujours une dose optimale de sulfate d'aluminium à partir de laquelle l'élimination se stabilise.

Notons également que le suivi du Ph des solutions floculées a montré une diminution progressive au fur et à mesure de l'accroissement de la dose de coagulant introduit (Ph variant globalement de 6,0 à 4,0). Ce qui était prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium.

La coagulation par neutralisation de charge est donc un procédé lent et délicat à mettre en œuvre qui nécessite des moyens de contrôles onéreux pour des applications de traitement des eaux à l'exemple du zétamètre. Dans la pratique, les opérateurs contournent ces inconvénients en utilisant des quantités de sels d'aluminium très élevées, au-delà de la solubilité des hydroxydes amorphes.

Il s'en suit une précipitation intense d'hydroxydes donc une augmentation de la concentration de la suspension et par conséquent de la vitesse d'agrégation. Ce procédé, par lequel les particules de la suspension (dans notre cas le colorant) s'adsorbent aux particules d'hydroxydes précipitées, s'appelle « coagulation par entraînement » Elle produit des flocs plus gros et plus denses que ceux obtenus par neutralisation de charge. Le principal avantage de ce type de coagulation est son indépendance par rapport à la nature des particules en suspension. Dans ce mode de coagulation, le dosage optimal correspond à la concentration en coagulant qui donne la plus rapide précipitation d'hydroxyde.

II.3.6 Modélisation de l'influence du pH de la solution :

Le quatrième paramètre étudié est le pH, le taux de dégradation est en fonction du pH. Les résultats de ces tests (graphe montrent qu'un meilleur rendement de la coagulation floculation est obtenu en milieu basique de la solution avant l'ajout de coagulant, et on remarque qu'après l'ajout le pH de la solution est acide, car le pH du coagulant est acide avec une dose de coagulant de 5ppm. Les résultats sont représentés par les Figures II.9, en notant que les pH après l'ajout du coagulant sont respectivement égale à : 2, 2.5, 2.75, 3, 3.5, 4.5.

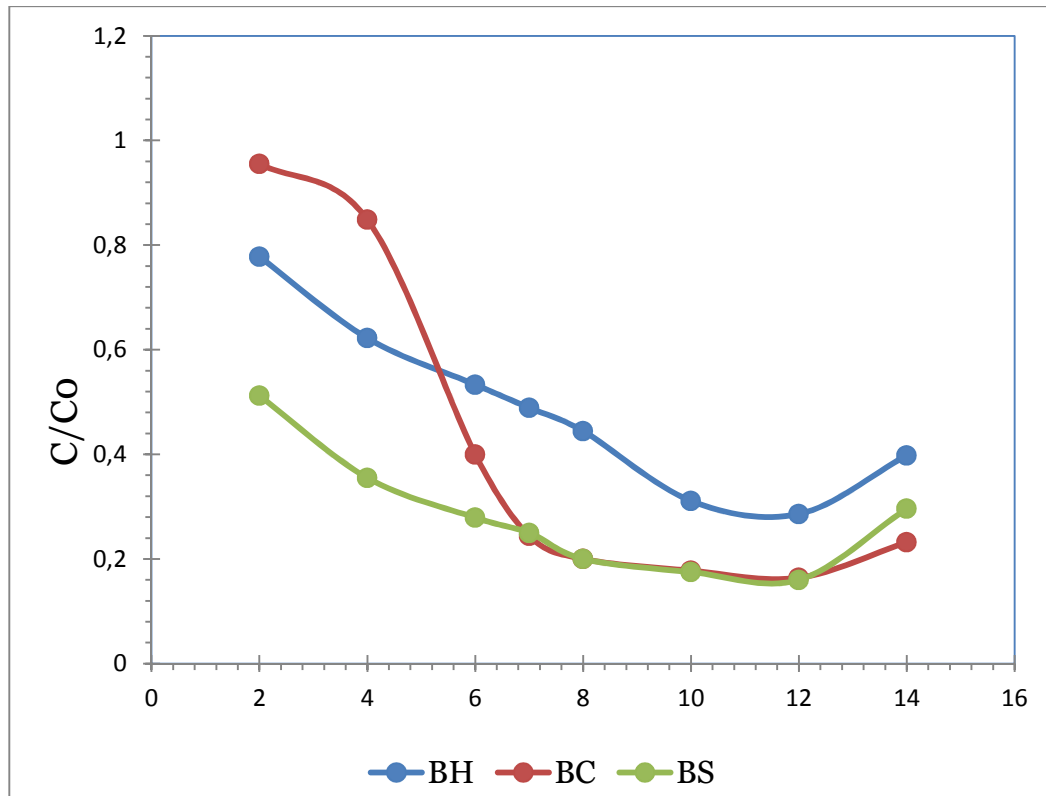


Figure II. 9 : Modélisation de l'influence du pH de la solution sur l'élimination de différentes Concentrations des colorants BH(a), BC(b), BS(c)

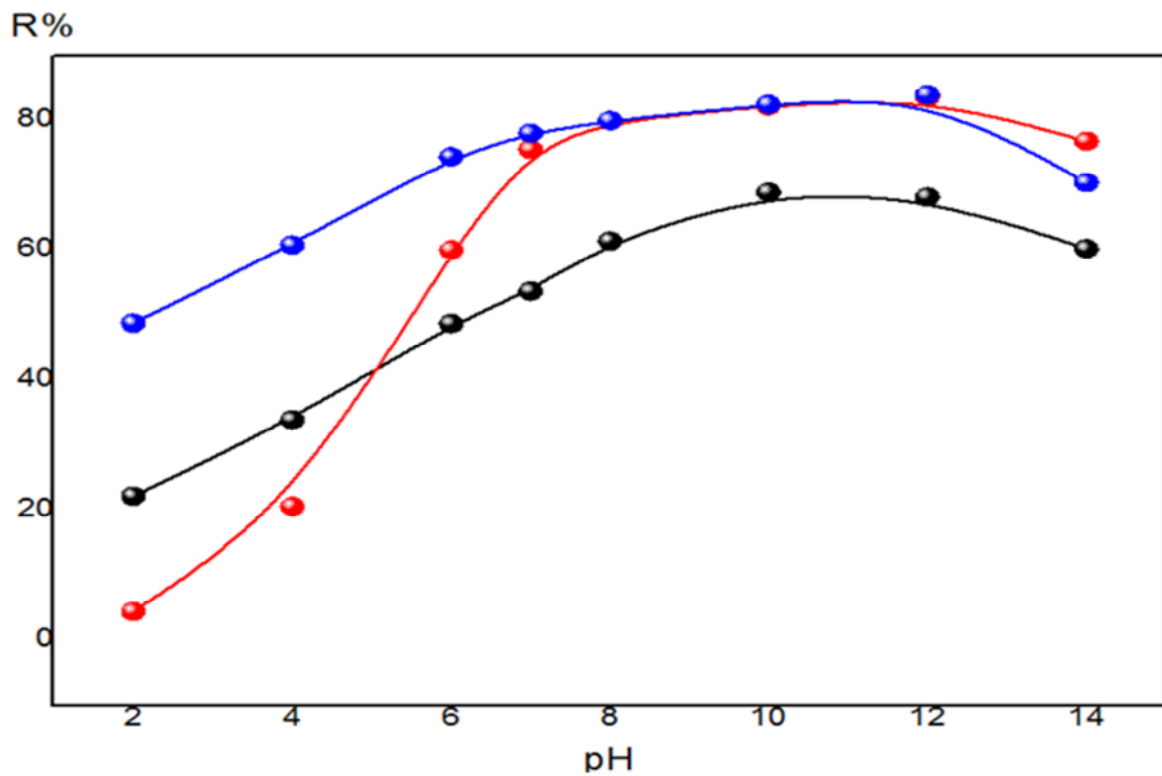


Figure II. 10 : Modélisation de l'influence du Ph sur le taux d'élimination des colorants

L'interprétation de l'effet du pH semble être délicate en raison de la complexité du mécanisme réactionnel de la coagulation floculation qui dépend à la fois de pH et la dose et vitesse et éventuellement du caractère acido-basique du colorant suivant le pH du milieu (Zaroualz, 2006).

Vu qu'on a utilisé un coagulant à pH acide (pH=2), le milieu réactionnel se trouve toujours acide. On déduit que les résultats sont obtenus en pH acide et on peut expliquer cela par le fait, qu'en milieu acide la solution devient chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption des colorants sur le coagulant.

Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques concernant l'élimination des colorants pour des Ph se situant globalement entre 3 et 7 selon la nature du coagulant dans notre cas $AL_2(SO_4)_3$ (Van Breemen et al 1979; Semmens et Ayers, 1985; Jekel, 1986 ; Rahni, 1994).

Il est intéressant de noter que, pour ce Ph, les colorants se présentent sous une forme neutre. L'élimination de ces composés augmente pour pH = 10, il est donc évident que leur forme dissociée serait bien moins abattue par floculation au sulfate d'aluminium. Les mécanismes mis en jeu lors de la coagulation des colorants pourraient être plus complexes puisque le pH conditionne aussi les formes chimiques de l'aluminium, il est évident que les mécanismes intervenant lors de l'élimination de ces composés pourront être très divers.

Enfin, notons que le pH peut lui-même être influencé par la température du milieu, ce qui aura un impact sur la solubilité des formes de l'aluminium et la dissociation des substances organique.

II.4 Caractérisation des floes formés :

La mise au point de protocoles de fonctionnalisation de surfaces est tout d'abord étroitement associée à des méthodes analytiques spécifiques qui permettent par exemple de déterminer des changements morphologiques, structuraux ou de compositions chimiques des surfaces. Ces modifications de surface induisent à leur tour différentes fonctionnalités recherchées dans ce travail de thèse.

II.4.1 Caractérisation par microscopie électronique es à balayage :

Nous obtenons par cette méthode des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. Pour compléter cette analyse, un spectre infra rouge est exposé.

Nous avons caractérisé les floes avant et après traitement par microscopie électronique à balayage afin d'obtenir le maximum d'information sur l'état de la surface et sur l'homogénéité des floes

formés .Les figures suivantes représentent les différentes morphologies en surfaces des floes avant et après traitement.

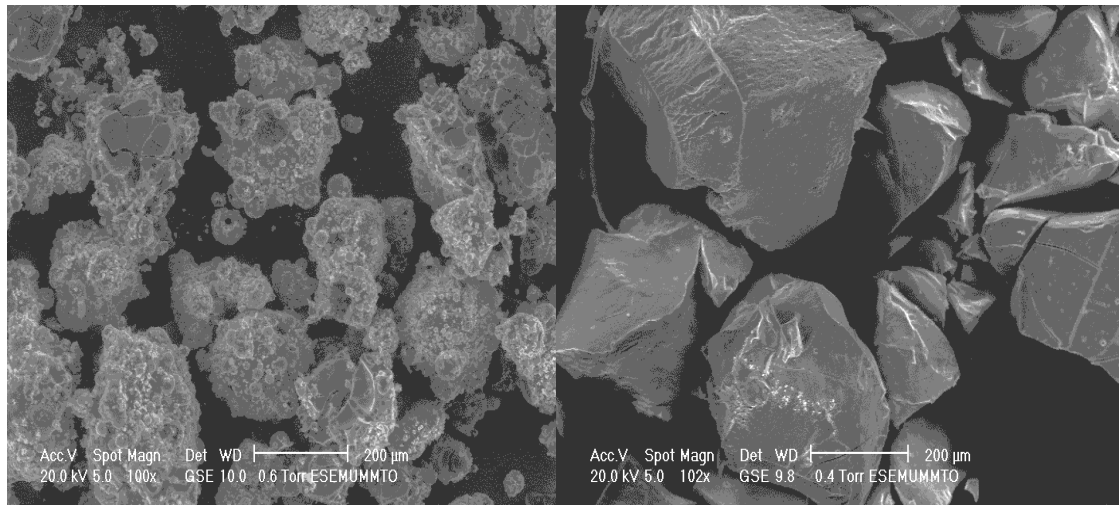


Figure II.11 : MEB de colorant BC avant et après traitement à l'échelle 200µm

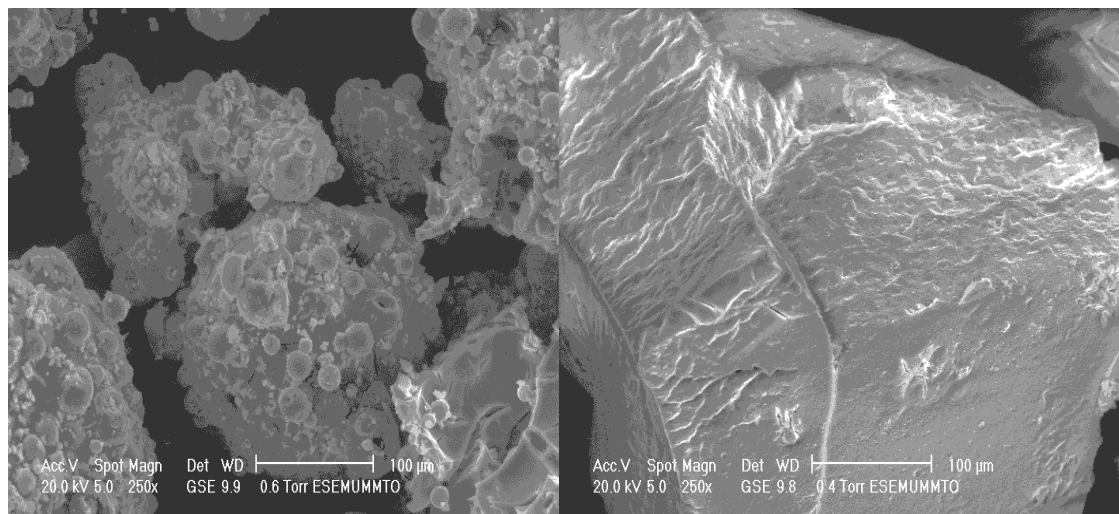


Figure II.12 : MEB de colorant BC avant et après traitement à l'échelle 100µm

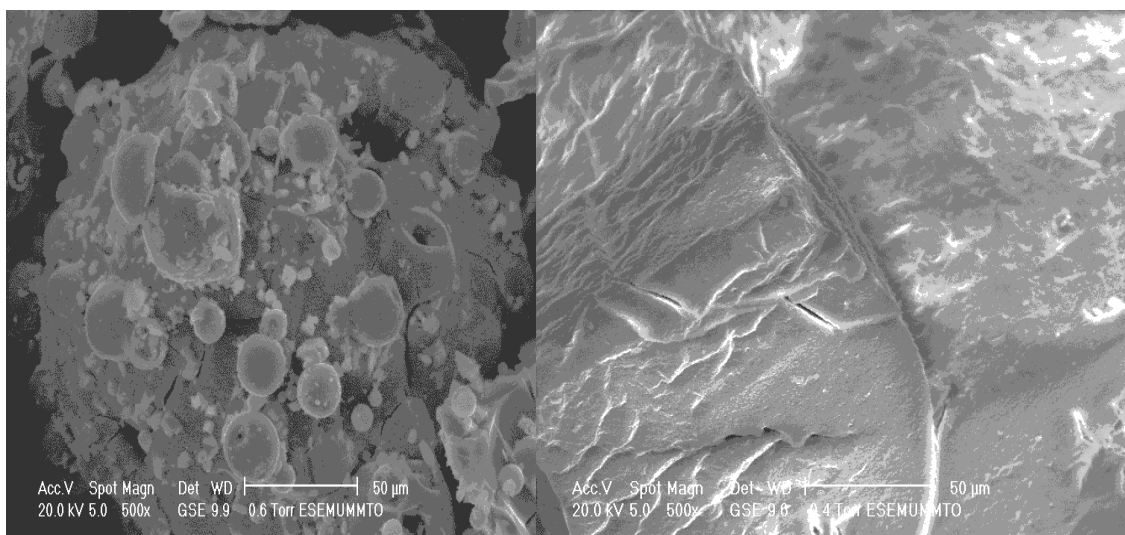


Figure II.13 : MEB de colorant BC avant et après traitement à l'échelle 50µm

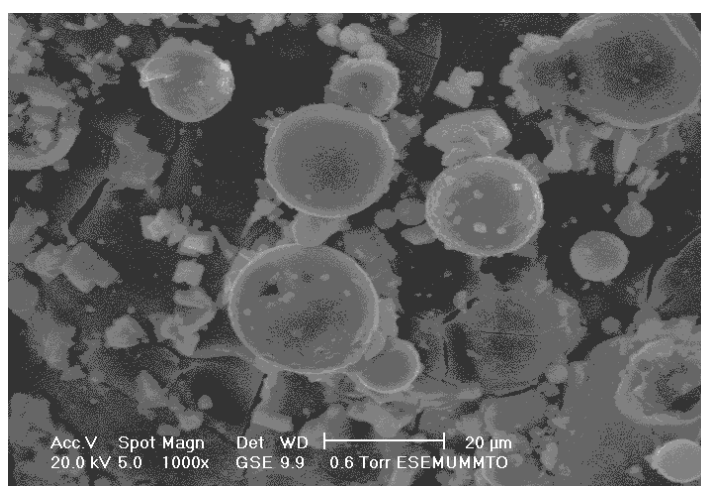


Figure II.14 : MEB de colorant BC avant le traitement à l'échelle 20µm

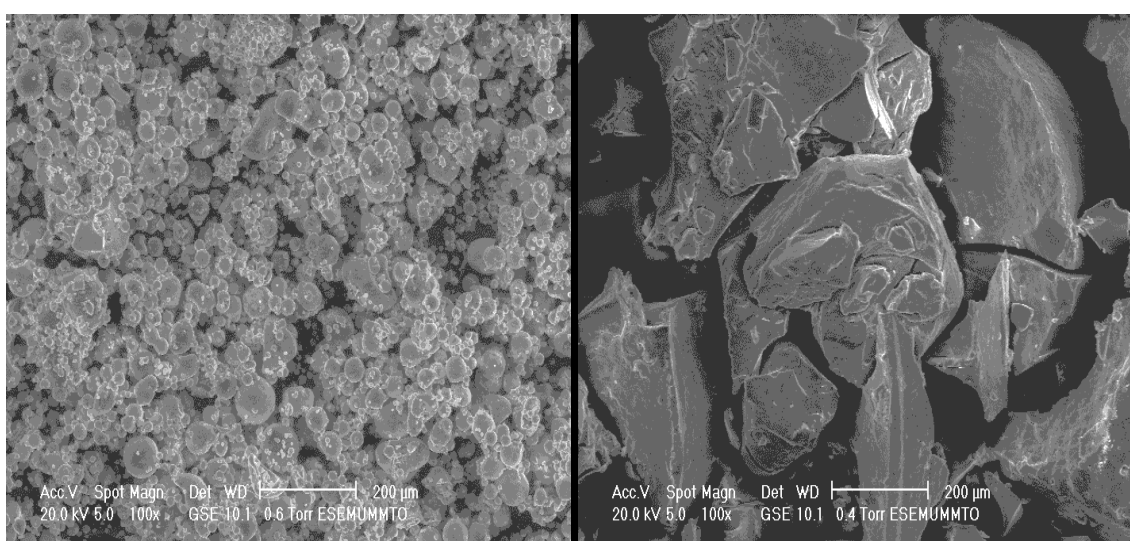


Figure II.15 : MEB de colorant BH avant et après traitement à l'échelle 200µm

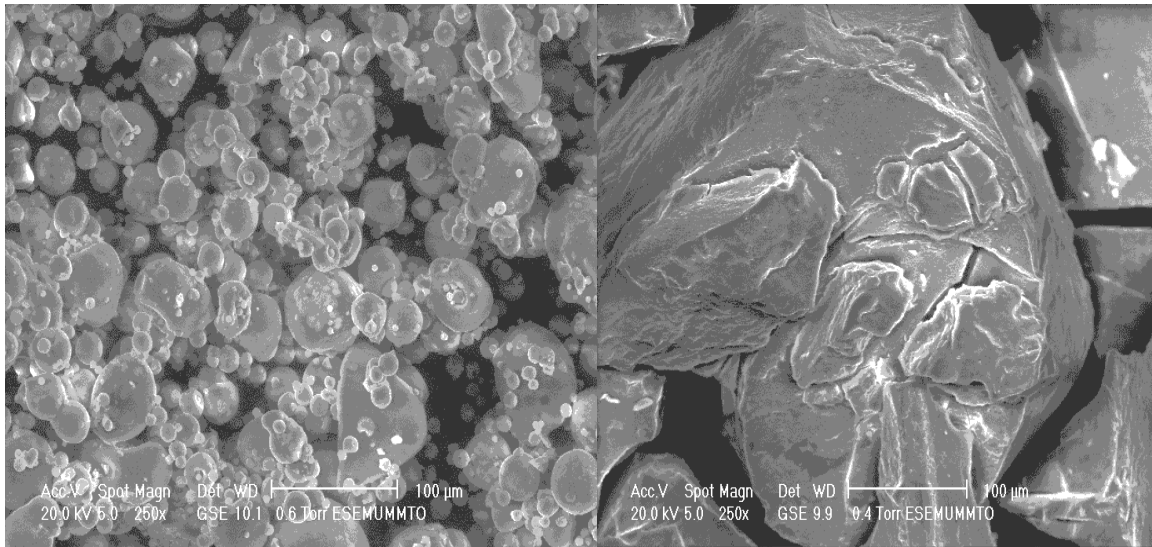


Figure II.16 : MEB de colorant BH avant et après traitement à l'échelle 100μm

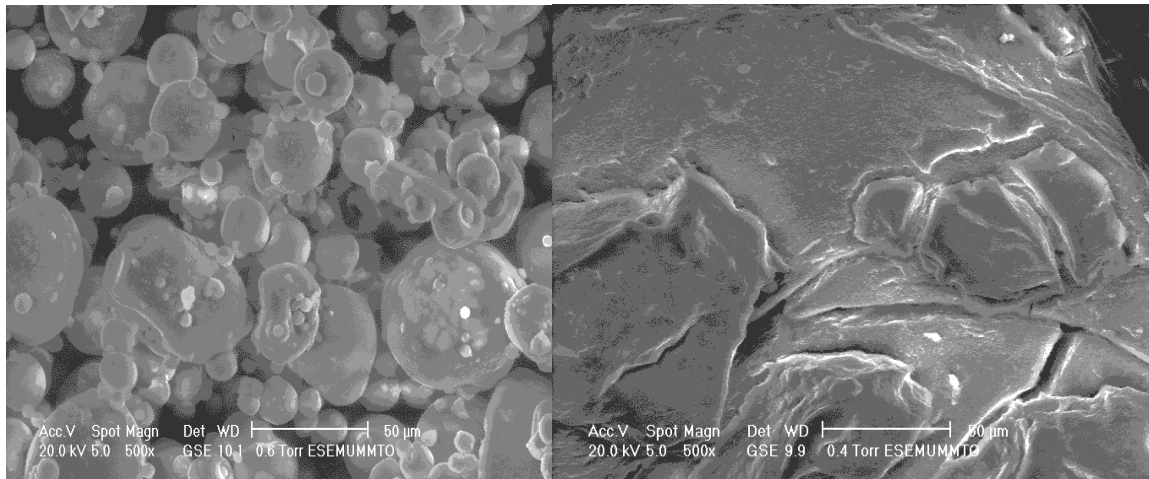


Figure II.17 : MEB de colorant BH avant et après traitement à l'échelle 50μm

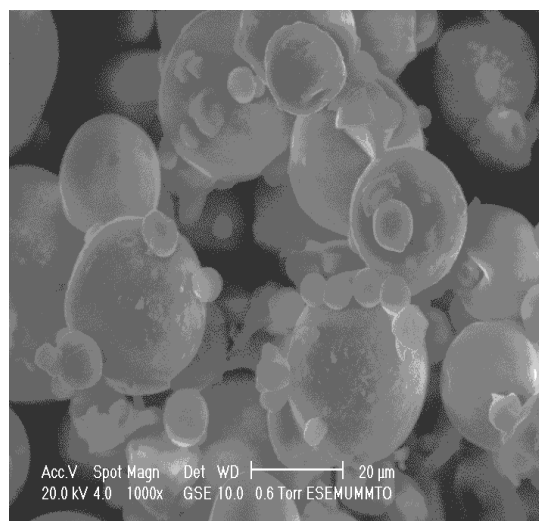


Figure II.18 : MEB de colorant BH avant traitement à l'échelle 20μm

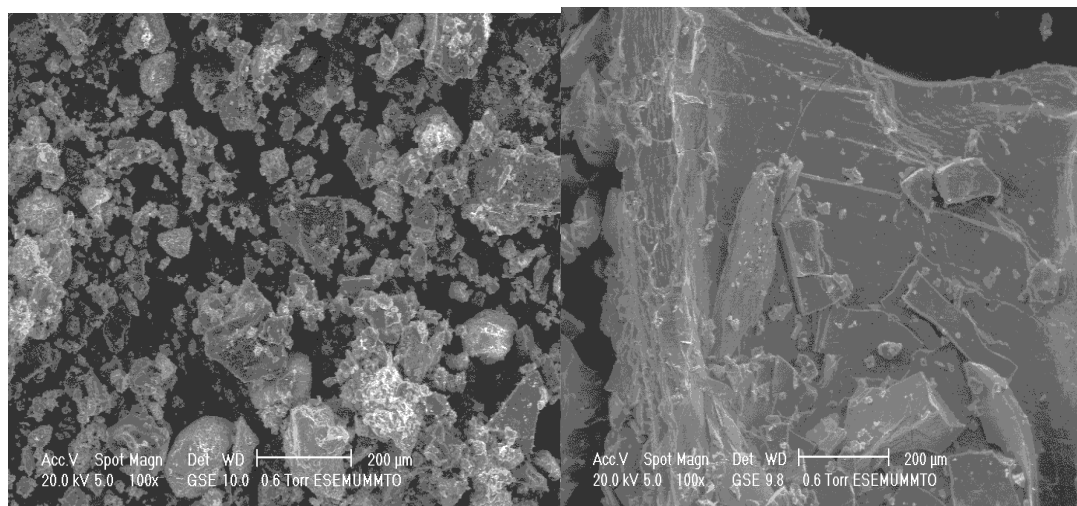


Figure II.19 : MEB de colorant BS avant et après traitement à l'échelle 200μm

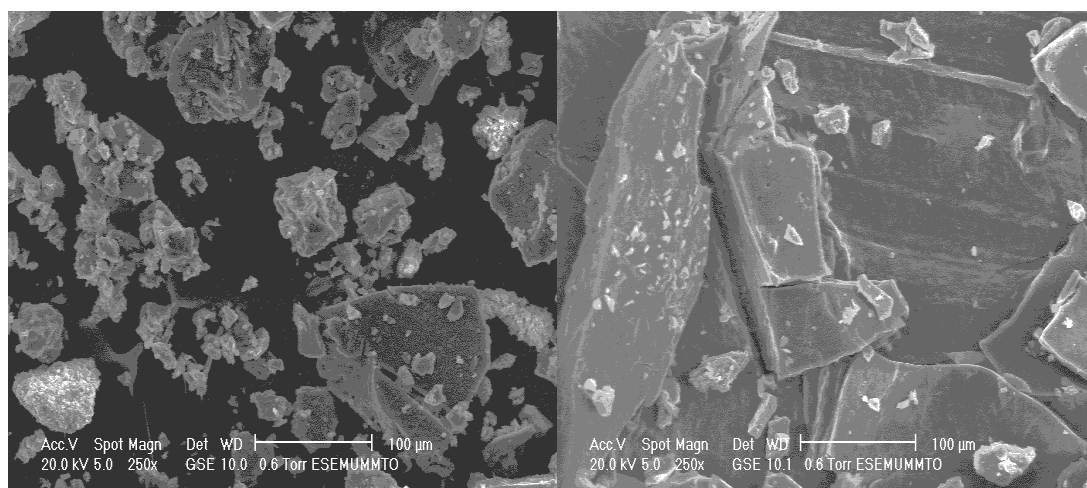


Figure II.20 : MEB de colorant BS avant et après traitement à l'échelle 100μm

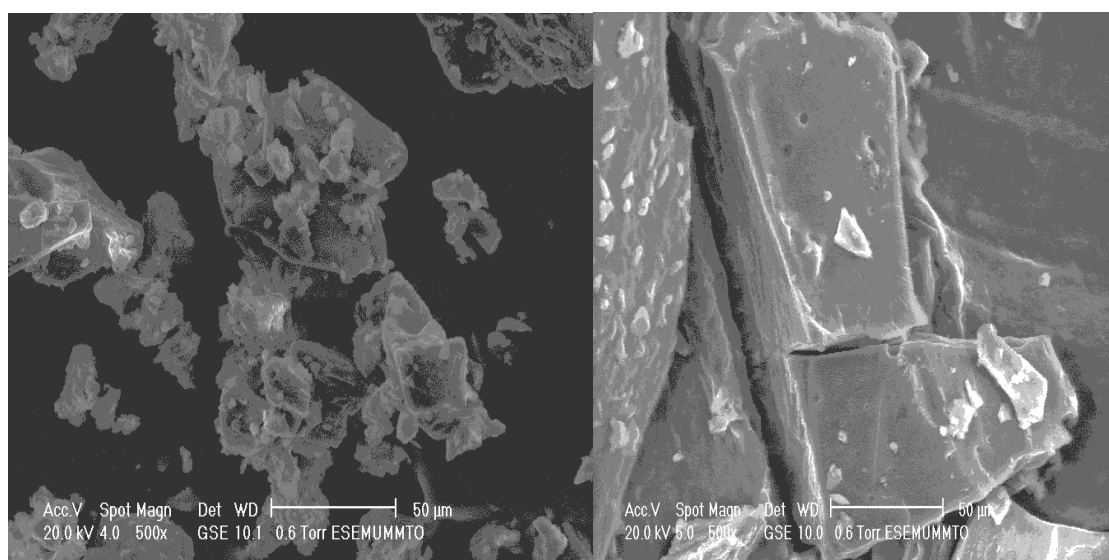
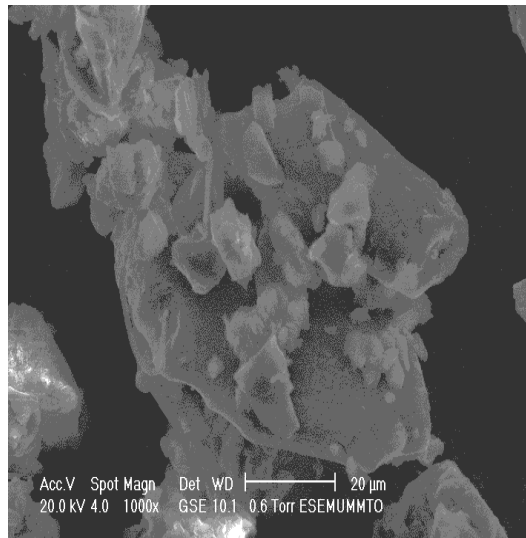


Figure II.21 : MEB de colorant BS avant et après traitement à l'échelle 50 μ mFigure II.22 : MEB de colorant BS avant traitement à l'échelle 20 μ m**Discussion :**

Nous avons caractérisé nos floes par la microscopie électronique à balayage afin d'obtenir le maximum d'information sur l'état de surface et l'homogénéité des colorants avant et après traitement.

Les images prises avant traitement montrent des cristaux fins de colorant dispersé par contre les images prises après traitement montrent la formation des floes homogènes ce qui explique l'interaction forte entre les molécules du coagulant et le colorant cela peut confirmer que le piégeage du polluant (colorant) par le coagulant est irréversible ce qui donne une meilleure élimination du polluant.

II.4.2 Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier :

La caractérisation et l'étude qualitative des floes formés ont été effectuées par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier, les figures (II.21) représentent les spectres FTIR avant et après traitement.

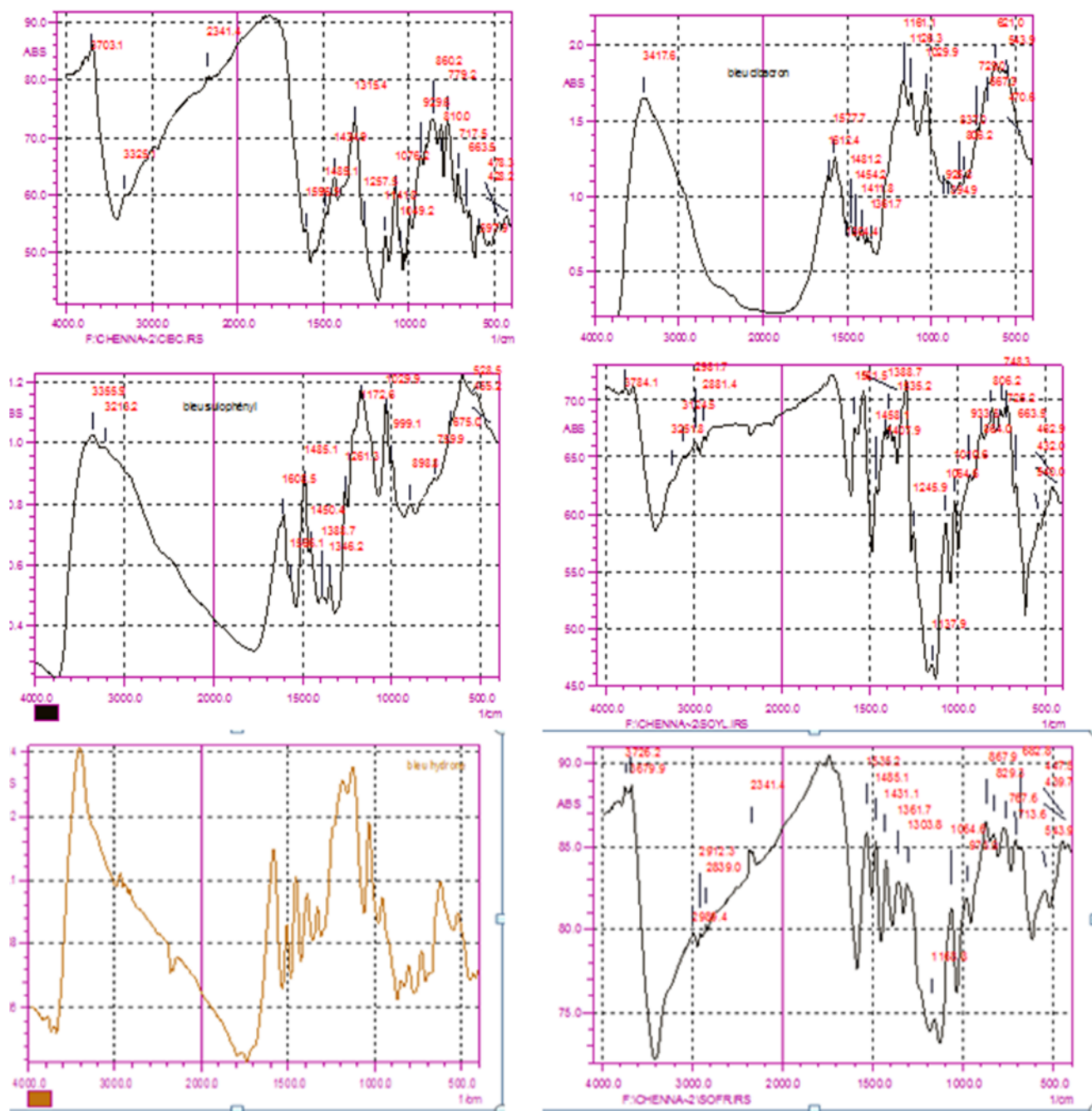


Figure II.23 : Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

Nous remarquons la présence de tous les groupements fonctionnels des colorants dans les spectres avant traitement et l'apparition de nouvelles zones dans les spectres après traitement qui correspond aux groupements fonctionnels du coagulant. Ce résultat confirme que les floes formés englobent le colorant et le plastifiant.

II.5 Comparaison entre les trois colorants :

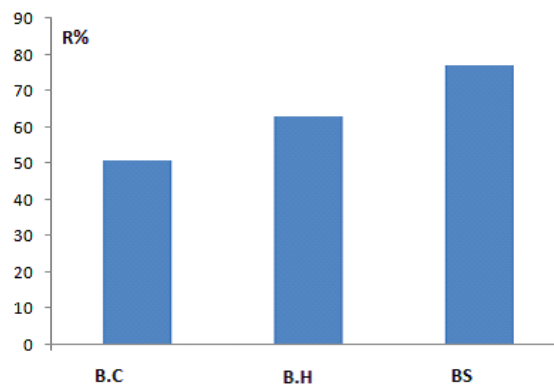


Figure II.24 : Histogramme représente une comparaison de rendement des trois colorants

En optimisant les conditions (dose de coagulant, Ph, vitesse d'agitation, concentration initiale de colorant) pour les trois colorants on a pu remarquer que le BS est le colorant qui a un taux d'abattement important avec 77% par rapport au BH qui vient à 64% et le BC à 52% comme nous montre la figure II.24.

La différence dans les taux d'élimination obtenus entre les trois colorants est particulièrement due à la différence de leur caractère de solubilité dans le milieu aqueux et leurs structures chimiques. En effet, le BS est peu soluble dans l'eau, donc plus facilement éliminable que le BC qui est très soluble. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le BS due à l'affinité accrue envers le coagulant utilisé.

II.6 Conclusion :

L'objectif de cette étude est le traitement des eaux polluées par les colorants textiles par le procédé de floculation-coagulation en utilisant le sulfate d'aluminium comme agent coagulant, cette technique est basée sur la neutralisation des charges négatives des matières en suspension.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des propriétés des molécules étudiées. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant une optimisation des conditions opératoires telles que (la concentration initiale des colorants, le Ph initiale, la concentration initiale du coagulant ainsi que la vitesse d'agitation) et une comparaison entre les taux de dégradation des trois colorants à savoir BH, BS, BC.

Après optimisation de ces paramètres, nous avons obtenu les résultats suivant :

- Des taux d'élimination relativement élevés à savoir, plus de 77% dans le cas du Bleu Solophonyl, 64% pour le Bleu Hydrone, et 54% dans le cas du Bleu Cibacron en un temps réactionnel court (20 minute).
- Pour toutes les teneurs en colorants testées, il existe toujours une dose optimale de sulfate d'aluminium à partir de laquelle l'élimination se stabilise.
- Les rendements sont élevés et peuvent dépasser 80% pour les fortes concentrations en colorants et faible concentration en coagulant.
- Le suivi du Ph des solutions floculées a montré une diminution progressive au fur et à mesure de l'accroissement de la dose de coagulant introduit (Ph variant globalement de 6,0 à 4,0). Ce qui était prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium.
- Les vitesses optimales varient entre 50 tr/min et 60tr/min pour les trois colorants et l'augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de 60 tr/min n'est pas favorable pour la floculation-coagulation car il ya possibilité de la reproduction du phénomène inverse.

Les flocs formés ont été caractérisées par différentes techniques telles que : l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

- La caractérisation des flocs formés par l'infra-rouge à transformée de Fourier a montré que tous les pics caractéristiques des différentes fonctions relatives aux colorants et coagulant sont présents dans les spectres FTIR.
- L'analyse des flocs par microscopie électronique à balayage a révélé que tous les flocs formés sont homogènes.

CHAPITRE III

APPLICATION DE LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCE

III .1 Introduction

L'utilisation de plan d'expérience est un outil indispensable, particulièrement dans le domaine du développement de procédés afin d'appréhender correctement les différents mécanismes de fonctionnement d'un processus expérimental. En effet, la méthodologie de plan d'expérience est une démarche statistique permettant avec un minimum d'essais expérimentaux de caractériser un processus par un modèle mathématique. Cette approche statistique permet de déterminer les éventuelles interactions entre les divers paramètres régissant ce processus, d'évaluer les erreurs expérimentales ainsi que les erreurs d'ajustement du modèle et bien sûr, dans une optique d'optimisation, de pouvoir prédire avec justesse n'importe quelle valeur comprise dans le domaine expérimental. En d'autres termes, la méthodologie de plan d'expérience permet d'extraire le maximum d'informations avec un minimum d'essais expérimentaux (l'expérience coûte cher en temps et en moyen) afin de caractériser un processus de manière la plus précise possible.

L'objectif principal de ce travail est l'optimisation des paramètres qui caractérisent la coagulation floculation (pH , concentration en coagulant, temps, et la concentration en polluant) en étudiant les interactions entre les différents facteurs à l'aide du logiciel JMP pour pouvoir étudier les effets des différents facteurs et leurs interactions intervenant dans le procédé de coagulation-floculation, nous avons fait appel à la méthodologie de la recherche expérimentale. Comme nous avons déjà mentionné avant, nous avons testé quatre facteurs à deux niveaux que nous avons pu choisir après un ensemble d'expériences réalisées au laboratoire pour déterminer les taux de traitement.

III.2 EFFET DES PARAMÈTRES SUR LA CONSTANTE DE VITESSE DE DEGRADATION DES TROIS COLORANTS.

Nous avons étudié, dans cette partie, l'influence des quatre facteurs à savoir : le temps (U1), concentration du colorant (U2), concentration du coagulant (U3) et la vitesse d'agitation (U₃) sur la cinétique de disparition. Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale moyennant les plans factoriels complets (Goup Jet Goupy 1996). En général, les modèles polynomiaux sont les plus utilisés. Ils se développent en série de Taylor et peuvent être exprimés de la manière suivante.

$$\begin{aligned}
Y = & a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 \\
& + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 \\
& + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 \\
& + a_{1234}X_1X_2X_3X_4. \text{Equation III.4}
\end{aligned}$$

Avec:

Y : réponse expérimentale;

X_i : variables codées (-1 ou +1) ;

a_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y ;

b_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y .

- La réponse étudiée dans notre étude est la constante cinétique apparente (k_{app}) de la réaction coagulation floculation des trois colorants azoïque.

Une fraction du plan factoriel intégrant toutes les interactions possibles entre les différents facteurs nous a conduits à réaliser une matrice factorielle 2^{4-1} . La transformation des variables codées de la matrice d'expériences en variables naturelles correspondantes conduit au plan d'expérimentation donné dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 : Domaine expérimental pour l'étude de la disparition de (BH) ; (BS). (BC)

Variables expérimental Codées(X_i)	Facteurs (U_i)	unité	Domaine	
			Niveau Inférieur	Niveau supérieur
X_2	U_2 : Ccolorant	mg/L	1	5
X_3	U_3 : CCoagulant	mg/L	0.25	1.5
X_4	U_4 : vitesse d'agitation	Rt/min	40	60
X_1	U_1 : Temps	min	10	40

Les réponses mesurées Y_i , quantitatives et continues dans le domaine expérimental, sont représentées dans le plan d'expérimentation. Nous avons calculé pour ces réponses les effets directs des facteurs X_i et les effets interactions. Les résultats obtenus sont représentés sous forme diagramme en bâtons et de diagrammes d'interactions.

III.3 Analyse globale des résultats d'essais

Les résultats obtenus pour la réponse sont résumés dans le tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 : Matrice d'expérience, plan d'expérience et résultats expérimentaux (a) BH, (b) BS, (c) BC

Expérience N°	Matrice d'expérience				Plan d'expérience				K
	X1	X2	X3	X4	U1	U2	U3	U4	
1	-1	-1	-1	-1	1	0.25	40	20	0.68
2	+1	-1	-1	-1	5	0.25	40	20	0.86
3	-1	+1	-1	-1	1	1.5	40	20	0.71
4	+1	+1	-1	-1	5	1.5	40	20	0.65
5	-1	-1	+1	-1	1	0.25	60	20	0.70
6	+1	-1	+1	-1	5	0.25	60	20	0.74
7	-1	+1	+1	-1	1	1.5	60	20	0.74
8	+1	+1	+1	-1	5	1.5	60	20	0.45
9	-1	-1	-1	+1	1	0.25	40	40	0.25
10	+1	-1	-1	+1	5	0.25	40	40	0.36
11	-1	+1	-1	-1	1	1.5	40	20	0.15
12	+1	+1	-1	+1	5	1.5	40	40	0.45
13	-1	-1	+1	+1	1	0.25	60	40	0.8
14	+1	-1	+1	+1	5	0.25	60	40	0.71
15	-1	+1	+1	+1	1	1.5	60	40	0.73
16	+1	+1	+1	+1	5	1.5	60	40	0.51
17	0	0	0	0	3	0.75	50	30	0.60
18	0	0	0	0	3	0.75	50	3	0.62

(a)

Expérience N°	Matrice d'expérience				Plan d'expérience				K
	X1	X2	X3	X4	U1	U2	U3	U4	
1	-1	-1	-1	-1	1	0.25	40	20	0,08
2	+1	-1	-1	-1	5	0.25	40	20	0,55
3	-1	+1	-1	-1	1	1.5	40	20	0,45
4	+1	+1	-1	-1	5	1.5	40	20	0,88
5	-1	-1	+1	-1	1	0.25	60	20	0,84
6	+1	-1	+1	-1	5	0.25	60	20	0,75
7	-1	+1	+1	-1	1	1.5	60	20	0,85
8	+1	+1	+1	-1	5	1.5	60	20	0,69
9	-1	-1	-1	+1	1	0.25	40	40	0,69
10	+1	-1	-1	+1	5	0.25	40	40	0,78
11	-1	+1	-1	+1	1	1.5	40	40	0,74
12	+1	+1	-1	+1	5	1.5	40	40	0,74
13	-1	-1	+1	+1	1	0.25	60	40	0,78
14	+1	-1	+1	+1	5	0.25	60	40	0,96
15	-1	+1	+1	+1	1	1.5	60	40	0,85
16	+1	+1	+1	+1	5	1.5	60	40	0,68
17	0	0	0	0	3	0.75	50	30	0,7
18	0	0	0	0	3	0.75	50	30	0,69

(b)

Expérience N°	Matrice d'expérience				Plan d'expérience				K
	X1	X2	X3	X4	U1	U2	U3	U4	
1	-1	-1	-1	-1	1	0.25	40	20	0.70
2	+1	-1	-1	-1	5	0.25	40	20	0,65
3	-1	+1	-1	-1	1	1.5	40	20	0,35
4	+1	+1	-1	-1	5	1.5	40	20	0,78
5	-1	-1	+1	-1	1	0.25	60	20	0,84
6	+1	-1	+1	-1	5	0.25	60	20	0,65
7	-1	+1	+1	-1	1	1.5	60	20	0,75
8	+1	+1	+1	-1	5	1.5	60	20	0,79
9	-1	-1	-1	+1	1	0.25	40	40	0,79
10	+1	-1	-1	+1	5	0.25	40	40	0,77
11	-1	+1	-1	+1	1	1.5	40	40	0,64
12	+1	+1	-1	+1	5	1.5	40	40	0,63
13	-1	-1	+1	+	1	0.25	60	40	0,78
14	+1	-1	+1	+1	5	0.25	60	40	0,96
15	-1	+1	+1	+1	1	1.5	60	40	0,75
16	+1	+1	+1	+1	5	1.5	60	40	0,68
17	0	0	0	0	3	0.75	50	30	0,7
18	0	0	0	0	3	0.75	50	30	0,73

(c)

La dose de coagulant et la vitesse d'agitation joue un rôle déterminant dans le résultat des essais. On remarque également l'importance de l'effet de la concentration sur la cinétique de la réaction. Une analyse plus précise permet de confirmer ces premiers constats.

III.3.1 Analyse mathématique des résultats d'essais

On obtient les coefficients associés à chacune des variables du modèle. L'analyse de ces résultats va permettre d'identifier les facteurs ne présentant pas d'influence significative sur les réponses mesurées et qui, par conséquent, pourront être supprimés de notre étude.

Tableau III.3 : D'analyse des coefficients : (a) BH ; (b) BS ; (c) BC

coefficient	valeur	Ecart-type	Statistique t
constante	0,6061111	0,00255	237,72
X1	-0,014375	0,002704	-5,32
X2	-0,031875	0,002704	-11,79
X3	0,066875	0,002704	24,73
X4	-0,085625	0,002704	-31,66
X1*X2	-0,044375	0,002704	-16,41
X1*X3	-0,055625	0,002704	-20,57
X1*X4	0,001875	0,002704	0,69
X2*X3	-0,033125	0,002704	-12,25
X2*X4	0,021875	0,002704	8,09
X3*X4	0,100625	0,002704	37,21
X1*X2*X3	-0,013125	0,002704	-4,85
X1*X2*X4	0,026875	0,002704	9,94
X1*X3*X4	-0,009375	0,002704	-3,47
X2*X3*X4	-0,024375	0,002704	-9,01
X1*X2*X3*X4	-0,001875	0,002704	-0,69

(a)

coefficient	valeur	Ecart-type	Statistique t
constante	0,7055556	0,00289	244,13
X1	0,046875	0,003065	15,29
X2	0,028125	0,003065	9,17
X3	0,093125	0,003065	30,38
X4	0,070625	0,003065	23,04
X1*X2	-0,034375	0,003065	-11,21
X1*X3	-0,076875	0,003065	-25,08
X2*X3	-0,060625	0,003065	-19,78
X1*X4	-0,034375	0,003065	-11,21
X2*X4	-0,053125	0,003065	-17,33
X3*X4	-0,053125	0,003065	-17,33
X1*X2*X3	-0,018125	0,003065	-5,91
X1*X2*X4	-0,020625	0,003065	-6,73
X1*X3*X4	0,066875	0,003065	21,82
X2*X3*X4	0,033125	0,003065	10,81
X1*X2*X3*X4	-0,014375	0,003065	-4,69

(b)

coefficient	valeur	Ecart-type	Statistique t
constante	0,7188889	0,003667	196,05
X1	0,019375	0,003889	4,98
X2	-0,048125	0,003889	-12,37
X3	0,055625	0,003889	14,30
X4	0,030625	0,003889	7,87
X1*X2	0,029375	0,003889	7,55
X1*X3	-0,024375	0,003889	-6,27
X1*X4	0,015625	0,003889	4,02
X2*X3	-0,009375	0,003889	-2,41
X2*X4	-0,026875	0,003889	-6,91
X3*X4	-0,013125	0,003889	-3,37
X1*X2*X3	-0,031875	0,003889	-8,20
X1*X2*X4	-0,059375	0,003889	-15,27
X1*X3*X4	0,041875	0,003889	10,77
X2*X3*X4	-0,018125	0,003889	-4,66
X1*X2*X3*X4	-0,000625	0,003889	-0,16

(c)

III.3.2 Analyse statistique du modèle :

L'analyse de la variance évalue la probabilité que les variances des termes à évaluer soient significativement différentes de la variance résiduelle. Ces résultats permettent donc de déterminer les facteurs et les interactions dont les probabilités sont inférieures à un niveau fixé arbitrairement. Selon ce niveau de significations dont les probabilités sont inférieures à un niveau fixé arbitrairement. Selon ce niveau de signification, ces termes peuvent être rejetés, c'est-à-dire supprimés de l'étude.

Cette opération est importante, car en diminuant le nombre de dimension du problème, elle autorise et favorise l'utilisation de démarches couteuses et généralement dépendantes du nombre de facteurs : Donc le but de cette analyse est d'identifier les facteurs et interactions ayant une influence statistiquement significative sur les réponses observées afin d'éliminer les autres.

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau III.4 : (a) BH, (b) BS, (c) BC.

Tableau III. 4 : Coefficient du modèle

coefficient	Statistique t	T crit 2.132
constante	237,72	Significatif
X1	-5,32	Significatif
X2	-11,79	Significatif
X3	24,73	Significatif
X4	-31,66	Significatif
X1*X2	-16,41	Significatif
X1*X3	-20,57	Significatif
X1*X4	0,69	Non Significatif
X2*X3	-12,25	Significatif
X2*X4	8,09	Significatif
X3*X4	37,21	Significatif
X1*X2*X3	-4,85	Significatif
X1*X2*X4	9,94	Significatif
X1*X3*X4	-3,47	Significatif
X2*X3*X4	-9,01	Significatif
X1*X2*X3*X4	-0,69	Non Significatif

(a)

coefficient	Statistique t	T crit 2.920
constante	244,13	Significatif
X1	15,29	Significatif
X2	9,17	Significatif
X3	30,38	Significatif
X4	23,04	Significatif
X1*X2	-11,21	Significatif
X1*X3	-25,08	Significatif
X1*X4	-19,78	Significatif
X2*X3	-11,21	Significatif
X2*X4	-17,33	Significatif
X3*X4	-17,33	Significatif
X1*X2*X3	-5,91	Significatif
X1*X2*X4	-6,73	Significatif
X1*X3*X4	21,82	Significatif
X2*X3*X4	10,81	Significatif
X1*X2*X3*X4	-4,69	Significatif

(b)

coefficient	Statistique t	T crit 4.3
constante	196,05	Significatif
X1	4,98	Significatif
X2	-12,37	Significatif
X3	14,30	Significatif
X4	7,87	Significatif
X1*X2	7,55	Significatif
X1*X3	-6,27	Significatif
X1*X4	4,02	NON Significatif
X2*X3	-2,41	NON Significatif
X2*X4	-6,91	Significatif
X3*X4	-3,37	NON Significatif
X1*X2*X3	-8,20	Significatif
X1*X2*X4	-15,27	Significatif
X1*X3*X4	10,77	Significatif
X2*X3*X4	-4,66	Significatif
X1*X2*X3*X4	-0,16	NON Significatif

(c)

III.3.4 Analyse de la variance :

L'analyse de variance, des quatre facteurs X_1, X_2, X_3, X_4 sont significatifs au niveau de 99% environ. On n'a que 1% de risque de rejeter à tort l'hypothèse d'égalité avec la variance résiduelle. Le test de Fisher opéré dans L'ANOVA étant réalisé en prenant la variance résiduelle comme référence, ses résultats en dépendant, Ainsi, le nombre de facteurs rejetés peut être différent suivant le modèle calculé, Pour les trois colorants le teste de Fischer est vérifié (F_{obs} supérieur à F_{crit}) donc l'hypothèse H_0 est acceptée.

D'après les résultats obtenus par logiciel JMP (**Goupy,1999**) les réponses mesurées sont quantitatives et continues dans le domaine expérimental. Les équations du modèle faisant intervenir le poids des facteurs et des interactions influentes s'écrit donc :

Tableau III.5 : d'analyse de Régression : a (BH) ; b (BS) ; c (BC)

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}	F_{crit}
Liaison	0,50188125	13	0,038606	445,6353	5.87
Résidus	0,00034653	4	0,000087	Prob > F 0,0001	
Total	0,50222778	17			

(a)

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}	F_{crit}
Liaison	0,65234375	15	0,043490	289,2610	19.4
Résidus	0,00030069	2	0,000150	Prob > F 0.0035	
Total	0,65264444	17			

(b)

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}	F_{crit}
Liaison	0,25508125	13	0,019622	41,3843	5.87
Résidus	0,00189653	4	0,000474	Prob > F 0,0140	
Total	0,25697778	17			

(c)

$$y = 0.60 - 0.014*X_1 - 0.031*X_2 + 0.066*X_3 - 0.085*X_4 - 0.044*X_1*X_2 - 0.055*X_1*X_3 - 0.033*X_2*X_3 + 0.021*X_2*X_4 + 0.1X_3*X_4 - 0.013*X_1*X_2*X_3 + 0.026*X_1*X_2*X_4 - 0.0093*X_1*X_3*X_4 - 0.0024*X_2*X_3*X_4. \text{ a (BH)} \quad \text{Equation III.5}$$

$$y = 0.70 + 0.046*X_1 + 0.028*X_2 + 0.093*X_3 + 0.0706*X_4 - 0.034*X_1*X_2 - 0.076*X_1*X_3 - 0.06*X_2*X_3 - 0.034*X_1*X_4 - 0.053*X_2*X_4 - 0.053*X_3*X_4 - 0.018*X_1*X_2*X_3 - 0.020*X_1*X_2*X_4 + 0.0668*X_1*X_3*X_4 + 0.033*X_2*X_3*X_4 - 0.0143*X_1*X_2*X_3*X_4 \text{ b (BS)} \quad \text{Equation III.6}$$

$$y = 0.72 + 0.019*X_1 - 0.048*X_2 + 0.055*X_3 + 0.030*X_4 + 0.029*X_1*X_2 + 0.024*X_1*X_3 + 0.016*X_2*X_3 - 0.027*X_2*X_4 - 0.013*X_3*X_4 - 0.031*X_1*X_2*X_3 - 0.059*X_1*X_2*X_4 + 0.041*X_1*X_3*X_4 - 0.018*X_2*X_3*X_4 \text{ c (BC)} \quad \text{Equation III.7}$$

Tableau III.6 : Résidus (a) BH, (b) BS, (c) BC

Exp	Y _{mesuré}	Y _{calculé}	Résidus
1	0,68	0,680486	-0,00049
2	0,86	0,860486	-0,00049
3	0,71	0,706736	0,003264
4	0,65	0,654236	-0,00424
5	0,7	0,696736	0,003264
6	0,74	0,744236	-0,00424
7	0,74	0,740486	-0,00049
8	0,45	0,450486	-0,00049
9	0,25	0,250486	-0,00049
10	0,36	0,360486	-0,00049
11	0,35	0,354236	-0,00424
12	0,45	0,446736	0,003264
13	0,8	0,804236	-0,00424
14	0,71	0,706736	0,003264
15	0,73	0,730486	-0,00049
16	0,51	0,510486	-0,00049
17	0,6	0,606111	-0,00611
18	0,62	0,606111	0,013889

(a)

Exp	Y mesuré	Ycalculé	Résidus ()
1	0,08	0,078681	0,001319
2	0,55	0,548681	0,001319
3	0,45	0,448681	0,001319
4	0,88	0,878681	0,001319
5	0,84	0,838681	0,001319
6	0,75	0,748681	0,001319
7	0,85	0,848681	0,001319
8	0,69	0,688681	0,001319
9	0,69	0,688681	0,001319
10	0,78	0,778681	0,001319
11	0,74	0,738681	0,001319
12	0,74	0,738681	0,001319
13	0,78	0,778681	0,001319
14	0,96	0,958681	0,001319
15	0,85	0,848681	0,001319
16	0,68	0,678681	0,001319
17	0,7	0,705556	-0,00556
18	0,69	0,705556	-0,01556

(b)

Exp	Y mesuré	Ycalculé	Résidus
1	0,7	0,699513889	0,000486111
2	0,65	0,649513889	0,000486111
3	0,35	0,349513889	0,000486111
4	0,78	0,779513889	0,000486111
5	0,84	0,839513889	0,000486111
6	0,65	0,649513889	0,000486111
7	0,75	0,749513889	0,000486111
8	0,79	0,789513889	0,000486111
9	0,79	0,789513889	0,000486111
10	0,77	0,769513889	0,000486111
11	0,64	0,639513889	0,000486111
12	0,63	0,629513889	0,000486111
13	0,78	0,779513889	0,000486111
14	0,96	0,959513889	0,000486111
15	0,75	0,749513889	0,000486111
16	0,68	0,679513889	0,000486111
17	0,7	0,718888889	-0,01888889
18	0,73	0,718888889	0,011111111

(c)

L'analyse brute des résidus n'apporte que peu d'informations. Toutefois, on peut ici remarquer l'importance remarquable des résidus sur les expériences. Le modèle est donc susceptible correspondre correctement à la fonction réelle dans les zones autour de ces points particuliers.

Tableau III.7 : Grandeurs caractéristiques : a (BH) ; b(BS) ; c (BC)

R^2	0.99
R^2_a	0.99
Q^2	0.96
PRESS	0.00694
Press normé	0.19632

R^2	0.99
R^2_a	0.99
Q^2	0.11
PRESS	0.58
Press normé	0.18

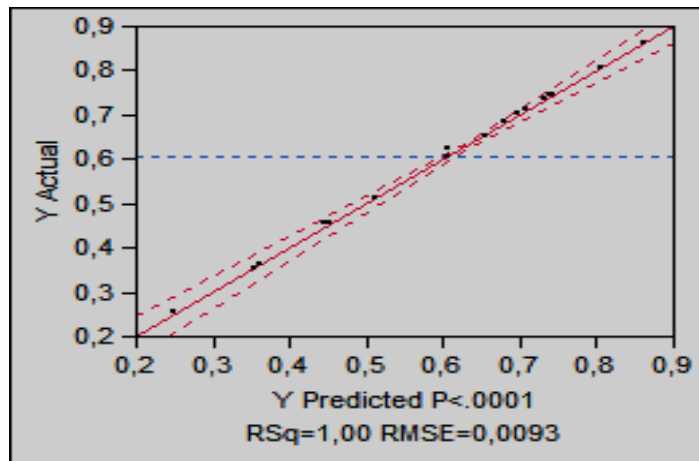
R^2	0.99
R^2_a	0.98
Q^2	0.96
PRESS	0.079
Press normé	0.066

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que $R^2_{\text{ajusté}}$ étant égal à (0.99, 0.99, 0.98) (0.99, 0.99, 0.96) respectivement pour les trois colorants, la valeur de R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ sont très proches de 1 nous pouvons déduire que le modèle mathématique est donc satisfaisant et peut être accepté.

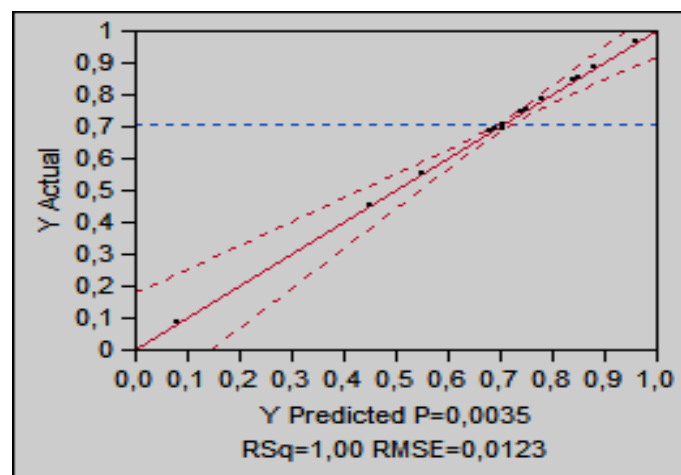
III.3.5 Analyse graphique du modèle :

III.3.5.1 Graphe d'adéquation du modèle

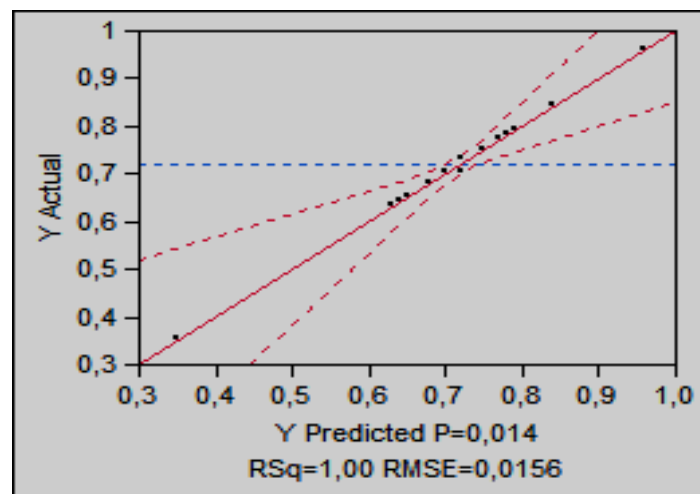
Il est possible d'observer la qualité descriptive grâce à un graphique d'adéquation du modèle comme le montre les figures III.1 Le nuage de point est moyennement aligné sur la droite d'équation $y = x$, le modèle est assez descriptif.



(a)



(b)



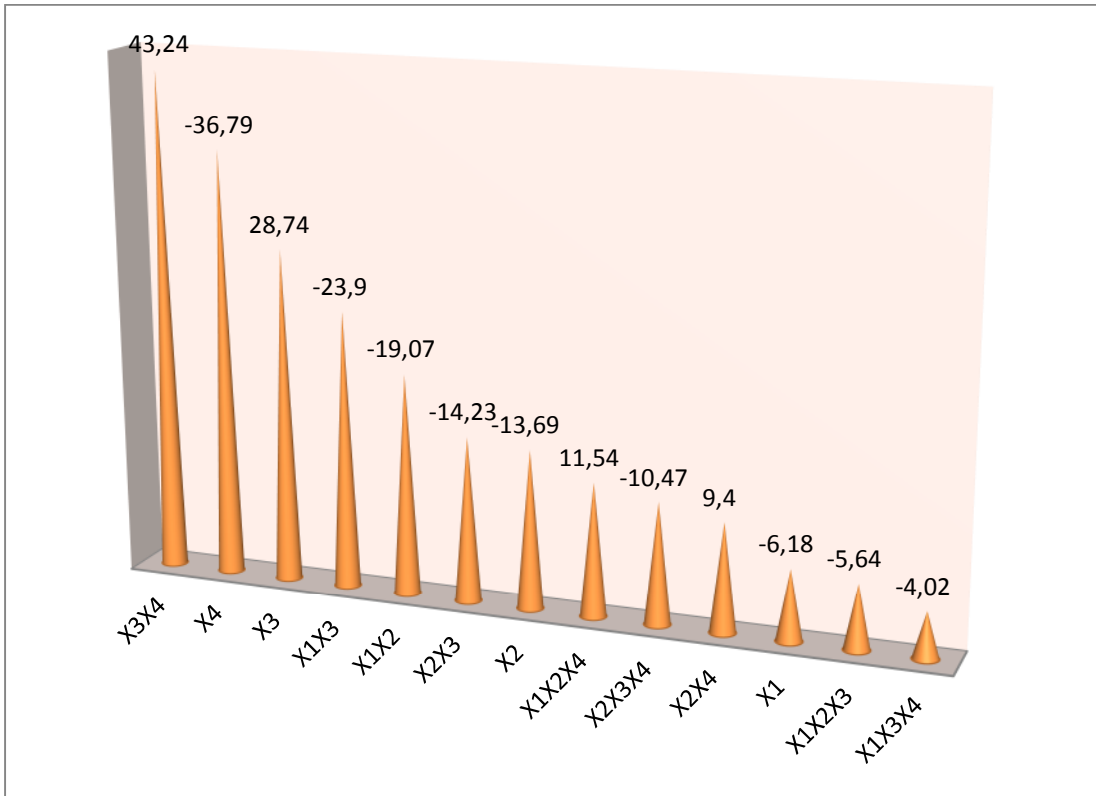
(c)

Figure III.1 : Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abattement avec interaction (a) BH (b) BS (c) Bc

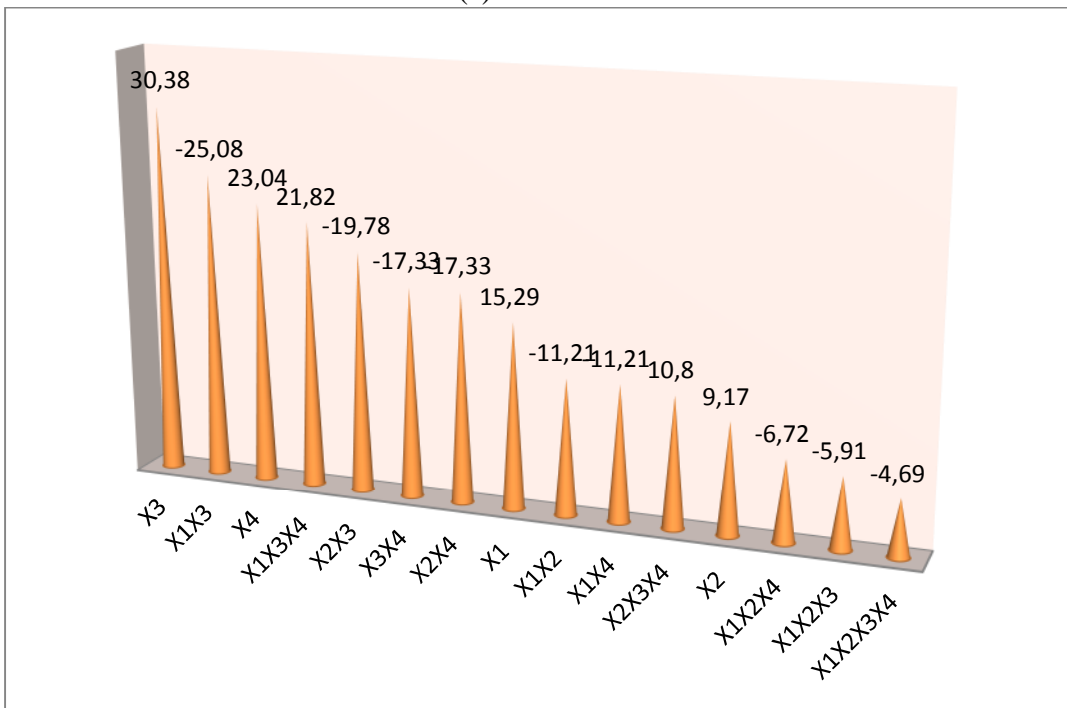
Le classement de ces facteurs et de ces interactions suivant l'ordre décroissant de leur effet sur le rendement est représenté par le graphe de Pareto

III.3.5.2 Diagramme Pareto :

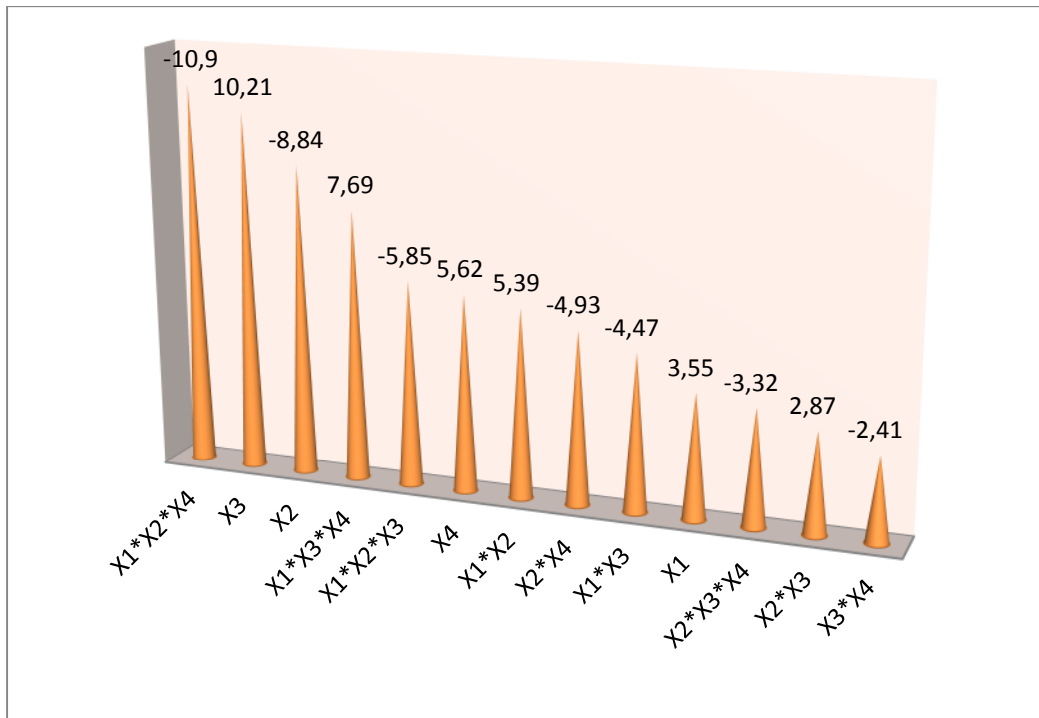
Les valeurs des effets des variables sont représentées dans des diagrammes en « bâtons » la surface de chaque bâton est proportionnelle à la valeur de l'effet.



(a)



(b)



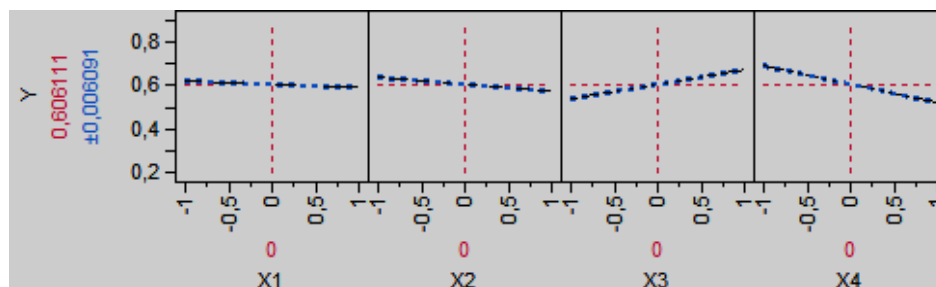
(c)

Figure III.2 : Diagramme Pareto (a) BH (b) BS (c) BC

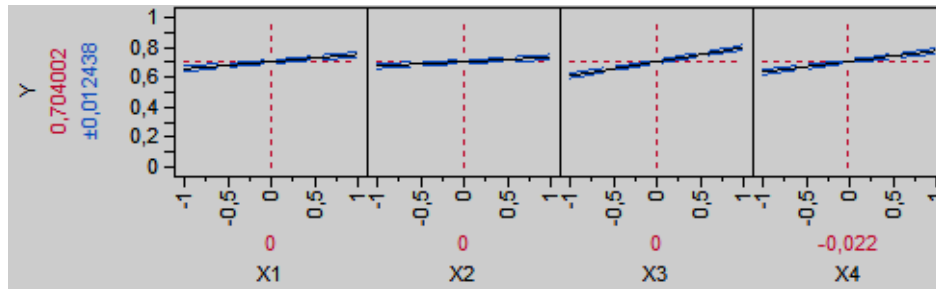
L'analyse graphique de cette figure montre que le facteur X_3 et X_4 sont les facteurs les plus déterminants sur la constante cinétique car il présente plus de 50% de la réponse pour BH et BS par contre pour BC le facteur X_2 et X_3 sont les facteurs les plus déterminants sur la réponse.

IL est usuel de représenter l'effet d'un facteur par un segment de droit dont le coefficient directeur vaut cet effet. Il s'agit simplement de la transcription graphique des relations générales de calcul de ces grandeurs. La Figure III.3 ci-dessus représente les effets des facteurs

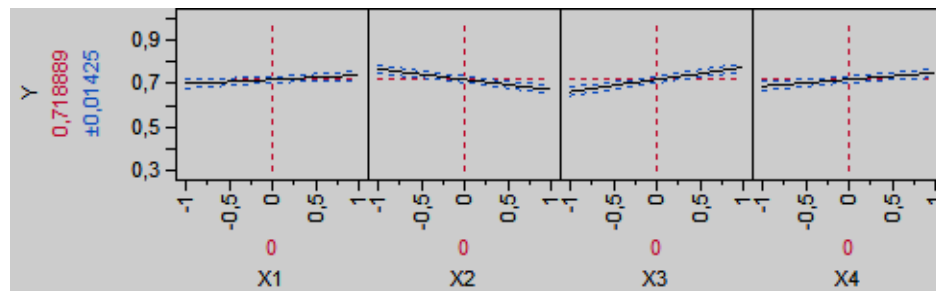
III.3.5.2 Tracé graphe des effets :



(a)



(b)

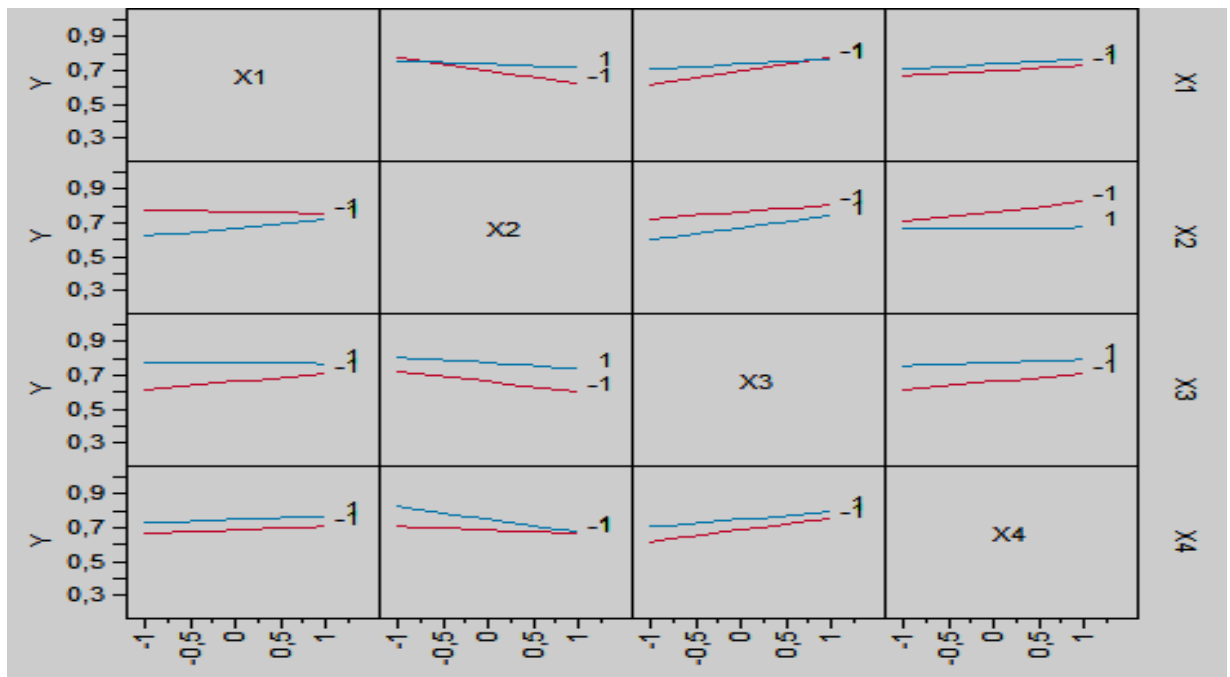


(c)

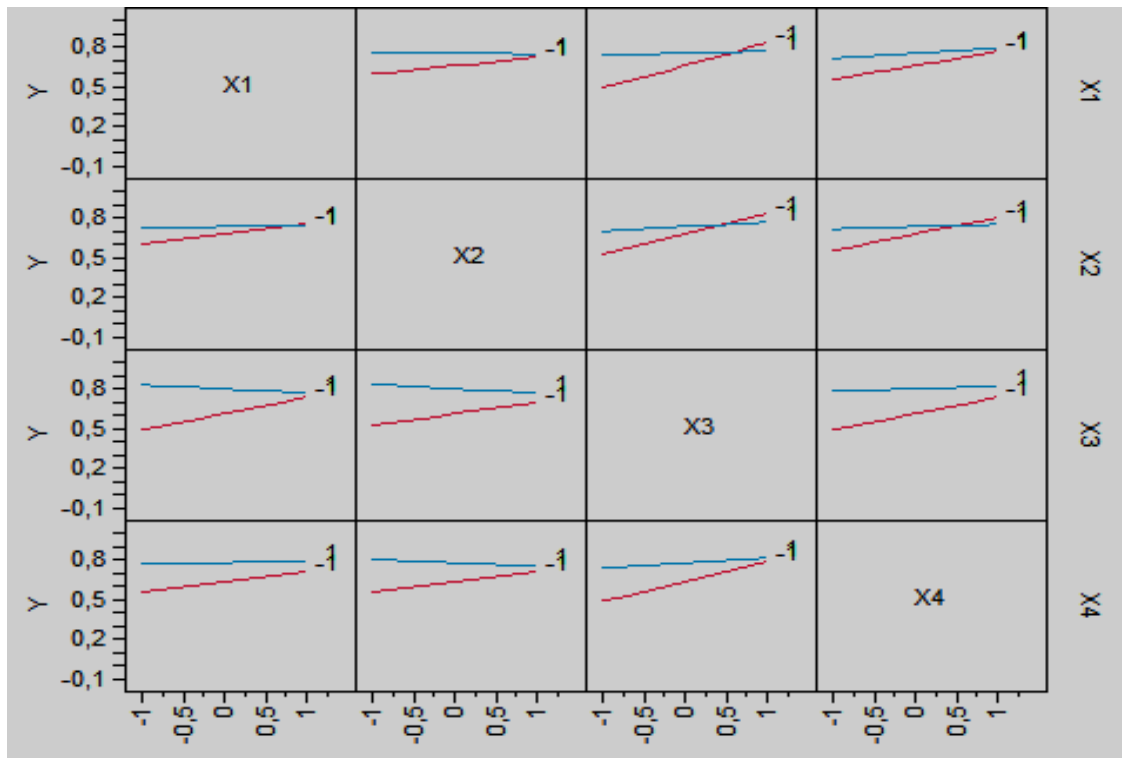
Figure III. 3 : Des effets des facteurs(a) BH (b) BS (c) BC

III.3.5.3 Tracé des interactions

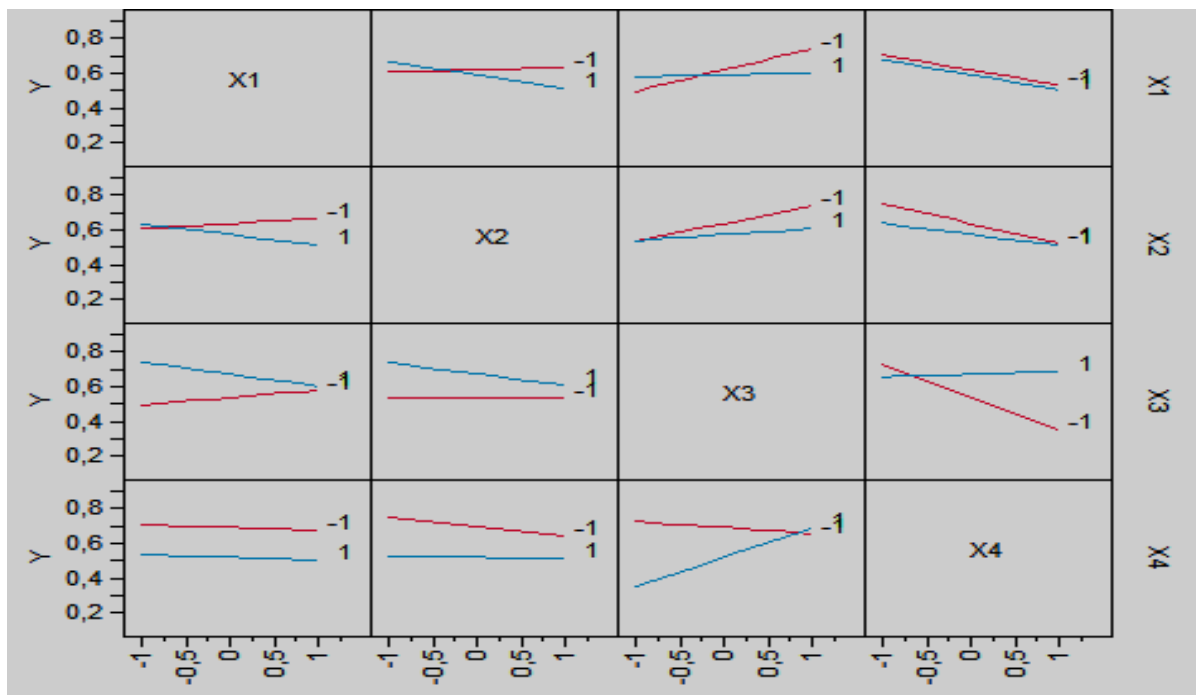
Les interactions significatives seront représentées sous forme de diagrammes appelés diagramme d'interactions et chaque valeur du diagramme correspond à la moyenne calculée sur toutes les expériences réalisées.



(a)



(b)



(c)

Figure III.4 : Tracé de l'interaction moyenne

A l'observation des graphes on note qu'il ya une très forte interaction entre coefficient BH et BS de moins que l'interaction entre les facteurs BC.

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis d'optimiser la constante cinétique. En effet, un Ph acide et une concentration en coagulant de 0.75mg/L avec une vitesse d'agitation 60tr/min assurent un rendement meilleur pour toutes les réponses.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif, l'étude de la dégradation des molécules récalcitrantes qui présentent dans les effluents industriels et dans les effluents agricoles par procédés de la photodégradation et coagulation floculation. Notre recherche comporte trois volets et chaque volet est divisé sur des chapitres. Le premier volet s'est axé sur l'étude bibliographique.

Tandis que, le deuxième volet avait pour objectif, l'étude de l'élimination de Malathion où nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique du Malathion. Le troisième volet est consacré à l'étude de l'élimination des colorants textile par la photolyse dans la première étape et l'utilisation d'une méthode physique ou chimique qui est la coagulation floculation dans la deuxième étape.

L'ampleur de la contamination des eaux du milieu naturel en molécules récalcitrantes et l'importance des risques sanitaires engendrés lors de sa consommation, même à de faibles doses a entraîné l'application de normes de potabilisation plus strictes.

Photolyse des effluents

La combinaison du rayonnement UV avec H_2O_2 augmente d'une manière significative les performances en termes de dégradation aussi bien que la minéralisation (dégradation) du Malathion que la (dégradation) minéralisation des colorants. Ces résultats peuvent être expliqués par une cinétique plus rapide de formation des radicaux hydroxyles dans le procédé UV/ H_2O_2 .

Photolyse du Malathion

Nos objectifs étaient d'une part de démontrer l'efficacité de ce procédé pour le traitement des pesticides, d'étudier les effets de l'ensemble des paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation de la molécule étudiée, ainsi que la minéralisation de leur solution aqueuse.

Nous avons montré dans ce travail que le procédé UV/ H_2O_2 , qui mène à la dégradation quasi-totale de Malathion peut constituer une alternative intéressante pour la décontamination des eaux usées polluées par les produits agricoles. La minéralisation efficace des solutions aqueuses, consolide le caractère non sélectif de ce procédé. Ces résultats constituent une nouvelle preuve de la généralisation de ce procédé en respectant les normes sur la dépollution des eaux. Ce qui met en évidence l'efficacité du procédé UV/ H_2O_2 qui conduit à l'oxydation des polluants organiques toxiques jusqu'à l'étape finale d'oxydation, passant par la destruction des intermédiaires, c'est-à-dire la minéralisation en CO_2 , H_2O et ions minéraux.

L'efficacité de la dégradation diminue en raison de la consommation de radicaux HO[•] par le peroxyde d'hydrogène en excès. Cette valeur est en parfait accord avec nos résultats. Par conséquent, il faut veiller à ce que la quantité de H₂O₂ ne soit un facteur limitant pendant le traitement. Des valeurs optimales doivent être requises pour obtenir un meilleur rendement de minéralisation et diminuer le coût des réactifs à utiliser.

Le PH est un paramètre à prendre en considération. L'efficacité est meilleure des valeurs de PH supérieure à 7. Ainsi que l'efficacité et la durée de vie de la lampe limitée. L'inconvénient de ce procédé est l'utilisation de la lampe qui ne peut pas être utilisée à l'échelle industrielle à cause de son coût élevé.

L'application de la méthodologie de recherche expérimentale, moyennant les plans factoriels, a permis de déterminer les facteurs les plus influents par procédé UV/H₂O₂ et de définir les conditions optimales pour sa minéralisation totale tout en réduisant au minimum le nombre d'expériences à réaliser. Dans ces conditions, le procédé UV/H₂O₂ est capable de dégrader efficacement le polluant étudié.

Photolyse des trois colorants

Dans cette partie, nous nous sommes consacrés à l'étude de la dégradation des trois colorants par photolyse homogène et un traitement par coagulation floculation.

Le premier chapitre de cette partie, est axé sur la dégradation de ces colorants par la photolyse, nous avons montré que les colorants sont totalement éliminés des solutions. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels permettent rarement de dégrader totalement les composés organiques et génèrent des sous-produits à caractère parfois toxique et/ou réfractaire à une Oxydation poussée.

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont généralement plus performants, bien que certains d'entre eux produisent également des sous-produits réfractaires et que la dépense énergétique et/ou en réactifs supplémentaires est souvent un frein à leur utilisation industrielle. L'étude de l'influence des facteurs qui affectent la dégradation photocatalytique, a montré que :

- La photodégradation des colorants est corrélée à l'utilisation d'un catalyseur (H₂O₂). Elle révèle une amélioration dans les taux de décoloration et de dégradation par rapport à ceux obtenus par UV seul. Ce qui pourrait s'expliquer par la formation des espèces radicalaires oxygénés plus réactives.

- La dégradation photocatalytique est fonction de la concentration initiale en colorants. La vitesse de dégradation initiale augmente avec la diminution de la concentration initiale.

- Le pH influence la vitesse de dégradation, une meilleure dégradation est observée pour des valeurs de pH acide.

- Les bandes caractéristiques des colorants a totalement disparu au bout du temps de traitement et qui coïncide avec la décoloration totale de la solution. Les bandes apparues attribuées à des composés intermédiaires de dégradation encore plus légers n'étaient plus visibles. Ce qui laisse supposer la formation d'autres produits qui saturent aux très faibles longueurs d'onde comme par exemples les acides carboxyliques.

- L'étude de la cinétique de disparition des colorants étudiés a montré que l'oxydation des composés de départ et la minéralisation des solutions aqueuses est significativement plus rapide pour des solutions diluées que pour des solutions concentrées. Les courbes de cinétique de disparition lors de traitement montrent que la concentration initiale des colorants diminue de manière exponentielle au cours de la photodégradation impliquant une cinétique de pseudo-premier ordre et déterminer les constantes de vitesse apparentes. Par ailleurs, les trois colorants ainsi étudiés présentent des comportements cinétiques similaires dans les mêmes conditions opératoires, la disparition des trois colorants est complète après traitement. La décoloration peut fournir un aspect esthétique de l'eau, mais pas sa purification ou sa désinfection totale.

- La différence dans les taux d'élimination obtenus entre les colorants est peut être due à la différence de leur structure chimique et leur caractère de solubilité dans le milieu aqueux le développement de ce procédé à l'échelle industrielle et en particulier dans le domaine du traitement des eaux résiduaires industrielles nécessite cependant des travaux similaires sur des effluents industriels réels, afin de vérifier l'efficacité de ces procédés dans des milieux plus complexes et d'en évaluer ainsi les coûts du traitement.

Coagulation-floculation des colorants

Cette étude s'intéressa à la problématique de l'élimination des colorants des eaux par coagulation floculation et de comprendre leur fonctionnement. Cependant, des interrogations subsistent quant à l'influence du principe même de Coagulation floculation sur l'élimination des colorants. Les résultats obtenus dans cette recherche permettent de tirer les conclusions suivantes.

- La présence de matière organique nécessite seulement une augmentation de la dose de coagulant pour l'élimination.
- La modélisation pour l'élimination des colorants par coagulation floculation du système colorants – sulfate d'alumine a montré qu'une augmentation excessive de la quantité de sulfate d'alumine dans la solution peut influencer négativement la fixation des cations par

les colorants. Par contre, une diminution du pH et de la concentration des cations dans la solution entraîne une augmentation de la quantité des colorants éliminés.

- Les floccs formés par le système coagulation-floculation chimique ne sont pas vraiment compacts par conséquent les boues produites sont en grandes quantités par rapport au système électrocoagulation.
- L'efficacité du procédé de coagulation-floculation avec les colorants et sulfate d'alumine est mentionnée dans la littérature scientifique et confirmée par les présentes expériences. En étant conservateur, ce procédé permet d'enlever environ 74 % des colorants total une fois appliqué à un effluent. Un tel rendement positionne avantageusement cette technologie parmi les solutions possibles aux problèmes associés à la performance environnementale de l'industrie textile. Ce constat permet de croire qu'il pourra attirer l'attention des intervenants du domaine.

Les résultats présentés dans ce rapport permettent à tout le moins de fournir un ordre d'idée plus clair de l'efficacité et du potentiel technique et économique d'un procédé de coagulation-floculation avec sulfate d'alumine. La mise en place de projets pilotes utilisant cette technologie est toutefois essentielle afin d'en évaluer la rentabilité et l'efficacité avec plus de certitude.

Également, il serait pertinent de tester l'utilisation de techniques de réduction des coûts comme la réutilisation des produits de réaction.

Quelques recommandations intéressantes pour compléter le présent travail sont proposées ci-après :

- Étudier l'influence de la température et de la force ionique sur la performance de la coagulation-floculation.
- Étudier la performance du sulfate d'alumine pour d'autres colorants.
- Mesurer le potentiel zêta du mélange durant les processus de coagulation-floculation et de décantation.
- Nous proposons de coupler ce procédé avec les procédés biologiques, et de construire un réacteur prototype pour le procédé.
- Nous proposons d'essayer également d'identifier et suivre les intermédiaires aromatiques formés suites à la dégradation.

Annexes :

Annexe 1 :

Vocabulaire employé lors d'une étude par plan d'expériences

Analyse de régression : ensemble de tests statistiques permettant de prendre une décision sur un modèle dans sa globalité (test F de Fisher), sur chacun des coefficients (test t de Student) et sur les résidus (test de la normalité des résidus...).

Analyse de variance (ANOVA ou ANAVAR) : test statistique (test F de Fisher) permettant de décomposer la variation d'une réponse à partir des changements des modalités des facteurs et du modèle postulé.

Coefficients : valeur numérique à estimer dans l'équation du modèle.

Désirabilité : indice de satisfaction appartenant à l'intervalle [0 ; 1] caractérisant le niveau d'une réponse par rapport à un objectif fixé.

Domaine expérimental : espace défini par les variations des facteurs quantitatifs et/ou par les combinaisons des modalités des facteurs qualitatifs. Le modèle n'est pas valide à l'extérieur du domaine expérimental. Le domaine expérimental peut être de différentes natures :

Effet moyen d'un facteur : variation de la réponse observée ou modélisée lorsque le facteur change de modalité.

Facteur : variable quantitative ou qualitative sur laquelle on agit au cours du plan d'expériences.

Fonction de variance : expression mathématique permettant de traduire l'incertitude sur la prévision ou la prédiction d'une réponse obtenue à partir d'un modèle.

Interaction : modification de l'effet d'un facteur en fonction de la modalité d'un autre facteur.

Méthode des moindres carrés : méthode mathématique permettant d'obtenir une estimation non biaisée des coefficients par minimisation de la somme des carrés des résidus.

Modalités : états distincts que l'on attribue à un facteur au cours du plan d'expériences.

Modèle : expression de la relation de cause à effet entre la variation d'une réponse et les variations des facteurs. Ce modèle permet des représentations graphiques et des prédictions dans le domaine expérimental. Il peut être de 2 types :

- **Modèle additif** : modèle utilisé pour estimer les effets des facteurs.
- **Modèle polynomial** : modèle utilisé pour estimer une surface de réponse.

Niveau : valeur numérique définie au sein de l'intervalle de variation d'un facteur quantitatif.

Optimisation : procédure permettant de fixer les niveaux des facteurs pour atteindre une désirabilité.

Plan d'expériences : organisation raisonnée d'essai.

Plan de criblage : plan d'expériences visant à hiérarchiser les effets moyens d'un grand nombre de facteurs.

Plan pour l'étude des surfaces de réponse : plan d'expériences destiné à optimiser une ou plusieurs réponses.

Q² : indicateur permettant de préciser la qualité prédictive d'un modèle.

R² : indicateur permettant de préciser la qualité descriptive d'un modèle sans tenir compte de sa complexité.

R² ajusté : indicateur permettant de préciser la qualité descriptive d'un modèle en tenant compte de sa complexité.

Randomisation : affectation d'un ordre aléatoire à la réalisation des essais afin de neutraliser l'éventuelle influence perturbatrice de facteurs non contrôlés.

Réponse : caractéristique mesurable d'un produit ou d'un processus dont on analyse l'évolution en fonction des variations des facteurs. Il convient que la réponse soit représentative du phénomène observé.

Résidu : écart entre la valeur observée d'une réponse et sa prévision par le modèle.

Significativité : traite du caractère significatif d'un facteur ou d'une interaction sur une réponse.

Surface de réponse : représentation graphique de la relation liant une réponse quantitative à 2 facteurs quantitatifs continus selon le modèle d'exploration choisi et paramétré à partir des réponses mesurées.

Test statistique : procédure permettant d'affecter une probabilité à une hypothèse. Dans le cadre des plans d'expériences, les tests statistiques les plus utilisés sont le test F de Fisher, pour l'analyse de variance et le test t de Student, pour l'analyse de régression.

Validation : vérification de l'adéquation du modèle paramétré par l'intermédiaire des réponses du plan d'expériences, en utilisant de nouveaux essais dans le domaine expérimental.

Liste des publications

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/283795785>

Study and modeling of the organophosphorus compound degradation by photolysis of hydrogen peroxide in aqueous media by using experimental response surface design

ARTICLE *in* JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY · NOVEMBER 2015

Impact Factor: 3.51 · DOI: 10.1016/j.jiec.2015.10.016

READS

129

4 AUTHORS, INCLUDING:



Nadjib Drouiche

Centre de Recherche en Technologie des S...

103 PUBLICATIONS 785 CITATIONS

SEE PROFILE



Hakim Lounici

National Polytechnic School of Algiers

162 PUBLICATIONS 1,590 CITATIONS

SEE PROFILE



Study and modeling of the organophosphorus compound degradation by photolysis of hydrogen peroxide in aqueous media by using experimental response surface design



Malika Chenna^a, Karima Messaoudi^b, Nadjib Drouiche^{c,*}, Hakim Lounici^{d,e}

^a University of Mouloud Mammeri, BP no. 17, Tizi Ouzou, Algeria

^b Laboratoire Matériaux Géotechnique, Habitat et Urbanisme, Université de Skikda, Skikda, Algeria

^c Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), 2, Bd Dr. Frantz Fanon PO Box 140, Algiers-7 merveilles, Algiers 16038, Algeria

^d Department of Chemistry, University of Bouira, Bouira, Algeria

^e Laboratory URIE, Polytechnic National School of Algiers, Algiers, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 August 2015

Received in revised form 10 October 2015

Accepted 14 October 2015

Available online 2 November 2015

Keywords:

AOP's

Experimental response surface design

Malathion pesticide

Organophosphorus compound

UV/H₂O₂

ABSTRACT

This work was designed to study the effectiveness of hydrogen peroxide photolysis on the degradation of malathion pesticide in an aqueous medium. Experiments were performed in a static reactor with a low-pressure mercury vapor lamp at initial organophosphorus concentrations of 10⁻³. The first result obtained showed that the system H₂O₂/UV can completely oxidize the organophosphorus compound. The oxidation yields obtained using the static reactor depended on the reaction time, the initial concentration of H₂O₂, and the initial pH solution. However, the oxidation efficiency may be reduced by the presence of radical traps in the reaction medium. Moreover, a model of the hydrogen peroxide photocatalysis is also presented in this paper. The use of experimental design and in particular the response surface methodology (RSM) in addition to the full factorial design allowed the determination of the influence of the simultaneous effects and interaction of the operating parameters on the performance of the photo degradation Demim et al. Ecol. Eng. 57 (2013) 302; Ecol. Eng. 61 (2013) 426; Boudjema et al. Desalin. Water Treat. 1065. 10.1080/19443994.2015.449. Indeed, the operating parameters studied in this research work were the initial concentration of malathion, H₂O₂ catalyst volume and the pH of the solution. The results found showed that the application of the RSM allowed describing correctly the effect of these three operating parameters on the treatment efficacy. The optimal parameter values giving a maximum yield (100%) were determined.

© 2015 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

The organophosphorus compounds present certain risks to human health [5, 6]. Therefore, they are subject in recent years, for regulations on maximum allowable concentrations in water distribution [7,8]. Among the organophosphorus compounds, we can distinguish the compounds present in natural water because of agricultural contamination (pesticides, fungicides, herbicides, etc.) or industrial contamination (phosphorus solvent, etc.).

The chemical oxidation processes using ozone, chlorine, chlorine dioxide are ineffective. One means of obtaining chemically degradation of these compounds is to generate in the medium very reactive species of radical type, by applying more complex oxidizing systems.

Among the systems capable of forming such entities and applicable in the field of water treatment, we quote:

- The photolysis of ozone by UV: O₃/UV [9];
- The system oxidant ozone–hydrogen peroxide: O₃/H₂O₂ [10,11];
- Water photolysis, which comprises direct photolysis comprises irradiating the effluent by UV or visible radiation of appropriate wavelength direct and Indirect photolysis comprises irradiating water to be treated in presence of hydrogen peroxide; Fenton process H₂O₂/Fe²⁺ [12];

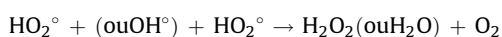
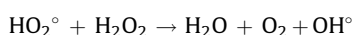
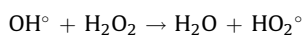
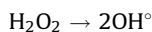
* Corresponding author. Tel.: +213 21827631; fax: +213 21827631.

E-mail addresses: nadjibdrouiche@yahoo.fr (N. Drouiche), hakim_lounici@yahoo.ca (H. Lounici).

- Photocatalysis which includes the homogeneous photolysis even called photo-Fenton process, based on the Fenton reaction photochemically assisted, and heterogeneous photo catalytic wastewater based on UV irradiation of semiconductor powder materials, such as TiO_2 , FeO_3 , dispersed in water [13].

In view of these different methods for producing OH radical°, advanced oxidation processes are divided into early chemical, electrochemical and photochemical oxidation process. This research work was done based on the third system cited above.

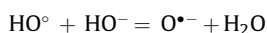
The photolysis of hydrogen peroxide to wavelengths below 365 nm causes cleavage of the O–O bond [14] giving rise to hydroxyl radicals (OH°) which then initiate a succession of chain reactions [15]



Compared to other oxidants used in the field of water treatment, hydroxyl radicals have a higher oxidizing power ($E_0 = 2.80 \text{ V}$) and lead to less selective attacks on organic compounds. The reactivity of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system depends on the nature of the organic product to be oxidized and can be very significantly reduced in the presence of radical traps such as carbonate and bicarbonate ions [16].

Hydroxyl radical is one of the most powerful known oxidants with a redox potential of 2.73 V/NHE in an acid solution. In a strong alkaline medium, HO° radicals exist in their basic form together: the oxygen anion radical $\text{O}^{\bullet-}$ ($\text{p}K_a = 11.9$) reacts slowly by nucleophilic attack [17].

At more acidic pH, the acid form is predominant, which reacts with the organic matter by electrophilic attack.



The half-life of HO° radicals is estimated to be less than 70 ns in water [18]. Reaction rates between radicals HO° and organic compounds are very fast, in the order of 10^6 – $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19].

From the values reported in literature [22], the reaction constant (k) is on average 10^2 times lower for saturated compounds derived from methane than aromatic compounds for which the HO° radicals have more affinity. HO° radicals react faster on the aromatic carriers of the activating groups ($-\text{OH}$, CH_3) than those substituted with deactivating groups ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$).

It should be noted that many parameters other than the electron density of the molecules are to be taken into account for the reactivity study: The strength of the C–H bonds, the stability of the nascent radical, statistical factors (number of attack positions possible) and steric effects. For example, in the case of alkanes, the reactivity is directly related to the stability of the formed radical: tertiary > secondary > primary.

Atkinson [23] showed that depending on its position, the substituent had an antagonistic effect: in α position, by its high electronegativity, the halogen impoverishes the electron density of the compound while in β position; its stabilizing effect on the radical prevails and thus, increases the reactivity [23].

In the case of aromatic compounds, it is more difficult to predict the responsiveness. Indeed, HO° can react preferentially with the substituents and the statistical factors are also very important.

The objective of this study is to investigate the photo degradation of Malathion in the presence of $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. The influence of the pollutant concentration, the amount of H_2O_2 catalyst and the pH of the solution on the performance of the process of Malathion photo degradation will be understood. Using response surface methodology (RSM) and a full factorial design, modeling the effects of these parameters on the efficiency of the process will also be addressed in this paper.

Our approach can be summarized in three main steps; the first step consists in the kinetic study of the effects of the pollutant concentration and the volume of H_2O_2 catalyst in addition to the solution pH. The second step is based on the use of full factorial planes with the goal to determine the factor levels to be tested. Graphs of the factors effects, will evaluate the effects of the various parameters tested on the process performance. Finally, in the last step, the use of plans for surface response optimization and identification of interactions between the different parameters tested will be achieved through contour graphs and response surfaces.

Materials and methods

Mounting

The experimental disposal (Fig. 1) consists of a cylindrical stainless steel irradiation chamber in which plunges a mercury vapor lamp. This latter is protected by a glass sheath.

The homogenization of the dye solutions was carried out by a liquid recirculation with a constant flow rate. A regulating system comprising a cold source prevents a temperature rise due to the heating of the lamp and maintains the temperature constant.

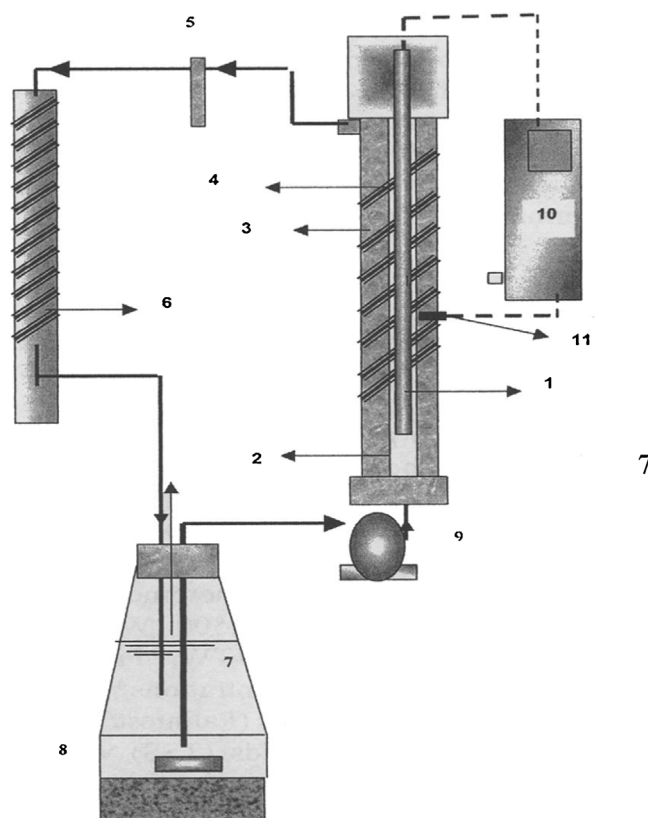


Fig. 1. Experimental setup of dye degradation by UV irradiation. (1) UV Lamp, (2) quartz sleeve, (3) cylindrical steel reactor, (4 and 6) water cooling system, (5) sample point, (7) dye solution, (8) magnetic stirrer, (9) centrifugal pump, (10) electrical power, (11) actinometer.

All experiments were performed starting with an initial volume of the solution equals to one liter (1 L); which corresponds to the working volume of the reactor and the recirculation circuit.

The mercury vapor lamp is inserted in a protective quartz sheath. Stirring of the reaction liquid medium is doubly assured by recirculating the solution through a centrifugal pump with adjustable flow rate and a magnetic stirrer. Hydrogen peroxide H_2O_2 was chosen as the oxidant.

Chemical products

The chemical products used in this study (see Table 1) were of analytical grade or better and were purchased from Fluka® (Germany). They were used without prior purification. The solutions were prepared with distilled water.

Solutions preparation

The solutions were prepared from demineralized water and malathion. The different concentrations were obtained simply by adding appropriate amounts of malathion.

Hydrogen peroxide retained as the oxidant species was at a concentration of 30% (w:w). The advantage of working at such a concentration returns to use very small volumes of the order of a few micro liters, which injected into the treated solution with used concentrations ranging from 25 to 100 mg L⁻¹. In this way the impact on the reaction volume is negligible.

The acidic or basic pHs were achieved by adjusting the solution to the acid solution of sodium hydroxide (NaOH) to 1 N and hydrochloric acid (HCl) to 1 N.

Results and discussions

In the first part of our work, we studied the photolysis of malathion in the absence of H_2O_2 , and then we studied the use efficiency of H_2O_2 /UV oxidizing system and complemented our results with a study of the effects of the medium (pH) and the volume of H_2O_2 on the malathion degradation kinetic. All experiments done were performed with a radiation corresponding to 100% of the useful area of the lamp surface.

Oxidation of malathion

Further study of the decomposition of malathion was performed to show the influence of various parameters namely: Initial concentration, quantity of H_2O_2 and initial pH of the solution on malathion degradation process.

The system H_2O_2 /UV was applied to the malathion solutions. The experiments done were performed at $T = 25^\circ C$ and initial concentration of 100 mg L⁻¹. Taking into account the low rate of degradation of malathion, experiments were performed using the entire useful surface of the irradiation lamp.

Due to the nature of the products studied, we followed the evolution of the concentration of organic products in the reactor as a function of time for solutions subjected to UV irradiation (no

H_2O_2) or to an oxidation by H_2O_2 system/UV, the recirculation flow rates being identical.

Photolysis of malathion by UV radiation only and UV/ H_2O_2

The reaction is considered this time with a solution of malathion at 100 mg L⁻¹, in which 5 mL of hydrogen peroxide is injected. The whole solution is irradiated in the field of UV. The results obtained are reported in Fig. 2.

As seen in Fig. 2, in the absence of H_2O_2 the malathion molecule presents low degradation kinetics. For example after 90 min of exposure to UV radiation the malathion molecule records a reduction of 28%. It is clear that in this case the UV radiation applied only is little effective.

Fig. 2 clearly shows that the combined action of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide directly affect the kinetics of malathion degradation. Indeed in this case, we reached a total degradation of malathion after 90 min of treatment.

Ultraviolet radiations fragment hydrogen peroxide molecules giving birth to OH^\bullet radicals, which due to their high oxidizing power initiate a whole chain of radical reactions until partial or complete mineralization of the target molecule, i.e. malathion. Thus, it appears that the combined UV/ H_2O_2 treatment is more effective than UV alone.

Effects of hydrogen peroxide content

Malathion solutions at $C = 100 \text{ mg L}^{-1}$ have been subjected to different oxidation rates. The variation of the oxidation rate was obtained by varying the initial volume of H_2O_2 from 1 mL to 10 mL. The results reported in Figs. 3 and 4 show a more rapid photolysis at a volume of H_2O_2 equal to 3 mL.

The results obtained show that the rate of decomposition of malathion is function of the initial concentration of H_2O_2 . Calculates showed that the decomposition rate of malathion follows a kinetic law of order 1 in our experimental conditions. Constant K values obtained are shown in Fig. 4. Indeed, increasing the kinetic constant K indicates a larger decomposition rate of malathion for a volume of H_2O_2 equals to 3 mL and decreases when the initial volume of H_2O_2 increases.

In contrast, the molar absorption coefficient of H_2O_2 is quite low in the UV region ($18.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). It is then necessary to use a high concentration of hydrogen peroxide causing effective oxidation of organic pollutants. Thus, increased the initial concentration of H_2O_2 and the intensity of the UV light resulted in an increase in the rate of oxidation, because a higher

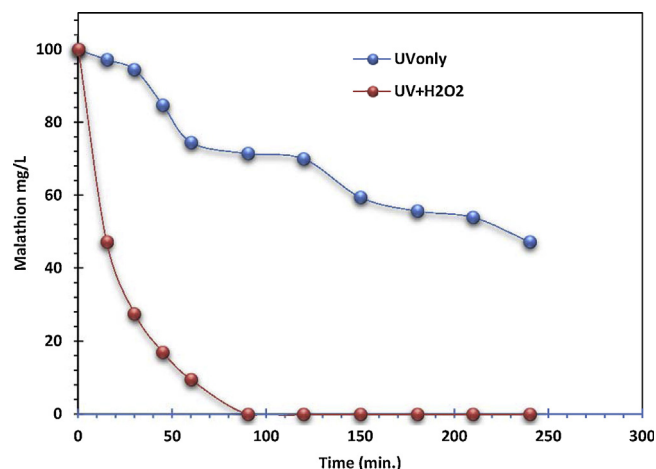


Fig. 2. Degradation of malathion by coupling UV/ H_2O_2 .

Table 1

Chemicals used in this investigation.

Products	Purity (%)
Hydrogen peroxide(H_2O_2)	30
Ethanol (C_2H_5OH)	95
CCl_4	99
Sodium hydroxide (NaOH)	98
Hydrochloric acid (HCl)	99
Ammonium molybdate ($(NH_4)_2 MO_7 \cdot 24 \cdot 4H_2O$)	99

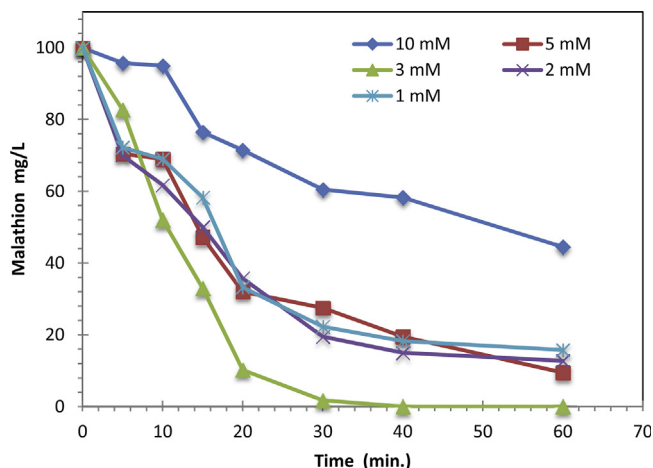
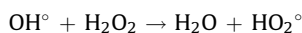


Fig. 3. Influence of hydrogen peroxide content on the degradation of the malathion using UV/H₂O₂ system.

concentration of OH[•] will be generated in solution. However, at excessively high concentrations of hydrogen peroxide, there is consumption of hydroxyl radicals by the excess hydrogen peroxide according to the following reaction:



Influence of the initial concentration of malathion

The system H₂O₂/UV was applied to different concentrations. The experiments were performed at pH = 7.5 and a volume of H₂O₂ equals to 3 mL. Due to the low malathion degradation rate, experiments were performed using the entire useful surface of the irradiation lamp.

We noticed that at higher concentrations greater than 100 mg L⁻¹, degradation of malathion is slowed (see Fig. 5), it could mean that there is a close relationship between the rate of hydroxyl radicals generated by the photolysis reaction and instantaneous concentration of malathion in reaction medium.

Indeed, many molecules of Malathion increasingly come into competition with the molecules of hydrogen peroxide against the hydroxyl radicals, thus the constant reaction rate of Malathion degradation is slowed. Stefan and Bolton [27] suggest that

intermediate species created during the chain reaction which takes place in this type of treatment become in their turn's pitfalls to hydroxyl radicals.

The results obtained show that Malathion is photodegradable by a first order kinetics, and in a similar manner to the lower concentration of 100 mg L⁻¹ (see Table 2). It is noted that for these concentrations the difference between degradation constants obtained is not significant, what drives us to conclude that for concentrations less than 100 mg L⁻¹, malathion concentration has no influence on the direct photolysis of malathion in the field of concentrations less than 100 mg L⁻¹, as soon as we exceed this concentration, it is noted that the degradation of malathion has slowed.

These results can be explained as follows:

- The first and the second one may be due to the dilution of the photolysis medium,
- The third to the equality between the material to degrade and the amount of OH[•] radicals,
- The fourth one, the matter to be degraded is greater than the amount of OH[•] radicals.

This could mean that there is a close relationship between the rate of hydroxyl radicals generated by the photolysis reaction and the concentration of malathion in the reaction medium.

Indeed, many molecules of malathion increasingly come into competition with the molecules of hydrogen peroxide against hydroxyl radicals and the constant rate of malathion degradation reaction is slowed and half-life time is increased.

Influence of the solution pH

Solutions Malathion (C₀ = 100 mg L⁻¹) were irradiated at pH ranging from 3 to 10. The results reported in Fig. 6a shows a more rapid photolysis in basic medium.

Fig. 6b shows the evolution of the rate constant of the malathion photodegradation as a function of pH. From this figure, the degradation constants increase with pH up to a pH value of 10. This can probably be explained by the fact that the molar absorption coefficients of the molecule are slightly higher at higher pH compared to acidic pH. The *K* constants values obtained are equal to 0.16 s⁻¹ for all pH ≤ 10. In contrast, in a basic medium, the increase of the kinetic rate constant *K* (see Fig. 8) indicates an optimal decomposition rate, but the Malathion is completely destroyed in a pH range from 2 to 8.

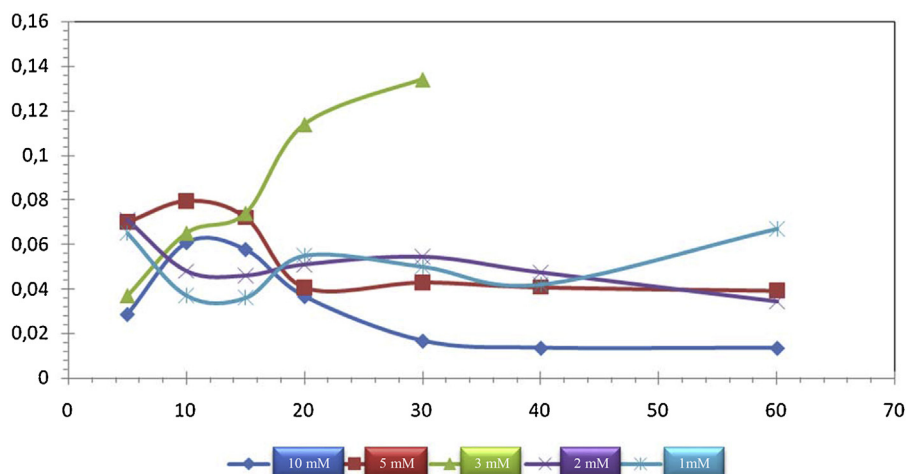


Fig. 4. Kinetic constant of malathion decomposition as a function of H₂O₂ volume.

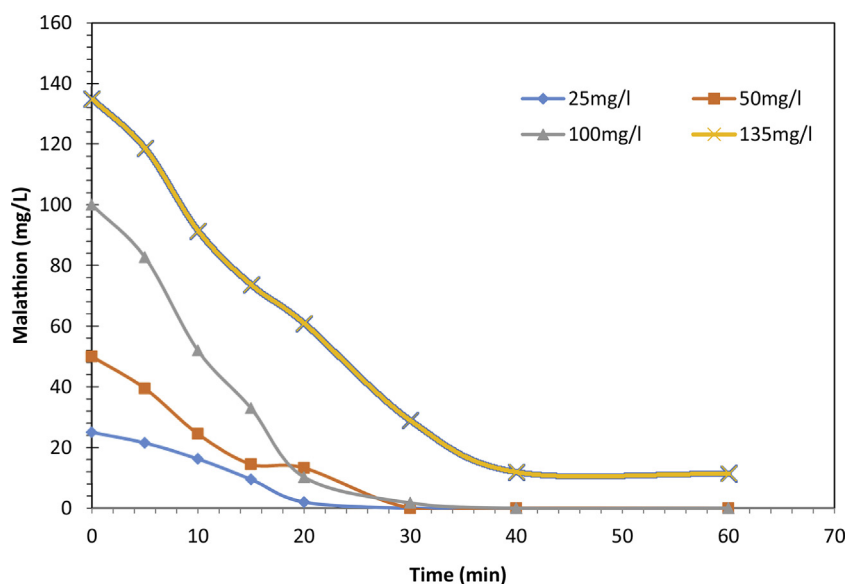


Fig. 5. Effect of pesticide concentration on the advanced degradation of malathion by the UV/H₂O₂ system.

Table 2

Rate constants and half-life of malathion at various concentrations.

Concentration (mg L ⁻¹)	<i>K</i> (min ⁻¹)	<i>T</i> _{1/2} (min)
25	0.065	10.66
50	0.066	10.50
100	0.085	8.15
135	0.047	14.74

This behavior is general for most of the organophosphorus pollutants that are degraded efficiently at pH 10 by the system H₂O₂/UV.

Fig. 6c illustrates that the pH increases or decreases depending on the initial pH used, where we see the convergence of the obtained curves at the end of treatment by advanced oxidation.

As expected, the pH increases or decreases during the treatment over time according to its initial value. We find the largest change for an initial pH of 10. Thus, in all cases, the pH tends to converge to a final pH value of about 3.

Modeling using experimental designs for response surface of malathion mineralization

In this section, we studied the influence of three parameters, namely: the concentration of the solution (*U*₁), H₂O₂ volume (*U*₂) and the hydrogen potential (*U*₃) on the rate of reduction of malathion during photolysis by advanced oxidation process (H₂O₂ + UV).

We adopted the methodology of experimental research, according to the approach of experimental designs for response surfaces. Experimental designs are intended to estimate the effects of factors [1–3,20,26]. However, the problem does not only consist in determining and comparing the effects of factors, but the problem is to find a methodology that enables an overall analysis to be used in practice.

This modeling of abatement rates based on factors identified in the previous study will be presented. For this, we retake the different steps of the method of experimental designs for the study of response surface.

Definition of objectives and answers

As indicated in the previous study, we aim through this investigation to improve the percentage of malathion reduction.

For this, the referred purpose is setting up of polynomial models expressing the removal percentage.

Definition of factors

- *U*₁: Concentration of malathion,
- *U*₂: volume of H₂O₂ added,
- *U*₃: PH of the solution.

Experimental chosen field

The experimental domain is made up of all combinations of factors that are possible to carry (see Table 3).

To translate the variation of the experimental response studied in the experimental chosen field, we use the following mathematical model:

$$R\% = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

with *R*% is the experimental response; *b*_{*i*} is the estimation of the main effect of a factor *i* for the response *R*%; *b*_{*ij*} is the estimating of the second order factor *i* effect for the response *R*%; *b*_{*ij*} is the estimating of the interaction effect between the factor *i* and the factor *j* for the response *R*%.

Calculation of the model coefficients is made by the method of least squares.

Definition of the empirical model

The empirical model is shown in Table 4, where *R*% is the reduction rate of malathion, which is defined by the following relation:

$$R\% = \frac{C_{0-c}}{C_0} \times 100$$

Overall analysis of test results

Each test was performed three times. The values recorded during the measurement are specific values of random variables, repeat measures have ensured of not being in the presence of an extreme value during the experiment. The results of 15 tests of the matrix of experiments are shown in Table 4.

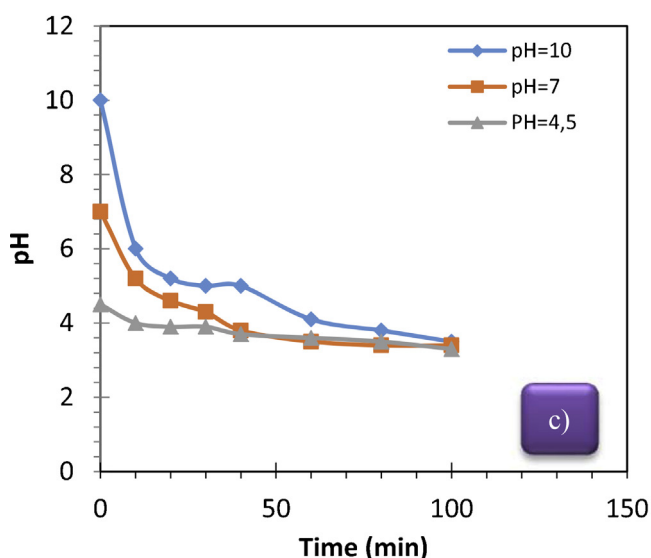
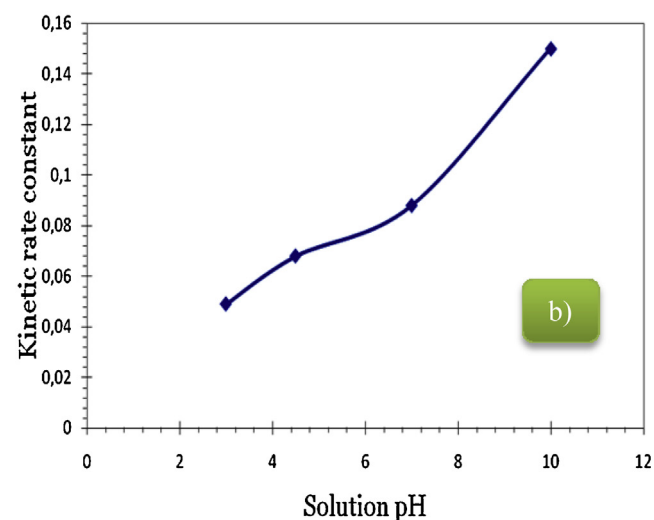
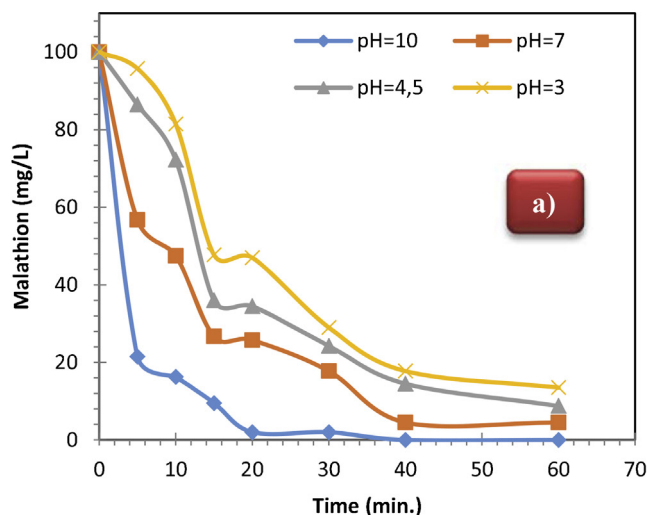


Fig. 6. Influence of the initial pH. (a) Influence of the initial pH of the solution on the advanced degradation reaction of malathion pesticide by the UV/H₂O₂ system. (b) Evolution of the rate constant as a function of the solution pH. (c) Solution pH evolution over time.

Mathematical analysis of test results

The mathematical analysis is essentially to identify p model coefficients from the results of N experiments (see Table 5).

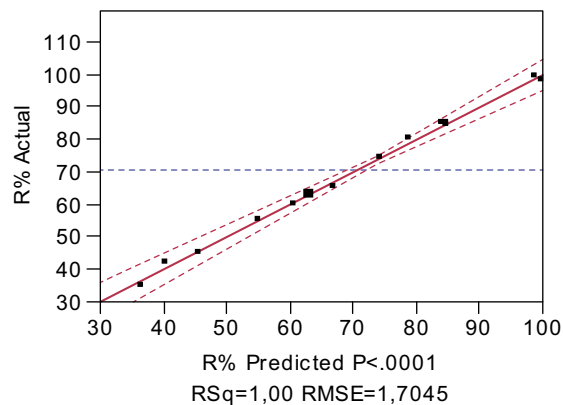


Fig. 7. Model adequacy graph of malathion abatement rate without interaction.

Table 3

Experimental field for the mineralization of malathion.

Coded experimental variables (X_i)	Factors (U_i)	Units	Field	
			Lower level	Higher level
X_1	U_1 : Concentration	mg L ⁻¹	100	10
X_2	U_2 : H ₂ O ₂ volume	L	1	5
X_3	U_3 : pH		3	12

Table 4

Matrix of experiments and experimental design.

Experimen	Pattern	Experimental matrix			Experimental design			R%
		X_1	X_2	X_3	U_1	U_2	U_3	
1	0--	0	-1	-1	55.55	1	3	63
2	-0-	-1	0	-1	10	3	3	80
3	+0-	1	0	-1	100	3	3	60
4	0+-	0	1	-1	55.55	5	3	35
5	--0	-1	-1	0	10	1	6.5	65
6	+--0	1	-1	0	100	1	6.5	55
7	--0+	-1	1	0	10	5	6.5	45
8	+-0+	1	1	0	100	5	6.5	42
9	0+-+	0	-1	1	55.55	1	10	85
10	-0+	-1	0	1	10	3	10	99
11	+0+	1	0	1	100	3	10	98
12	0++	0	1	1	55.55	5	10	74
13	000	0	0	0	55.55	3	6.5	84.7
14	000	0	0	0	55.55	3	6.5	84.5
15	000	0	0	0	55.55	3	6.5	84.5

Table 5

Analysis of model coefficients of malathion abatement rate.

Coefficient	Value	Standard deviation	t -Statistic	T_{crit} 2.015
Constant	84.566667	0.984096	85.93	Significant
C	-4.25	0.602633	-7.05	Significant
V	-9	0.602633	-14.93	Significant
pH	14.75	0.602633	24.48	Significant
C × C	-6.408333	0.887052	-7.22	Significant
C × V	1.75	0.852252	2.05	Not significant
V × V	-26.40833	0.887052	-29.77	Significant
C × pH	4.75	0.852252	5.57	Significant
V × pH	4.25	0.852252	4.99	Significant
pH × pH	6.0916667	0.887052	6.87	Significant

Note that in these models, some factors such as the coefficient associated with the interaction $C \times V$ have a very low value.

To perform the statistical evaluation of the significance of the coefficients, student test is used. If $t_i > T_c$, then the coefficient is significant, if not it is rejected from the model.

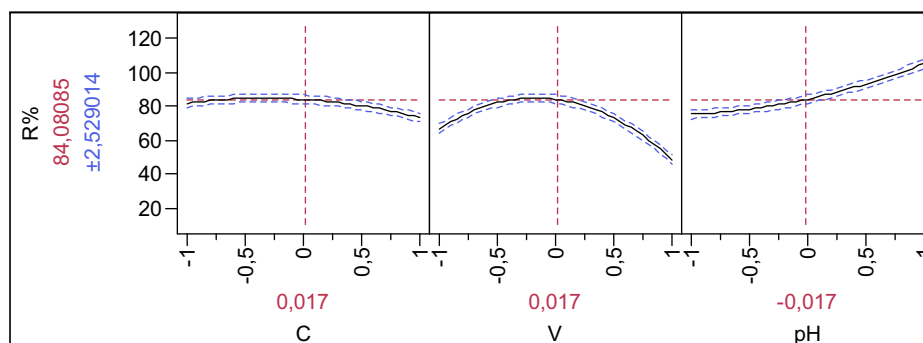


Fig. 8. Graphical analysis of the effects.

The value of student coefficient restraint from the student table with a degree of freedom ddl equals to 6 has a confidence level of 95% and a critical value of 2.015. The following Table 6 lists the calculated values of the student coefficient obtained for the model studied.

An analysis of variance (see Table 7) is a means of validating the mathematical model by using *Fischer criterion* which consists mainly of comparing two dispersions; residual and experimental.

The value F (critical) read from the table of Fisher-Snedecor, with $(p-1)=10$ and $(n-p)=7$ degrees of freedom and a confidence level equals to 95% is 4.77.

From the results obtained, $F_{obs}(\text{chlorophyll}) = 157.06$. We note that $F_{obs} \gg F_{critical}$; so, the hypothesis is verified, therefore the regression is significant [21,28].

We obtained for our two responses a very low value of P , which reinforces the hypothesis of the use of quadratic model to model the responses obtained. Descriptive qualities (adjusted R^2 and predictive R^2) were calculated for these models (see Table 8).

These values close to 1 testify to the good quality of our models. It is also possible to translate the predictive quality of a model from the predictive correlation coefficient Q^2 [Chin, 98]: $Q^2 = 0.96$ this value close to 1 reflect again the good quality of our models.

Graphic model analysis

The Model adequacy graph of malathion abatement rate without interaction is shown in Fig. 7

The regression curves presented above shows that the values of the estimated responses are very close to that observed, and are aligned with the diagonal. Therefore, the proposed models approach strongly the degradation phenomenon of malathion with a coefficient R^2 that approaches unity.

Based on the results found, the model equation for the rate of malathion reduction is calculated using JMP software [V9].

It takes the following form:

$$R\% = 84.56 - 4.25 \times X_1 - 9 \times X_2 + 14.75 \times X_3 - 6.41 \times X_1^2 - 26.04 \times X_2^2 + 6.09 \times X_3^2 + 4.75 \times X_1 \times X_3 + 4.25 \times X_2 \times X_3$$

Table 6
Regression analysis.

Source	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	Report F	Critical value
Model	8	5619.5907	700.918	157.06	4.77
Residues	6	26.7767	4.463	Prob. > F	
Total	14	5634.1173	-	0.0001	

We note that the cloud point is near the line $y = x$, therefore, the model is enough descriptive.

The Graph drawing of the effects is given in Fig. 8.

We note that the use of plans for surface response modeled very well the effect of factors.

We note also from Fig. 8, a negative effect of concentration and a positive effect of hydrogen potential. In contrast, for the volume of H_2O_2 there is an increased rate of malathion reduction to an average value and as soon as it exceeds this value we notice a decrease.

Graphical representation of response surfaces

The response surfaces may present changes in responses depending on two factors only at a time, keeping other factors being set to a fixed value [24]. To determine the mineralization optimal conditions, we traced the evolution of malathion reduction rate as a function of malathion concentration, H_2O_2 volume and Hydrogen potential (pH) (see Fig. 9).

Based on the above figure, we see that the increase in pH promotes an increase in the rate of reduction of malathion.

More potential Hydrogen is basic, more mineralization is better. The response is maximum when the concentration is low in the field chosen. And the response is maximum when the volume of H_2O_2 is at the center of the chosen field.

Table 7
Descriptive qualities (adjusted R^2 and predictive R^2).

R^2	0.99
R^2 adjusted	0.99
Root mean square error	1.70
Average response	70.31
Observations (or weighted sums)	15

Table 8
Optimizing response after fixing X_1 and X_2 [$\Delta X_3 = 0.25$].

X_1	X_2	X_3	Response of malathion abatement rate
-1	-1	-1	65.34
-1	-1	-0.75	64.1
-1	-1	-0.5	63.64
-1	-1	-0.25	63.94
-1	-1	0	65
-1	-1	0.25	66.81
-1	-1	0.5	69.39
-1	-1	0.75	72.73
-1	-1	+1	76.84

Optimization

The search for the optimum is done by the method of the greatest slope the partial derivative of each factor is given as follows:

A positive response means that we must increase the value to have a higher response unlike a negative response where it is necessary to reduce the value to increase the response [25]. The equation of the mathematical model of degradation is given as follows:

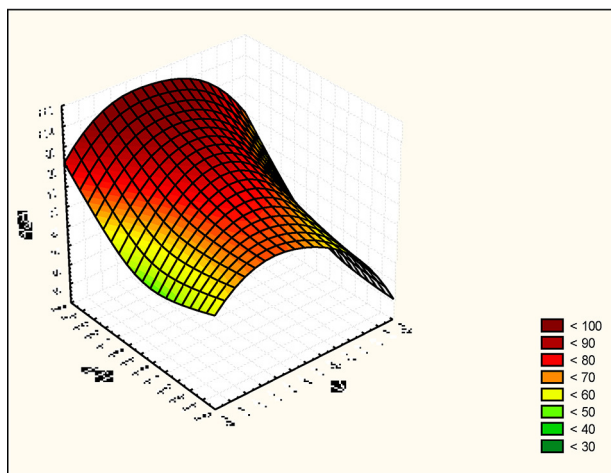
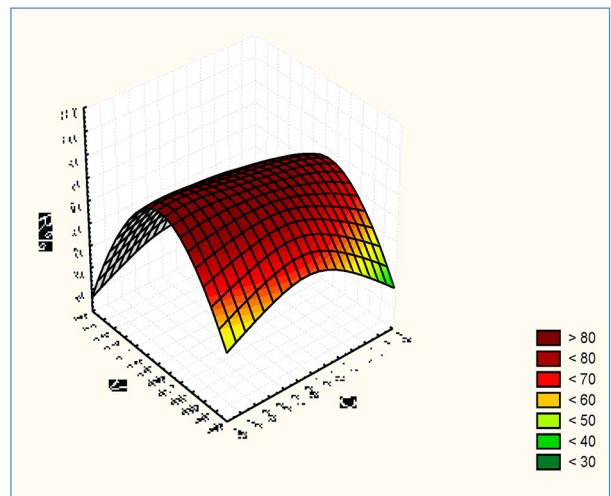
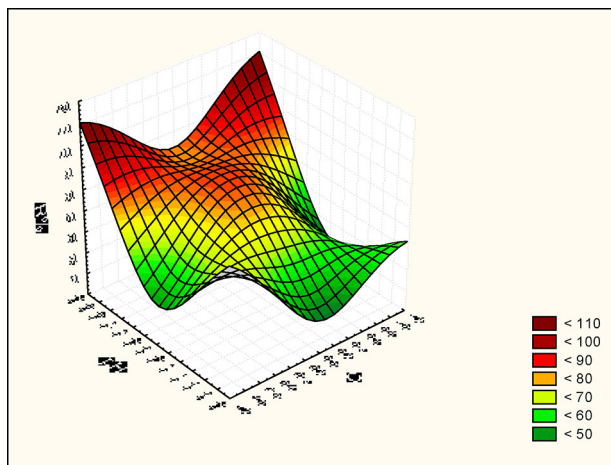


Fig. 9. Response surface in a three dimensional space, as well as iso-response curves which are a projection of the surface in a horizontal plane.

$$R\% = 84.56 - 4.25X_1 - 9X_2 + 14.75X_3 - 6.41X_1^2 - 26.40X_2^2 + 6.09X_3^2 + 4.75X_1X_3 + 4.25X_2X_3.$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_1} = -4.25 - 12.82X_1 + 4.75X_3 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_2} = -9 - 52.80X_2 + 4.25X_3 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_3} = +14.75 + 12.18X_3 + 4.75X_1 + 4.25X_2 = 0 \quad (3)$$

Solving this system of equations gives an optimal point of coordinates

$$X_1 = -0.65$$

$$X_2 = -0.24$$

$$X_3 = -0.87$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_1} = -0.0495$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_2} = -0.0255$$

$$\frac{\partial R\%}{\partial X_3} = -0.0459$$

Must decrease the values of two parameters (X_1 and X_2) and increase the value of X_3 to maximize the response. The factor X_1 and X_2 are in low level, so the signs (-1) are kept in the columns X_1 and X_2 and the value of X_3 is increased with an advancing step of 0.25. The Table 8) gives the values of the response according to levels X_1 and X_2 and the progression step X_3 .

It appears that the optimum response is found at the low level of the two factors (X_1, X_2) and presents a malathion reduction of 76.84%.

The value of the response that corresponds to the optimal point is equal to 80% of the values of X_1, X_2, X_3 equal successively to $-0.65, -0.24, -0.87$.

Conclusion

This study was aimed to study the effectiveness of H_2O_2/UV oxidation system on malathion degradation.

The oxidation mechanism of these compounds involving radical entities resulting from the photolysis of H_2O_2 . The kinetic study performed in a reactor equipped, a low pressure mercury vapor lamp, has shown that the rate of photolysis is relatively slow in the absence of H_2O_2 .

We have shown that the system H_2O_2/UV can degrade the malathion in an aqueous medium. Effectiveness of the system depends on a number of parameters such as H_2O_2 initial volume and solution pH as well as temperature.

The results obtained showed that the degradation kinetics of malathion is a first order reaction

Accordingly, this study also showed, first that the photodegradation of malathion was more effective for higher values of pH and temperature.

As with other oxidizing systems involving radical species such as hydroxyl radicals OH. H₂O₂/UV system efficiency can be greatly decreased by the presence of radical trap in the reaction medium.

We then used the methodology of experimental designs as an optimization tool. Through this study, three factors have been identified as having a statistically significant influence on the rate of malathion reduction.

The matrix used (plan for response surface) consists of eighteen (18) experiments. Mathematical and statistical analyses of the eighteen measured values for each of the responses enabled the calculation for the first time of the 8 model coefficients and in a second time, refine these models by maximizing their descriptive qualities and especially predictive ones. Finally, models of abatement rates consist of more than 8 elements and are presented by the following equation:

$$R\% = 84.56 - 4.25 \times X_1 - 9 \times X_2 + 14.75 \times X_3 - 6.41 \times X_1 \times X_1 - 26.04 \times X_2 \times X_2 + 6.09 \times X_3 \times X_3 + 4.75 \times X_1 \times X_3 + 4.25 \times X_2 \times X_3.$$

These models, with quality descriptive and predictive indicators greater than 98%, have been validated and therefore reflect correctly the abatement rate of malathion in the experimental field. The value of the response corresponding to the optimum point is 80%.

References

- [1] S. Demim, N. Drouiche, A. Aouabed, S. Semsari, *Ecol. Eng.* 57 (2013) 302.
- [2] S. Demim, N. Drouiche, A. Aouabed, T. Benayad, M. Couderchet, S. Semsari, *Ecol. Eng.* 61 (2013) 426.
- [3] N. Boudjema, N. Abdi, H. Grib, N. Drouiche, H. Lounici, N. Mameri, Simultaneous removal of natural organic matter and turbidity from Oued El Harrach River by electrocoagulation using an experimental design approach, *Desalin. Water Treat.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1065449>.
- [5] C.N. Banks, P.J. Lein, *Neurotoxicology* 33 (2012) 575.
- [6] M. Behloul, H. Grib, N. Drouiche, N. Abdi, H. Lounici, N. Mameri, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 664.
- [7] J.W. O'Brien, P.K. Thai, S.H. Brandsma, P.E.G. Leonards, C. Ort, J.F. Mueller, *Chemosphere* 138 (2015) 328.
- [8] J. Abraham, S. Silambarasan, P. Logeswari, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 2590.
- [9] V. Camel, A. Bermond, *Water Res.* 32 (1996) 3208.
- [10] J. Derco, J. Dudáš, M. Valičková, K. Šimovičová, J. Kecskés, *Removal of micropollutants by ozone based processes*, *Chem. Eng. Process.* 94 (2015) 78–84.
- [11] P.V.L. Reddy, K.H. Kim, *J. Hazard. Mater.* 285 (2015) 325.
- [12] C. Wang, Y. Shih, *Sep. Purif. Technol.* 140 (2015) 6.
- [13] S.R. Pouran, A.R. Abdul Aziz, W.M.A.W. Daud, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 53.
- [14] J.H. Baxendale, J.A. Wilson, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 344.
- [15] K.M.G. Mostofa, T. Yoshioka, A. Mottaleb, D. Vione, *Photobiogeochemistry of organic matter*, in: *Principles and Practices in Water Environments*, Springer Science & Business Media, Berlin, Germany, 2012p. 917.
- [16] J. Hoigne, H. Bader, *Water Res.* 10 (5) (1976) 377.
- [17] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, W.P. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513.
- [18] E.J. Land, M. Ebert, *Trans. Faraday Soc.* 1967 (1967) 63.
- [19] A. Farhatziz, A.B. Ross, *Natl. Stand. Ref. Data Ser., USA Natl. Bur. Stand.* 59 (1977) 1 (1977).
- [20] S. Demim, N. Drouiche, A. Aouabed, T. Benayad, M. Couderchet, S. Semsari, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 512–520.
- [21] W. Tinson, *Plans d'expérience: construction et analyses statistiques*, Springer, Berlin, Germany, 2010 (2010).
- [22] A. Asghar, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, *J. Cleaner Prod.* 87 (2015) 826.
- [23] R. Atkinson, *Kinetics and Mechanisms of the Gas Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds*, American Institute of Physics, New York, NY, 1989p. 1989.
- [24] J. Goupy, *La méthode des plans d'expériences, fifth ed.*, Dunod, Paris, 2013.
- [25] D.P. Haaland, *Experimental Design in Biotechnology*, Marcel Dekker Inc, New York, NY, 1989.
- [26] O. Kitous, N. Abdi, H. Lounici, H. Grib, N. Drouiche, E.H. Benyoussef, N. Mameri, Modeling of the adsorption of metribuzin pesticide onto electro-activated granular carbon, *Desalin. Water Treat.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.977961>.
- [27] I.M. Stefan, J.R. Bolton, *Environ. Sci. Technol.* 132 (1988) 1588.
- [28] J. Sado, *Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité*, AFNOR Technique, Paris, France, 1991.



Effectiveness of a physicochemical coagulation/flocculation process for the pretreatment of polluted water containing Hydron Blue Dye

Malika Chenna, Radia Chemlal, Nadjib Drouiche, Karima Messaoudi & Hakim Lounici

To cite this article: Malika Chenna, Radia Chemlal, Nadjib Drouiche, Karima Messaoudi & Hakim Lounici (2016): Effectiveness of a physicochemical coagulation/flocculation process for the pretreatment of polluted water containing Hydron Blue Dye, Desalination and Water Treatment

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2016.1165149>



Published online: 08 Apr 2016.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Effectiveness of a physicochemical coagulation/flocculation process for the pretreatment of polluted water containing Hydron Blue Dye

Malika Chenna^a, Radia Chemlal^{b,c}, Nadjib Drouiche^{b,1}, Karima Messaoudi^d,
Hakim Lounici^{b,e,*}

^aFaculté des Sciences, Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou, Tizi-Ouzou, Algeria

^bPolytechnic National School of Algiers, URIE, Algiers, Algeria, emails: chemlalradia@yahoo.fr (R. Chemlal), drouichenadjib@crtse.dz, nadjibdrouiche@yahoo.fr (N. Drouiche), Tel. +213 21 279880, ext. 192; Fax: +213 21 433511; emails: hakim_lounici@yahoo.ca, lounicih@yahoo.fr (H. Lounici)

^cFaculté de Biologie, USTHB, Algiers, Algeria

^dLaboratoire Matériaux Géotechnique, habitat et Urbanisme, Université de Skikda, Skikda, Algeria

^eFaculté des sciences et sciences appliquées, Department of Chemistry, University of Bouira, Bouira, Algeria

Received 21 December 2015; Accepted 9 March 2016

ABSTRACT

In this work, the effectiveness and applicability of a physicochemical coagulation/flocculation process for the pretreatment of textile industry discharges containing Hydron Blue Dye using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as destabilizing agent was studied. The coagulation/flocculation performance on the quality of treated water was measured by UV absorbance at different wavelengths, by scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. Results showed that the process was effective with a maximum yield of 77% under optimized conditions of pH, coagulant dosage, concentration of initial solutions, and stirring speed. The optimization of this process by a design of experiments allowed us to construct models with an R^2 value of 0.99 for the coagulation/flocculation in the chosen field.

Keywords: Coagulation/flocculation; Hydron Blue; Azoic dye; Experimental design

1. Introduction

The textile industry is one of the most polluting industries, producing high quantities of wastewater containing a large variety of chemicals. In fact, the world production of textile dyes is estimated to be over 10.000 tons per year and approximately 100 tones/year of dyes are discharged into wastewater [1]. The problem is even more serious in the case of

industrial effluents, which have toxic nature. The presence of dyes leads to colored wastewater even at very low concentrations, which produces toxicological and technical problems and environmental pollution. Moreover, anionic dyes are highly soluble in water and have reactive groups which are able to form covalent bonds between dye and fiber [2].

Of late, increased public concern and strict environmental regulation have forced industries to pretreat effluents before discharging and to look for

*Corresponding author.

¹Technology of Semi-conductor for the Energetic Research Center, Department of Environmental Engineering, 2, Bd Frantz Fanon BP140 Alger-7-merveilles, Algiers, Algeria.

more efficient and economically viable options to treat these effluents. It has been observed that a limited number of dyes can be microbiologically degraded under anaerobic conditions, which in most cases leads to the generation of carcinogenic compounds [3,4]. In addition to this effect, most dyes are toxic, carcinogenic, mutagenic, or teratogenic themselves for various microbiological and fish species [5]. As an example, crystal violet [6], malachite green [7], and aniline blue are reported to cause cancer of aquatic organisms and are also mutagen and mitotic [8,9].

The most common processes used for the removal of dyes from wastewater are the following: adsorption, precipitation, electrocoagulation/electroflotation, reverse osmosis, membrane filtration, ion exchange, and chemical oxidation [10–12].

Adsorption technology is among the most effective but at low concentrations of pollutants; while at medium or high loads, efficiency decreases significantly since the adsorbent is saturated quickly. The usefulness of using another technique such as coagulation/flocculation pretreatment method could be efficient.

An increasing interest has focused on the development of different methods capable of removing these dangerous compounds from wastewater, consisting of hybrid processes resulting from various combinations of physical, chemical, and biological techniques.

The objective of this paper was to study the effectiveness and applicability of a physicochemical coagulation/flocculation process as a pretreatment of textile water containing dyes. The influence of the pollutant concentration, the amount of the coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, and the pH-solution on the quality of the process was investigated using the full factorial design and modeling the effects of these parameters on the kinetic constant. The approach involved two main steps: the first step concerned the kinetic study of the effect of the solution concentration, dosage of the coagulant, and the pH-solution; the second step was based on the use of full factorial design plans, with determining levels of factors to be tested. Graphs of the effects of factors will assess the effects of various parameters on process performance. The choice of a method for the wastewater treatment of a specific pollutant/dye will depend on a number of factors, following being the most significant: effluent composition, type of reuse, quality requirements, and installation size.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The dye used in this study is Hydron Blue (Cassela[®], Germany), Solutions were prepared by

dissolving the required amounts of dye in distilled water. This approach consisted of preparing a mother solution with given concentration avoiding contact with sunlight. The chemical characteristics of this dye are given in Table 1.

Aluminum sulfate powder 18 times hydrated ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) with a molecular mass of 666 g mol^{-1} and a purity between 95 and 100% was purchased from PANREAC (France). A mother solution of 5 g/L was prepared periodically by dissolution in distilled water.

The chemical compounds used in this study (Table 2) are of analytical grade. All solutions were prepared with deionized water.

2.2. Methods

Experiments were performed in a wise Stir Jar tester composed of six beakers of 1 L. Each one has an arm with a blade capable of generating a maximum speed of 300 rpm and equipped with a lamp at the bottom allowing visualizing formed flocks. All experiments were performed at room temperature. Solutions to be treated were prepared at different concentrations of dye by diluting with distilled water.

pH was adjusted with 1 N of sodium hydroxide solution (1 N NaOH) and 1 N sulfuric acid solution (1 N H_2SO_4).

First, the beakers were placed on the flocculation ramp at 3/4 of their depths. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ was added simultaneously at different concentrations and mixed at 200 rpm for 30 s. To obtain bigger flocks and easily settleable mixtures, samples are then mixed over a period of 40–60 min ranging the rotational velocity of the blades from 40 to 150 rpm.

Samples were taken 30 s after the addition of the coagulant, then every minute during a period of 10 min, and every 5 min for a period of 60 min.

Collected samples were filtered using a filter paper no. 5 (0.45 μm) and the recovered flocks were characterized.

Filtered solutions were analyzed by spectrophotometer by UV with a spectrophotometer SCHIMADZU length, UV-vis mini 1240 CE. The optimum wavelength was obtained corresponding to their maximum absorbance scanning of the samples at a wavelength ranging from 190 to 800 nm. The spectrum obtained at an initial concentration of 50 mg/L of HB is shown in Fig. 1 with an optimal wavelength of 620 nm.

3. Results and discussion

3.1. Influence of the coagulant dosage

Determination study of coagulation/flocculation and the influence of some physicochemical parameters

Table 1
Chemical characteristics of HB dye

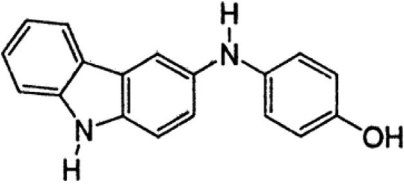
Chemical name	3-(4-Hydroxyanilino)carbazole
Name	Hydron Blue C.I. Vat Blue 43, C.I. 53630
Abbreviation	HB
Structure	
Chemical class	Carbazole class
λ_{\max} (nm)	620
Molecular formula	$C_{18}H_{14}N_2O$
Molecular weight	274.32
CAS registry number	1327-79-3

Table 2
Experimental field for the study of dye vanishing

Coded experimental variables (X_i)	Factors (U_i)	Unity	Lower level	Higher level
X_1	U_1 : time	min	10	40
X_2	U_2 : C_{dye}	mg/l	1.0	5.0
X_3	U_3 : $C_{\text{Coagulant}}$	mg/l	0.25	1.5
X_4	U_4 : stirring speed	rpm	40	60

on them are very important for the optimization of certain processes at the industrial scale. The study of kinetics for the coagulation/flocculation process of dyes according to the coagulant dosage and the stirring speed of the initial concentration was performed.

As shown in Fig. 1, the addition of sulfate associated with the different steps of the coagulation/flocculation and sedimentation processes produces flocks which may contain a part of the sulfate present in the effluent treated.

To study the influence of the coagulant dosage on the HB disposal rate, the tests were performed on colored solutions with the following coagulant dosages: 0, 2.5, 5, 10, 15, and 20 mg/L, according to levels found in the literature [13,14]. The dye content was fixed at 5 mg/L for a reaction volume of 1,000 mL and an initial pH of 7.5. The obtained results are shown in Fig. 2(a).

In this graph are plotted the data corresponding to samples after 30 min of treatment. Since is the time commonly used in industry (from 20 to 30 min). The data were plotted as a function of the coagulant charge used (Fig. 2(b)). An optimum can be clearly observed at this graph.

As it is known, the metal cations of aluminum salts solutions create bonds with six surrounding water molecules. The strength of these bonds weakens the O-H bonds of water molecule; as a result, the H^+ ion is relegated into the solution and creates a hydroxide group which reduces the charge of the metal cation. This process of dissociation of water molecules is known as hydrolysis. It is important to mention that the appearance of H^+ necessarily causes a drop in pH (4.5 in our case) and alkalinity consumption. The rate of the hydrolysis reaction and the nature of formed species depend strongly on the concentration of aluminum salts in solution and their pH. The hydrolysis products contain cationic monomers, complex cationic polymers, microcrystals, and a precipitate of the hydroxide of the metal ion.

At low concentrations and favorable pH conditions, coagulation by aluminum salts is achieved by neutralization of surface charges of the particles in suspension. Soluble cationic monomers generated by the hydrolysis are adsorbed on the surface of particles (mineral and organic) of opposite sign causing neutralization of surface charges. The adsorption of these hydrolysis products is higher than that of the metal



Fig. 1. The dye before and after treatment.

ion (Al^{3+}). Under such conditions, we find in suspension soluble cationic monomers and cationic hydroxide precipitates which are actively involved in the coagulation/flocculation phase. These two species, therefore, participate in the neutralization of surface charges of suspended particles according to a model called "Precipitation Charge Neutralization". This method of coagulation is characterized by the existence of an optimum dosage of coagulant called critical concentration of coagulation (CCC), which will be determined in this study. Adding excess coagulant led to an inversion of surface charges of the particles, which become positive.

It was observed that there was high dye elimination at an HB concentration of 5 mg/l for using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and leading after 60 min of exposure to a 64% reduction. Increasing the coagulant dosage from 5 to 20 mg/L decreases the rate of reduction slightly for the same initial dye concentration. This rate reaches the threshold value of the total abatement of 64%. It is due to the role of the coagulant at low doses which reacted on the colloidal dye molecules by destabilizing them and neutralizing negative charges.

In Fig. 3(b) are depicted the residual contents expressed relatively to the initial concentrations (C/C_0) vs. the coagulant concentration for a treatment

time of 30 min. The usual coagulation/flocculation levels are observed.

Indeed, it can be seen at low coagulant concentration, i.e. less than 5 mg/L, an improvement of coagulation by gradual addition of positive charges leading to charge neutralization of the dye particles. The formed flocks during this phase beyond the optimal dosage present reduced volume and are very compact.

There was observed a profitability of particles little pronounced leading to a lower efficiency. During this step, the formed flocks have larger volumes but less compact. The sweep flow phenomenon is observed. This profitability of colloidal particles (in our case, dye particles) can be explained by the hypothesis of Desjardins [14], which assumes that the charges issued from the surplus of the coagulant are adsorbed to the particle surface. The particles, which became profitable, have an inverse charge which is contrary to the purpose search tasks.

The influence of stirring speed and stirring time upon the dye removal for the three dyes was studied. For this purpose, three series of experiments were carried out varying the stirring speed of the jar test blades from 20 to 160 rpm, according to values found in the literature [14]. The dye content was fixed at 5 mg/L for a reaction volume of 1,000 mL and an

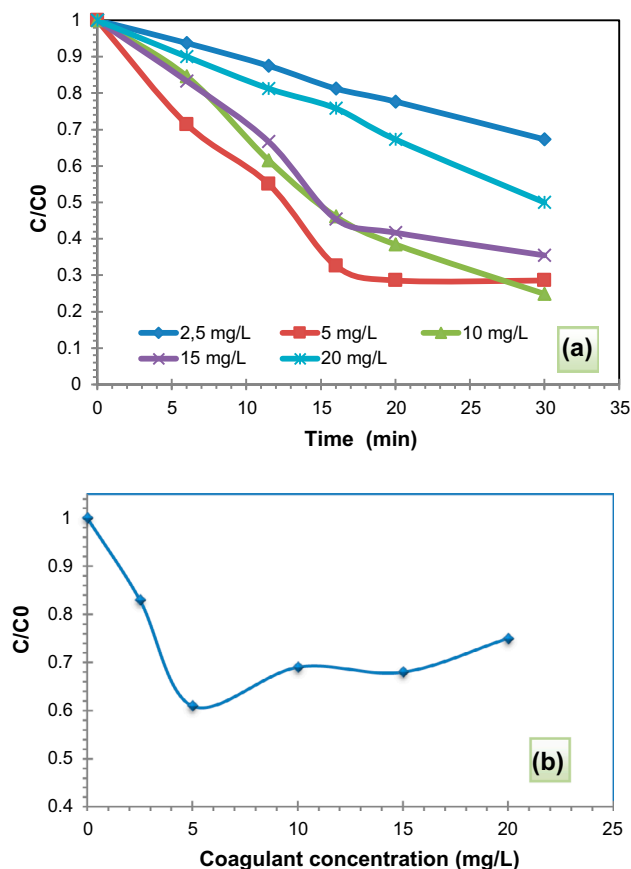


Fig. 2. (a) Influence of coagulant concentration on the dyes removal and (b) influence of coagulant concentration on the dye removal for a treatment duration of 30 min.

initial pH of 7.5. The obtained results are shown in Fig. 3(a) for the Hydron Blue (HB). Data corresponding to a treatment time of 30 min are plotted in Fig. 3(b).

We obtained the best yields of discoloration for a speed of 60 rpm for HB dye. These relatively slow speeds reduce the dissipated mechanical energy and, therefore, the velocity gradient imposed at the orthokinetic phase has an influence on the performance of the process.

Researchers normally fail to optimize this step because of the assumption that it would have a little influence on the removal of organic matter, which explains that there is a lack of interest by investigators to optimize the slow stirring parameters. Semmens and Ayers [15] concluded that no improvement is observed during removal of dissolved organic compounds by ferric sulfate flocculation. Furthermore, Lefebvre and Legube [16] have tested times of 10–30 min at a speed of 30 rpm and concluded that slow

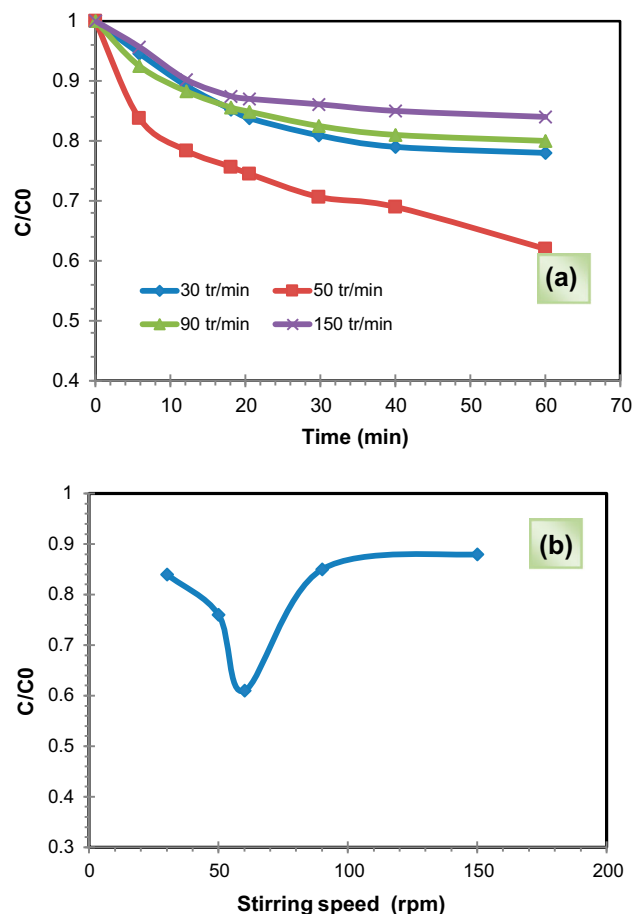


Fig. 3. Influence of stirring speed and stirring time (a) and influence of the stirring speed on residual concentration rate (expressed as C/C_0) in the case of coagulation/flocculation of colored solutions (b).

agitation step doesn't affect the dyes flocculation; then, a stirring time of 10 h is necessary.

The obtained results showed that the optimal speed is between 50 and 60 rpm promoting neutralization of particles with a negative charge, which lead to the formation of the flocks.

An aggregation of destabilized particles by charge neutralization is a slow process, especially for low concentration suspensions. Indeed, although this mechanism increases the efficiency of collisions, it is of no influence on their frequency, thus on aggregation rate. Practically, the stakes of this mode of coagulation are based on the choice of scales of stirring speed during the destabilization of particles in suspension, on their degree of aggregation, on settling time for sufficient removal of destabilized particles, and on the choice of parameters and equipment for measuring and monitoring the coagulation.

From Fig. 4, it seems that regardless of the initial concentration of simple compounds and coagulant dosage, the removal efficiency of these compounds is low. However, results obtained do not allow identifying a stoichiometric relation between the coagulant and the initial dye concentration. Unlike simple compounds, efficiencies are very important and may exceed 80% at high dye concentrations.

We can also see that, for all levels of tested dye, there is always an optimal concentration of aluminum sulfate from which the elimination stabilizes. Note also that the monitoring of the pH flocculated solutions showed a progressive decrease with increasing the dosage of coagulant (pH generally ranging from 6.0 to 4.0). This was predictable by hydrolysis reactions of aluminum sulfate.

Coagulation by charge neutralization is then a slow and difficult-implemented process, which requires expensive means for monitoring water treatment. In practice, operators skip these disadvantages using high amounts of aluminum salts beyond the solubility of the amorphous hydroxides. Then, an intense precipitation of hydroxides occurs increasing the concentration of the suspension and consequently the aggregation speed. This process, by which suspended particles (in our case, the dye) adsorb hydroxide precipitated particles, is called "coagulation driving". It produces flocks larger and denser than those obtained by charge neutralizing.

The main advantage of this type of coagulation is its independence with respect to the nature of the particles in suspension. In this coagulation mode, the optimal dosage is the coagulant concentration, which gives faster hydroxide precipitation.

It can be seen that, regardless of the initial concentration of simple compounds and coagulant dosage,

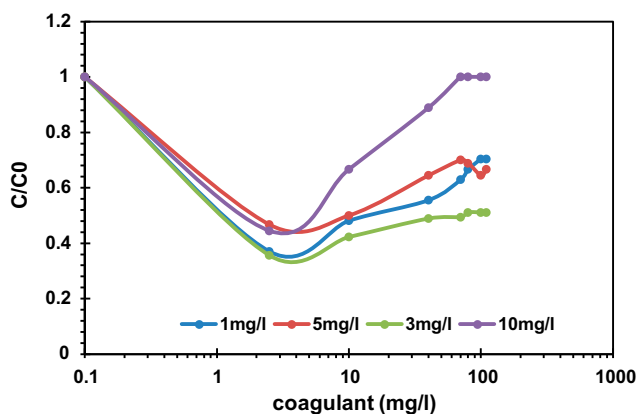


Fig. 4. Influence of coagulant dosage on the removal of different dyes concentrations.

the removal efficiency of these compounds is low. It varies between 44 and 50% for HB. Therefore, the removal efficiencies seem to be influenced by the concentration of introduced coagulant.

Obtained results do not allow identifying a stoichiometric relation between the coagulant and the initial dye concentration. Unlike simple compounds, efficiencies are very important and may exceed 80% for high dye concentrations.

We can also see that, for all levels of tested dyes, there is always an optimal concentration of aluminum sulfate from which the elimination stabilizes.

The rate of degradation is a function of the pH solution. The results of these tests (Fig. 5) show that a better performance of the coagulation/flocculation is obtained in a basic medium of the solution (before the addition of the coagulant). Results are plotted in Fig. 5, noting that the pHs after addition of the coagulant are respectively equal to: 2, 2.5, 2.75, 3, 3.5, 4.5.

The interpretation of these results and eventually the acid-base character of the dye depend on the pH of the medium [17].

Since a coagulant with acidic pH (pH 2) was used in this study, the reaction medium will be acid and then the results are obtained in acidic pH, which can be explained by the fact that in acidic medium, the solution becomes positively charged and promotes the adsorption of dyes on the coagulant.

Obtained results in the current study confirmed the data previously reported by other authors concerning the removal of dyes for pH ranging generally between 3 and 7 depending on the nature of the coagulant (in our case, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [18]). It is important to point out that for the above pH, dyes are present in a neutral form. The removal of these compounds

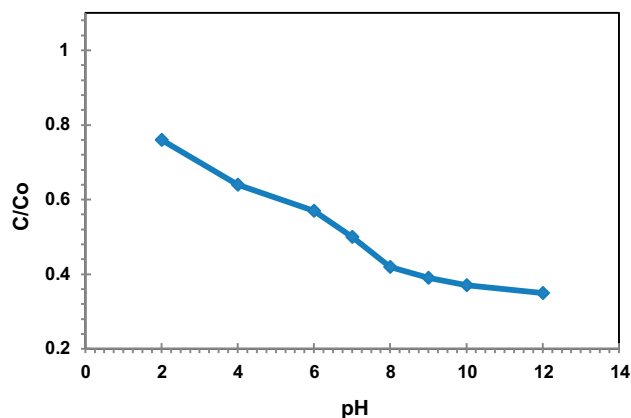


Fig. 5. Influence of pH solution on the residual concentration rate (expressed as C/C_0) in the case of coagulation/flocculation of colored solutions.

increases for pH 10. It is evident that their dissociated form would be much less attacked by flocculation with aluminum sulfate. The mechanisms involved in the coagulation of the dyes may be more complex because the pH also affects the chemical forms of alu-

minum and, therefore, the mechanisms involved in the removal of these compounds can be very different.

4. Effect of parameters on the kinetic of coagulation

The influence of four factors on the kinetic of dye vanishing was studied: time (U_1), the concentration of coagulant (U_2), dye concentration (U_3), and time (U_4). We adopted the methodology of experimental research based on full factorial plans [19,20]:

Table 3
Experience matrix, experience plan, and experimental results

Experience no.	Experience matrix				Experience plan				K
	X_1	X_2	X_3	X_4	U_1	U_2	U_3	U_4	
1	-1	-1	-1	-1	1	0.25	40	20	0.68
2	+1	-1	-1	-1	5	0.25	40	20	0.86
3	-1	+1	-1	-1	1	1.5	40	20	0.71
4	+1	+1	-1	-1	5	1.5	40	20	0.65
5	-1	-1	+1	-1	1	0.25	60	20	0.70
6	+1	-1	+1	-1	5	0.25	60	20	0.74
7	-1	+1	+1	-1	1	1.5	60	20	0.74
8	+1	+1	+1	-1	5	1.5	60	20	0.45
9	-1	-1	-1	+1	1	0.25	40	40	0.25
10	+1	-1	-1	+1	5	0.25	40	40	0.36
11	-1	+1	-1	-1	1	1.5	40	20	0.15
12	+1	+1	-1	+1	5	1.5	40	40	0.45
13	-1	-1	+1	+1	1	0.25	60	40	0.8
14	+1	-1	+1	+1	5	0.25	60	40	0.71
15	-1	+1	+1	+1	1	1.5	60	40	0.73
16	+1	+1	+1	+1	5	1.5	60	40	0.51
17	0	0	0	0	3	0.75	50	30	0.60
18	0	0	0	0	3	0.75	50	3	0.62

$$\begin{aligned}
 Y = & a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_{12} X_1 X_2 \\
 & + a_{13} X_1 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{23} X_2 X_3 + a_{24} X_2 X_4 \\
 & + a_{34} X_3 X_4 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{124} X_1 X_2 X_4 \\
 & + a_{134} X_1 X_3 X_4 + a_{234} X_2 X_3 X_4 + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

where Y is the experimental response; X_i are the coded variables (-1 or +1); b_i is the estimation of the main effect of factor i for the response Y ; b_{ij} is the estimation of the effect of interaction between the factor i and the factor j for the Y response.

The studied response is the apparent kinetic constant (k_{app}) of the coagulation/flocculation reaction for the azoic dye. Results are summarized in Table 3. It can be observed that the coagulant dosage and the stirring speed play a crucial role in the results of the tests. It is also important to remark the effect of concentration on the reaction kinetics. A more precise analysis can confirm these initial findings.

Table 4
Analysis of coefficients and model coefficient

Coefficient	Value	Standard deviation	Statistic t	T_{crit} 2.132
Constant	0.6061111	0.00255	237.72	Significant
X_1	-0.014375	0.002704	-5.32	Significant
X_2	-0.031875	0.002704	-11.79	Significant
X_3	0.066875	0.002704	24.73	Significant
X_4	-0.085625	0.002704	-31.66	Significant
$X_1 X_2$	-0.044375	0.002704	-16.41	Significant
$X_1 X_3$	-0.055625	0.002704	-20.57	Significant
$X_1 X_4$	0.001875	0.002704	0.69	Non-significant
$X_2 X_3$	-0.033125	0.002704	-12.25	Significant
$X_2 X_4$	0.021875	0.002704	8.09	Significant
$X_3 X_4$	0.100625	0.002704	37.21	Significant
$X_1 X_2 X_3$	-0.013125	0.002704	-4.85	Significant
$X_1 X_2 X_4$	0.026875	0.002704	9.94	Significant
$X_1 X_3 X_4$	-0.009375	0.002704	-3.47	Significant
$X_2 X_3 X_4$	-0.024375	0.002704	-9.01	Significant
$X_1 X_2 X_3 X_4$	-0.001875	0.002704	-0.69	Non-significant

Table 5
Regression analysis

Source	Sum of squares	DDL	Mean square	F_{observed}	F_{critic}
Bond	0.50188125	13	0.038606	445.6353	5.87
Residues	0.00034653	4	0.000087	Prob. > F < 0001	
Total	0.50222778	17			

Table 6
Residues

Exp	Y_{measured}	$Y_{\text{calculated}}$	Residues (ε)
1	0.68	0.680486	-0.00049
2	0.86	0.860486	-0.00049
3	0.71	0.706736	0.003264
4	0.65	0.654236	-0.00424
5	0.70	0.696736	0.003264
6	0.74	0.744236	-0.00424
7	0.74	0.740486	-0.00049
8	0.45	0.450486	-0.00049
9	0.25	0.250486	-0.00049
10	0.36	0.360486	-0.00049
11	0.35	0.354236	-0.00424
12	0.45	0.446736	0.003264
13	0.80	0.804236	-0.00424
14	0.71	0.706736	0.003264
15	0.73	0.730486	-0.00049
16	0.51	0.510486	-0.00049
17	0.6	0.606111	-0.00611
18	0.62	0.606111	0.013889

Table 7
Characteristic quantities

R^2	0.99
R^2_a	0.99
Q^2	0.96
Press	0.00694
Normed Press	0.19632

The coefficients associated with each variable in the model were obtained. The analysis of these results allows identifying factors that do not have a significant influence on the studied response and, therefore, can be neglected from our study.

The variance analysis evaluates the probability that the variances of evaluated terms to be significantly different from the residual variance. In this case, results are used to determine factors and interactions whose probabilities are below an arbitrary level set.

This analysis is important because with reduces the number of dimensions of the problem identifying the factors and interactions statistically significant on the observed response and then neglect the others.

The results of the analysis of coefficients are depicted in Table 4.

The contribution of each factor was determined using a statistical analysis of variance (ANOVA) and results obtained are shown in Table 5 where it can be seen that the four factors X_1 , X_2 , X_3 , X_4 are significant at about 99%, approximately. There is just 1% risk to reject the hypothesis of equality with the residual variance.

The Fisher's test used in ANOVA is achieved by taking the residual variance as a reference. Its results depend on, thereby, the number of rejected factors that may be different depending on the model of calculating. The Fischer's test is checked ($F_{\text{obs}} > F_{\text{crit}}$). So, the hypothesis H_0 is accepted.

From the results obtained by JMP software, the equations of the model involving the relevance of each factor and influential interactions are thus written as:

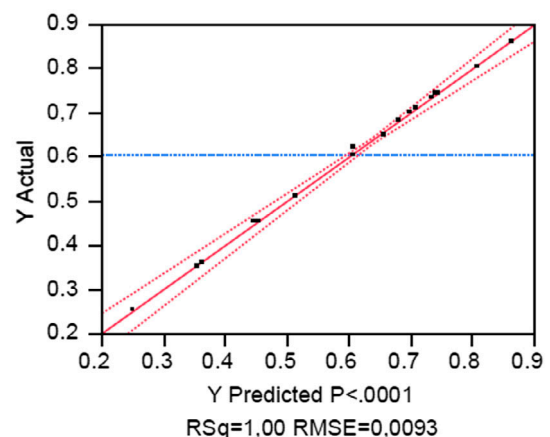


Fig. 6. Suitability graph of the model abatement rates interaction.

$$\begin{aligned}
 K = & 0.60 - 0.014 \times X_1 - 0.031 X_2 + 0.066 \times X_3 \\
 & - 0.085 \times X_4 - 0.044 \times X_1 \times X_2 - 0.055 \times X_1 \\
 & \times X_3 - 0.033 \times X_2 \times X_3 + 0.021 \times X_2 \times X_4 \\
 & + 0.1 X_3 \times X_4 - 0.013 \times X_1 \times X_2 \times X_3 + 0.026 \\
 & \times X_1 \times X_2 \times X_4 - 0.0093 X_1 \times X_3 \times X_4 - 0.0024 \\
 & \times X_2 \times X_3 \times X_4
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

The crude analysis of residues (Table 6) provides no much information. However, it can be pointed out that there is a remarkable importance of residues on the experiences. The model is therefore corrected corresponding to the real function in the areas around these particular points.

The coefficient of determination R^2 and the adjusted R^2 are equal to (0.99, 0.99) for the dye (HB).

Therefore, the mathematical model can be accepted as a satisfying model (Table 7).

It is possible to observe the descriptive quality with the suitability graph of the model shown in the Figs. 6 and 7. The point cloud is moderately aligned with the line $y = x$. The model is, therefore, descriptive enough. The classification of these factors and interactions in decreasing order about their effect on the efficiency is represented by the Pareto graph (Fig. 8).

The graphical analysis in this figure shows that the factor X_3 and X_4 have the most important effect on the kinetic constant because it has more than 50% of the response in the case of HB. Usually, the effect of a factor is represented by a line segment whose direction coefficient is the value of this effect.

Fig. 9 shows the interactions plot, showing a strong interaction between factors in the case of HB.

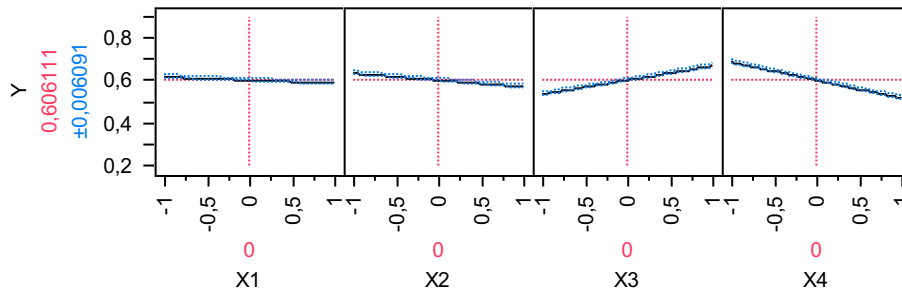


Fig. 7. Factor effect plotting.

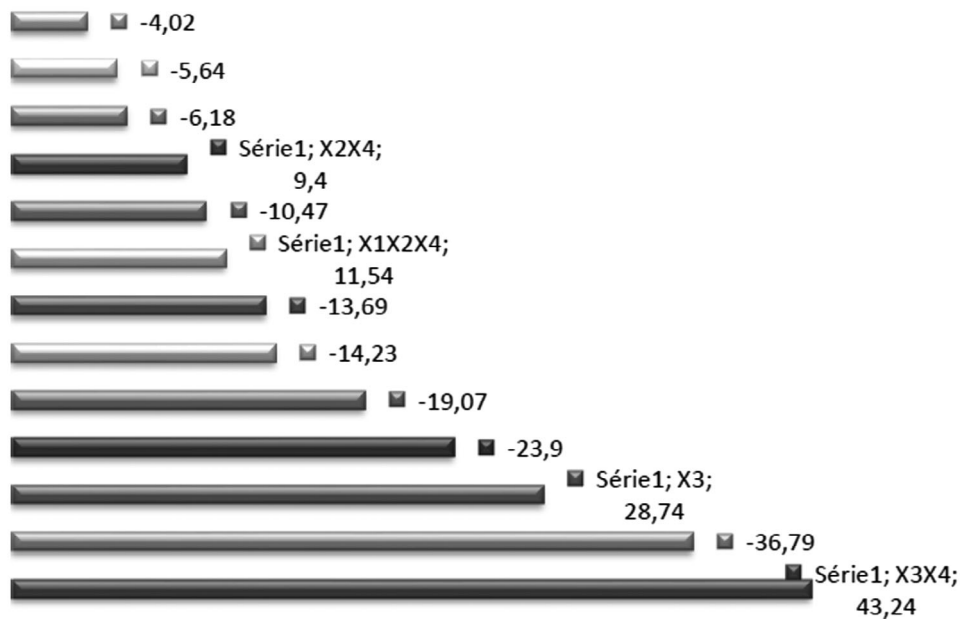


Fig. 8. Pareto diagram.

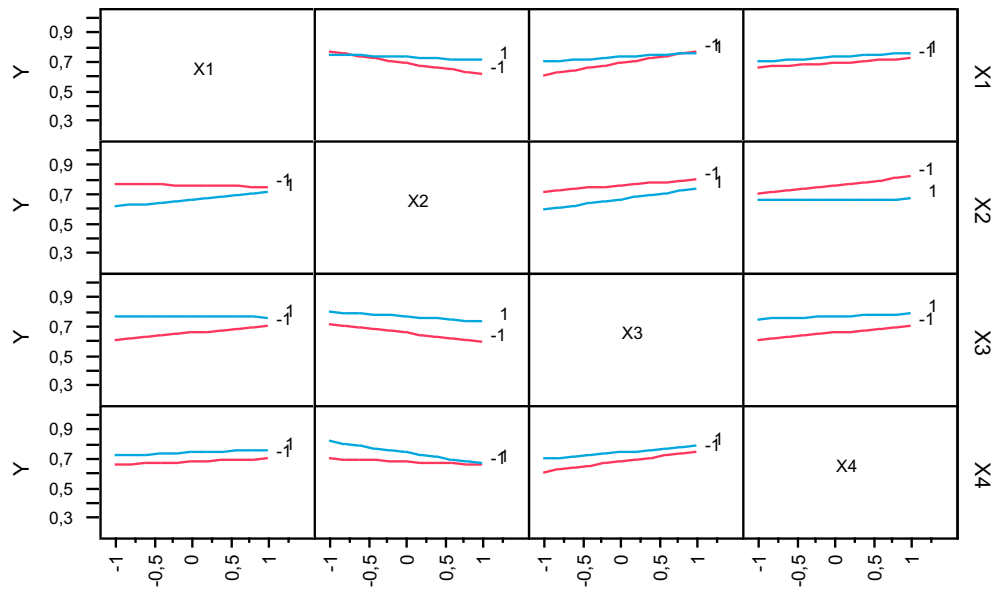


Fig. 9. Average interactions plotting.

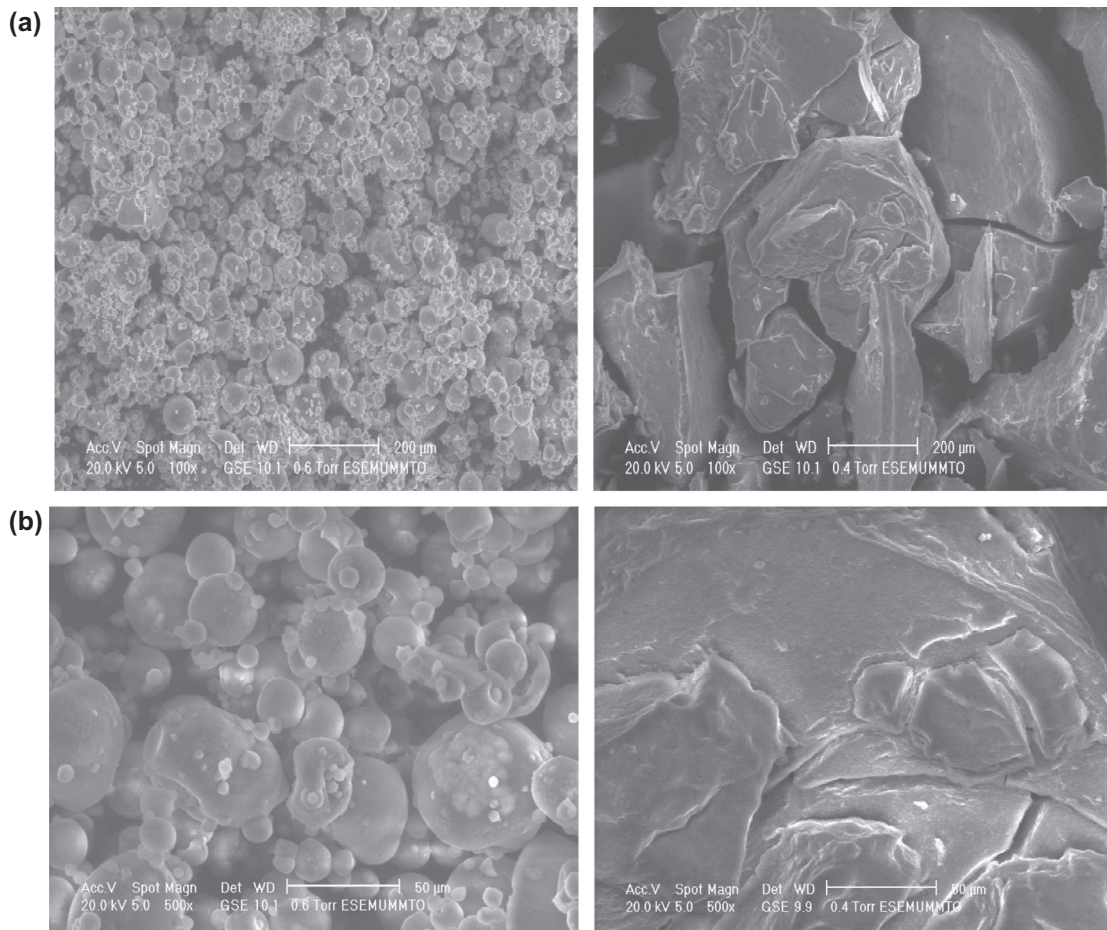


Fig. 10. SEM of HB dye before and after treatment: (a) at 200 μm scale and (b) at 50 μm scale.

5. Characterization of formed flocks

The scanning electron microscopy (SEM) gives information about the relief of the sample, the particle morphology, and their arrangement. The flocks were characterized by SEM in order to obtain maximum information about the surface state and homogeneity of the dyes before and after treatment.

Flocks were characterized by SEM before and after treatment in order to obtain the maximum information on the state of the surface and the homogeneity of the formed flocks. The images (Fig. 10) taken before treatment show fine and dispersed crystals, while the images taken after show the formation of homoge-

neous flocks, which explains the strong interaction between the dye molecules and the coagulant and confirms the irreversible capture of the pollutant which is an indication of the great efficiency of this removal process.

Characterization and qualitative study of the formed flocks were carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Fig. 11(a) and (b) represents the FTIR spectra before and after dye treatment.

In the spectrum of the dye before the treatment, there is a presence of functional groups while there is the appearance of new areas in the corresponding spectrum after the treatment corresponding to func-

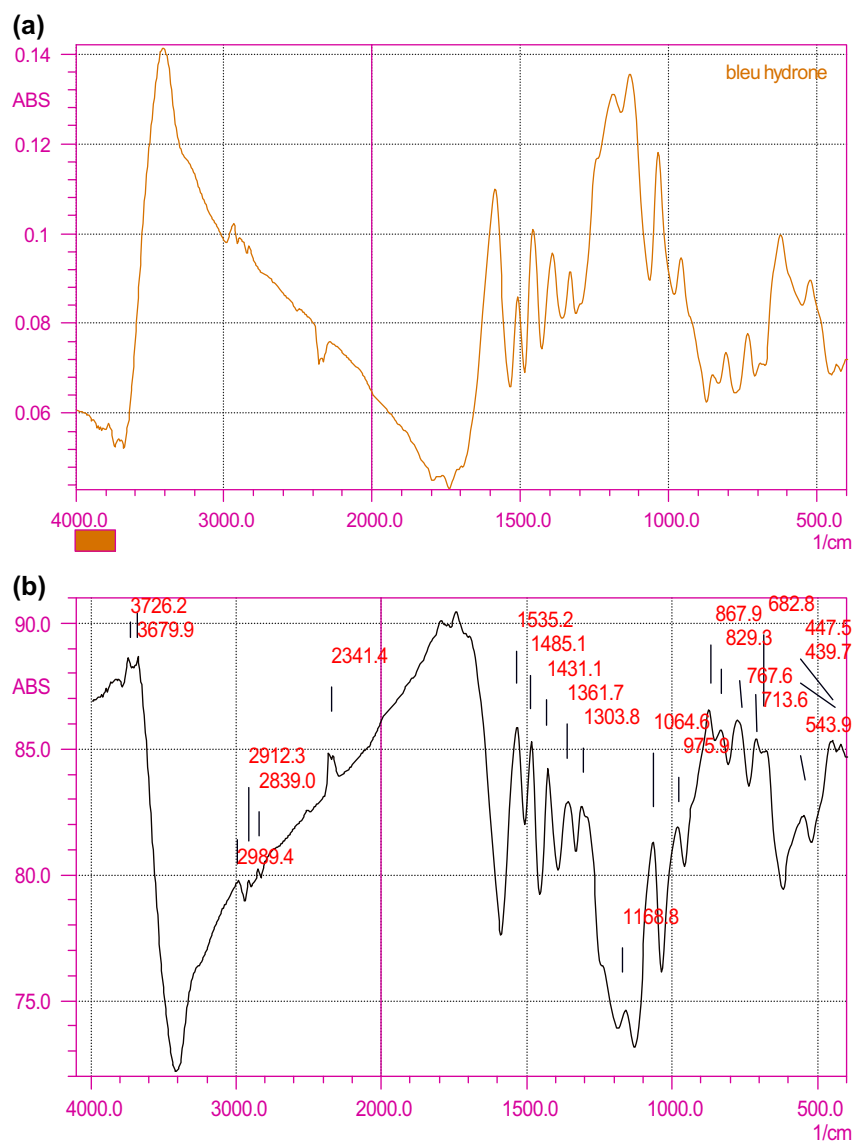


Fig. 11. FTIR spectrum of HB (a) before treatment and (b) after treatment.

tional groups of the coagulant. This result explains that the dye molecules are located inside the formed flocks, which coat them.

6. Conclusions

Relatively high removal rates were obtained, 64% for Hydron Blue (HB) in a short reaction time (20 min).

- (1) For all tested dye concentrations, there is an optimal dosage of the aluminum sulfate from which the removal is stabilized.
- (2) The rates are very high and can pass 80% for high dye concentrations and low coagulant concentrations.
- (3) Monitoring of the pH of flocculated solution shows that it decreases progressively with increasing coagulant dosage (pH varying in the 6,0–4,0 range), which was attributable through the hydrolyze reactions of aluminum sulfate.
- (4) Optimal stirring speeds vary between 50 and 60 rpm for the three dyes studied. The increase of the speed over 60 rpm is not favorable for the flocculation/coagulation since it generates the inverse phenomenon.
- (5) The characterization of the formed flocks by FTIR spectroscopy shows that all the characteristic bands of the different functions of the dyes and coagulant are present in the FTIR spectrum. It did not show that the dye was located inside the flocks indicating that the process was irreversible.
- (6) The analysis of formed flocks by SEM has revealed that all flocks have a homogenous structure.

References

- [1] C.F.M.D. Chequer, G.A.R. De Oliveira, E.R.A. Ferraz, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni, D.P. De Oliveira, Textile dyes: Dyeing process and environmental, in: M. Günay (Ed.), Technology in Textile Technology, Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, Intech, ISBN 978-953-51-0892-4, (2013), doi: [10.5772/53659](https://doi.org/10.5772/53659).
- [2] S. Hemsas, H. Lounici, Z. Belbeki, K. Benrachedi, Removal of dispersed dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones, J. Agric. Sci. Technol. 4 (2014) 414–421.
- [3] T. Robinson, G.R. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresour. Technol. 77 (2001) 247–255.
- [4] N.K. Goel, V. Kumar, N. Misra, L. Varshney, Cellulose based cationic adsorbent fabricated via radiation grafting process for treatment of dyes waste water, Carbohydr. Polym. 132 (2015) 444–451.
- [5] F.U.Y. Viraraghavan, T. Fungal, Decolorization of dye wastewaters: A review, Bioresour. Technol. 79 (2001) 251–262.
- [6] J. Wu, H. Gao, S. Yao, L. Chen, Y. Gao, H. Zhang, Degradation of Crystal Violet by catalytic ozonation using Fe/activated carbon catalyst, Sep. Purif. Technol. 147 (2015) 179–185.
- [7] T.B. Pushpa, J. Vijayaraghavan, S.J.S. Basha, V. Sekaran, K. Vijayaraghavan, J. Jegan, Investigation on removal of malachite green using EM based compost as adsorbent, Ecotoxicol. Environ. Saf. 118 (2015) 177–182.
- [8] E.A. Moawed, Effect of heating processes on *Salvadora persica* (Miswak) and its application for removal and determination of aniline blue from wastewater, J. Taibah Univ. Sci. 7 (2013) 26–34.
- [9] I. Lesov, S. Tcholakova, N. Denkov, Factors controlling the formation and stability of foams used as precursors of porous materials, J. Colloid Interface Sci. 426 (2014) 9–21.
- [10] W. Lemlikchi, S. Khaldi, M.O. Mechherri, H. Lounici, N. Drouiche, Degradation of disperse red 167 azo dye by bipolar electrocoagulation, Sep. Sci. Technol. 47 (2012) 1682–1688.
- [11] A.-K. Mittal, S.-K. Gupta, Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carneae*: Batch studies, Water Sci. Technol. 34 (1997) 81–87.
- [12] N.-M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, C. Lan, Adsorption of textile dyes on pine cone from collared: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, Desalination 268 (2011) 117–125.
- [13] Y. Wang, B. Gao, Q. Yue, X. Zhan, X. Si, C. Li, Flocculation performance of epichlorohydrin-dimethylamine polyamine in treating dyeing wastewater, J. Environ. Manage. 91 (2009) 423–431.
- [14] R. Desjardins, Le traitement des eaux (Water Treatment), second ed., Polytechnic School of Montreal, Montréal, 1999.
- [15] M.J. Semmens, K. Ayers, Removal by coagulation of trace organics from Mississippi river water, J. Am. Water Works Assoc. 77 (1985) 79–84.
- [16] E. Lefebvre, B. Legube, Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface: Effet du pH et de la concentration en substances humiques (Iron(III) coagulation of humic substances extracted from surface waters: Effect of pH and humic substances concentration), Water Res. 24 (1990) 591–606. Available from: <http://www.cabdirect.org/abstracts/19901946623.html>.
- [17] Z. Zaroual, M. Azzi, N. Saib, E. Chainet, Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent, J. Hazard. Mater. 131 (2006) 73–78.
- [18] A.N. Van Breemen, T.J. Nieuwstad, G.C. Van Der Meent-Olieman, The fate of fulvic acids during water treatment, Water Res. 13 (1979) 771–780.
- [19] J. Goupy, Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation (Engineering techniques, analysis and characterization), vol. 4, PE 230 (2015) 1–10.
- [20] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse (Design of Experiments for Surface Response), Dunod, Paris, 1999.

Références

Références

- **ABRAHAM E.N.**, “Dyes and Their Intermediates”, Edward Arnold Ed., **1987**.
- **ACERO. J.**, J. Benitez, M. Gonzalez, R. Benitez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4225-4232.
- **ADOSINDA M.**, Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 (2003) 967–973.
- **AGUIAR A.** 1992. Dégradation de quelques pesticides en milieux aqueux lors de l’oxydation du Fe(II) en Fe(III) par le peroxyde d’hydrogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Poitiers, France, p 158.
- **AGUIAR A.**, F. Carbonnière, H. Paillard et B. Legube. 1993. Oxydation des pesticides et coagulation des substances humiques par le peroxyde d’hydrogène à faibles doses et le fer ferreux. *Water Supply*, 11, 129-138.
- **AKMEHMET B.I.** et M. OTKER (2004). Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/UV processes. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, 28, 325-331.
- **ALANIZY R.** et Akgerman A., (2000), “Advanced oxidation of phenolic compounds” *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244.
- **ALINSAFI A.**, M. Khemis, M.N. Pons J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. . Nejmeddine, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing* 44 (2005) page 461–470
- **ALVARES A.B.C.**, Dlaper C., Parsons S.A., Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review, *Env. Techn.* 22 (2001) 409-427.
- **AMAT A.M.**, A. ARQUES, M.A. MIRANDA, R.VINCENTE et S. SEGUI (2007). Degradation of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation. *Environ. Eng. Sci.*, 24, 790-794.
- **AMBRUS A.**, 2004. Reliability of measurements of pesticide residues in food. *Accred. Qual. Assur.*, 9, 288-304
- **ANSELME C.**, Jacobs E.P., *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401-1087.
- **ATKINSON R.** Kinetics and Mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, American Institute of Physics, New York, 1989.

Références

- **BAHROUNI, H.** (2010). *Caractérisation de l'efficacité technique des systèmes de pulvérisation et des pertes de pesticides appliqués aux cultures basses dans les régions méditerranéennes : cas de la Tunisie*. PhD thesis, Centre International d'Etudes Supérieures en Sciences Agronomiques Montpellier SupAgro/INAT-Tunisie.
- **BANDARA, J., Morrison, C., Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., J Photochem. J. Photobiol. A:chem.** 99 (1996) 57-66.
- **BARBENI M., C. Minero et L. Pellizzetti.** 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16, 2225-2232.
- **BARIL A., Whiteside M., Boutin C.,** 2005. Analysis of a database of pesticide residues on plants for wildlife risk assessment. *Environmental toxicology and chemistry*, 24, 2, 360-371
- **BEGUM. A, HariKrishna. S, Khan. I,** Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka, *ChemTech*, 1, **2009**, 245-249.
- **BELHAJ M,** « Etude de la pollution de oued chelif et traitement par plasma Glidarc des rejets industriels de la BCR » Thèse doctorat, université de Mostaganem 2007.
- **BEN MANSOUR H., R. Mosrati, D. Corroler, D. Bariller, K. Ghedira, D. Bariller et Chekir. L - Ghedira (2009a)** *In vitro* study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 489-495.
- **BENITEZ. F. J, Acero. J. L , Real. F. J, Rubio. F. J , Leal. A. I,** *Wat. Res.* 35 (2001) 1338-1343.
- **BENOIST D- yves TOURBIER-Sandrine Germain-Tourbier** « Plans d'expériences : construction et analyse » Ed. Lavoisier-Tec& Doc-1994
- **BENSADOK. K,** Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile- Cas particulier d'émulsions d'huile de coupe, Thèse de Doctorat d'Etat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne (2007).
- **BENSON S. W., Axworthy A. E. Jr.,** Implications of data on the gas phase decomposition of . ozone, *Advances in Chemistry Series* 21 (1959) 398-404.
- **BHOWMICK M. et Semmens. M. J.** (1994). Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. *Water Res.*, 28, 2407-2415.
- **BICHAT F., Sims G.K. et Mulvaney R.,** (1999)- Microbial utilisation of nitrogen heterocyclic from atrazine- *Soil Sciences Society of Amer. Journal*, 63, pp. 100-110.

Références

- **BINTEIN S**, Devillers J. Evaluating the environmental fate of atrazine in France, *Chemosphere*, 32:12 (1996) 2441-2456.
- **BLIEFERT. C.**, Perraud. R., *Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets*. Paris: Editions DeBoek Université, Paris 2001, p. 102-477
- **BOCQUENE, G.** et Franco, A. 2005. Pesticide contamination of the coastline of Martinique.
- **BOUSSELMI. L.**, Gharbi. A., Ghazzi., Zayani G., Ennabli M., Traitement par catalyse solaire de colorants commerciaux, *Water wasye and Eenvironnement Res.* 1 (1) (2000) 77-85
- **BOX;** G.E.P. Box, N.R. Draper, "*Empirical model-building and response surfaces*", Ed John Wiley & Sons, 1987.
- **BOX, G. E. P.** and Wilson, K. B. (1951). On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, *J. R. Statist. Soc., Ser. B*, 13 (1), 1—45.
- **BOX, G. E. P.** (1952). Multi-factor designs of first order, *Biometrika* 39 (1), 1-45.
- **BRASCHI, I.**, Blasioli, S., Gigli, L., Gessa, C. E., Alberti, A., Martucci, A., Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010), 218-225.
- **BRILLAS E**, Sauleda R, Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton and peroxi-coagulation processes. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 759-765.
- **BRILLAS. E.**, Sirès. I., Oturan. M- A., Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109 (2009), 6570- 6631.
- **BOUDJEMA. N**, N. Abdi, H. Grib, N. Drouiche, H. Lounici, N. Mameri, Simultaneous removal of natural organic matter and turbidity from Oued El Harrach River by electrocoagulation using an experimental design approach, *Desalin. Water Treat.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1065449>.
- **BUI, T. X.**, Choi, H., Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009), 602-608.

Références

- **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 ($\text{HO}^\circ/\text{O}^\circ$ -) in aqueous solution. *J. phys. chem. Ref. Data*, 17,2,1988,513-759.
- **CABRAS P.**, Angioni A., Garau V.L., Pirisi F.M., Farris G.A., Madau G., Emonti G., 1999. Pesticides in fermentative processes of wine. *Journal of agriculture and food chemistry*, 47, 3854-3857
- **CALABRO V.**, Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. *Energy and exergy analysis, Desalination*, 1990, 78, 2, 257-277.
- **CALVET, R.**, Barriuso, E., Benoit, P., Charnay, M.P. et Coquet, Y. 2005. Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. Ed. France Agricole. 637 p.
- **CAPON M.**, Courilleu V, Valette C, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- **CAREY J-H**, Lawrence J, H.M. Tosine, Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16, 1976, 697-701.
- **CEREJEIRA M.J**, Viana P., Batista S., Pereira T., Silva E., Valério M.J., Silvia A., Ferreira M. et Silvia-Fernandes A.M., (2001)- Pesticides in Portuguese surface and ground waters-*Water Research*, 37, pp.1055-1063.
- **CHARIZOPOULOS E**, Papadopoulou- Mourkidou E. Occurrence of Pesticides in Rain of the Axios River Basin, Greece. *Environmental Science & Technology*, Vol 33, n°14, 1999, pp 2363-2368.
- **CHEN C-C.**, Lu C-S., Chung Y-C. Photocatalytic degradation of ethyl violet in aqueous solution mediated by TiO_2 suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 181 (2006) 120-125
- **CHIN, W.W.** Chin, "The partial least square approach to structural equation modelling", *Modern methods for business research*, G.A. Marcoulides. Mahwah/NJ/USA, 1998.
- **CHIRON S**, Fernandez-Alba A, Rodriguez A., Garcia-calvo E « Pesticide chemical oxidation ». *Water Research*, 34,2, 2000, 366-377.
- **CHRISTIE R.** (2001). *Colour chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.

Références

- **CHU**, W., Kwan, C.Y., Chan, K.H., " A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation", *J. Hazard. Mat.*, (2005), V. 121, 119-126.
- **COAST**, S., Bocquene, G. et Godard, E. 2006. Contamination of some aquatic species with the organochlorine pesticide chlordecone in Martinique. *Aquat. Living Resour.*, **19**, 181- 187.
- **CARSON** R. Silent Spring. 40th anniversary, Ed. New York: Houghton Mifflin; 2002. collected near Monterey California 25:1 (1991) 155-160.
- **CONNELL**, D.W. (1997). Basic concepts of Environmental Chemistry. Lewis Publishers. New York.
- **COOPER P**, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- **CORPEN.P**. Technique d'application et de manipulation des produits phytosanitaires utilisés en agriculture, élément pour prévenir les risques de pollution des eaux, 1996, pp 1-82.
- **CRC Handbook** of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85th edition, 2003, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
- **CREPY M.N.**, "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital cochin, (2004).
- **CRISSOT F.** (1996). *Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, **Poitier, France, 152 p.**
- **CROWTHER**. E.M. and F. Yates. Fertiliser policy in war-time. *Empire J. Exp. Agric.* 9, pages 77–97, 1941.
- **CURCO D.**, MALATO S., BLANCO J., GIMENEZ J. et MARCO P., (1996), "Photocatalytic degradation of phenol: comparison between pilot-plant-scale and laboratory results", *Solar Energy*, **56**, 387-400.
- **DE A.K.**, Chaudury B., Bhattacharjee S. et Dutta B.k., (1999), " Estimation of ·OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation ", *J. Hazard. Mater. B* 64, 91-104.

Références

- **DE LAAT J.**, le trung g., legube b. (2004) – A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ – *Chemosphere*, 55, 715–723.
- **DEGREMONT**, Mémento technique de l'eau, 10^{ème} édition- Lavoisier, Cachan et Paris, 2005. nb de pages tome1 et 2. 1751p.
- **DEHEREDIA**. J-B., Torregrosa. J., Dominguez.J-R., J.A. Peres. J-A *Chemosphere* 45 (2001) 85-90.
- **DEMIM**. s, N. Drouiche, Aouabed. A, Semsari. S, *Ecol. Eng.* 57 (2013) 302.
- **DEMIM**. s, N. Drouiche, Aouabed. A, Benayad. T, Couderchet. M, Semsari.S, *Ecol.Eng.* 61 (2013) 426.
- **DESJARDINS R.**, Le traitement des eaux, 2e édition revue et améliorée, Montréal, 1990
- **DERCO**. J, Duda' s'.J, Valic'kova'.M , S'imovic'ova'.K , Kecske' s. J, Removal of micropollutants by ozone based processes, *Chem. Eng. Process.* 94 (2015) 78–84.
- **DIRECTIVE** 91/414/CEE du 15/07/91 concernant la mise sur le marché des produits
- **DORÉ M.** (1989). *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. TEC. DOC. LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, 505
- **DOSSATOS A.B.** Reductive decolourization of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. Thèse de Doctorat, Wageningen University , Pays-Bas, Fevrier 2005.
- **DRILLIA**, P., Dokianakis, S. N., Foutoulakis, M. S., Karnaros, M., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 122, (2005), 259-265.
- **DROGUI P.**, J.F. Blais et G. Mercier. 2007. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.*, 1, 257-272.
- **DUGUET**. J-P, Anselme. C , Mallevalle. J, « New advances in oxidation processes : some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water » *Water Nagoya, Aspac Iwsa*, 1989.
- **EASON**, C., O'Halloran, K. (2002). Biomarkers in toxicology versus ecological risk assessment. *Toxicology* 181-182, 517-521.
- **ECKENFELDER W.**, Bowers. A-R , Roth J-A (1992). Chemical oxidation: technologies for the nineties. Dans: *Chemical Oxidation: Technology for the Nineties*,

Références

- Proceedings of the first international symposium*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 20 au 22 février 1991, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA.
- **EDELAHI**. M- C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancées faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université de Marne La Vallée, 2004.
 - **FAO/OMS** Commission du Codex Alimentarius, 1994. Résidus de pesticides dans les denrées alimentaires, 2, FAO/OMS, Rome 477p. **24P**.
 - **FARRAN A**, Ruiz S, Chromatog J- A. 1024 (2004) 267-274.
 - **FAUST B.C.**, Hoigne J., Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain, Atmospheric Environ. 24 (1990) 79-89.
 - **Fdil F.**, Aaron J-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A. Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxy alcanoniques en milieux aqueux. Rev. Sci. Eau., 16 (2003) 123-142.
 - **FIESSINGER**, F., BERSILLON, J.L (1977). Prépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium
 - **FISHER**. Fisher, "*The design of experiments*", Oliver and Boyd, Ed. Edinburgh, 1935.
 - **FISHER**. R-A, "*Statistical methods for research workers*", Oliver and Boyd, Ed. Edinburgh, 1925.
 - **FOURNIER**, J. 1988. Chimie des pesticides. Ed. Les Editions des Trois Moutiers. Vienne, 351 p.
 - **FUJISHIMA**. A, Honda. K, Fujishima. A, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, **1972**, 37-38.
 - **Gallard**, H., De Laat, J., Legube, B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation. New Journal of Chemistry, 22 (1998), 263-268.
 - **GALLARD**, H., De Laat, J., Legube, B., Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solution. Water Research, 33 (1999), 2929-2936.
 - **Gauthier**, H., Yargeau, V., Gooper, D. G., Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism. Science of the Total Environment, 408 (2010), 1701-1706.

Références

- **GEBHARDT W.** et H.F. SCHROEDER (2007). Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. Chromatography*, 1160, 34-43.
- **Georgiou D.**, Aivazidis A., Hatiras J. and Gimouhopoulos K., Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate, *Water Research* 37 (2003) 2248-2250.
- **GERECKE A-C**, S. Canonica S.R. Muller, M. Scharer, R.P. Schwarzenbach, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3915-3923.
- **GHALY M. Y.**, HARTEL G., MAYER R., HASENEDER R. (2001) – Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study – *Waste Management*, 21, 41-47.
- **Gil & Sinfort**, 2005] Gil, Y. & Sinfort, C. (2005). Emission of pesticides to the air during sprayer application : A bibliographic review. *Atmospheric Environment*, 39(28), 5183–5193.
- **GIMENEZ J.**, CURCO D. et QUERAL M.A. (1999), “Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up”, *Catalysis Today*, **54**, 229-243.
- **GLAZE W.H.**, Kang J.W. et Chapin D.H. (1987), “The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation” *Ozone Sci & Eng.*, 9 (4), 335-342.
- **GLOTFELTY D.E.**, Majewski M.S, Seiber J.N. Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 24 :3 (1990) 353-357.
- **GÖBEL, A.**, Mc Ardell, C. S., Joss, B., Siegrist, H., Giger, W., Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372 (2007), 361-371.
- **GOGATE. P.R.** , Pandit. A-B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551.
- **GOODDY C.D.**, Chilton J.P. et Harrison I., (2002)- Afield study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil- *The Science of the Total Environment*, 297, pp- 67-83.

Références

- **GOUPY J.**, “*Plan d’expériences pour surface de réponse*”, Dunod,1999.
- **GOUPY J.** La méthode des plans d’expériences – Optimisation du choix des essais & de l’interprétation des résultats. Dunod -1996-
- **GOUPY J.**, La méthode des plans d’expériences, DUNOD, Paris, 1996, pp 9 – 27.
- **GOUPY J.**, Techniques de l’ingénieur, Analyse et caractérisation, Volume 4, PE 230, pp1-10.
- **GOUPY. J.**, La méthode des plans d’expériences, fifth ed., Dunod, Paris, 2013.
- **Guillard. C.**, Disdier. J, Monnet. C, Dussaud. J, Malato. J, Blanco. J, Manuel I. Maldonado, Herrmann. J.M, Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B:Environmental* 46 (2003) 319–332.
- **GUITTONNEAU S.**, DE laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C. (1988b) – Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse U.V. et par photolyse du peroxyde d’hydrogène – *Environ. Technol. Letters*, 9, 1115-1128.
- **HAAG. W.R.**, Yao C.C.D., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005-1013.
- **HAALAND D. P.**, *Experimental Design in Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc., New
- **HABER P.** et J. WEISS (1934). The catalytic decomposition of hydrogen by iron salts. *Proc. Royal Soc.*, A147, 332-351.
- **HABIBI M. H.**, Hassanzadeh A., Mahdavi S., The effect of operational paramytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspension, *J. Photochem Photobiol. A : Chem* 172 (2005) 89-96.
- **HAMMAMI, S.**, Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M. A., Dachraoui, M., Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: a mechanistic study. *Chemosphere*, 73(2008), 678-684.
- **HAO X.**, Zhou M., Xin Q., Lei L., Pulsed discharge plasma induced Fenton-like reactions for the enhancement of the degradation of 4-chlorophenol in water, *Chemosphere* 66 (2007) 2185–2192.
- **HARTEMANN. P.**, Contamination des eaux en milieu professionnel, *EMC-Toxicologie Pathologie 1*, **2004**, 63–78.

Références

- **HAUGLAND R.P.** *Handbook of fluorescence process*, 6e Ed, Eugene (OR), 1996, Molecularprobes, p. 484-493.
- **Hedayatullah** « les colorants synthétiques », presses universitaires de France, paris, p : 166.
- **HERNANDEZ. R.**, Zappi. M., Colucci. J., Jones. R. comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mat.*, 2002, 92, 33-50.
- **HERRMANN J-M**, Guillard C, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. *C.R. Acad. Sci. Paris, série IIc, Chimie/Chemistry* 3 (2000) 417-422.
- **HERRMANN. J.M**, Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 319–332.
- **HIGARASHI M-M**, W.F. Jardim W-F, *Catal. Today* 76 (2002) 201-207.
- **HOIGNÉ J.**, Bader H., Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, *Ozone Sci. Engng.* 1 (1979) 73-85.
- **HOIGNÉ J.**, Bader H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, *Water Res.* 17 (1983) 173-183.
- **HOIGNE J.**, BADER H. (1974), The rôle - of hydroxy radical reactions in ozonation by processes in aqueous solutions. *Water Res.*, 10: 377-386.
- **HOIGNÉ. J.**, Bader. H., Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Prog. Wat. Tech.* 10 (1978) 657-671.
- **HOFFMANN M.R**, Martin S.T, Choi X, Bahnemann W.D. Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-75.
- **HOLM H.W.**, Kollig H.P. et Payne W.R., (1983)- Fate of methyl parathion in aquatic channelmicrocosms- *Environment Toxicology Chemistry*, 2, pp. 169-176.
- **HORVATH. M.**, Bilitzky. L., Hüttner. J., *Ozone.*, R. J. H. Clark (editor), Elsevier (1985).
- **HSING H.J.**, Chiang P.C., Chang E.E., CHEN M.Y. The decolourization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,141, 8-16.

Références

- **HUAILI Z.**, Yunxia P., Xinyi X., Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 457–464.
- **HUBER. M.**, GÖBEL. A., JOSS. A. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, 2005. p. 4290-4299.
- **IFEN.** 2007. Les pesticides dans les eaux, données 2005, numéro D9. 43 p.
- **IGERSLEV. F.**, Toräng. L., Loke. M-L., Halling-Sørensen, B., Nyholm, N., Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*, 44 (2001), 865-872.
- **IKEHATA K** et M.G. EL-DIN (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 81-135.
- **INCE NH**, TEZCANLI G. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and pigments*, 2001, 49, 1, 145-153.
- **INRA** et Cemagref. 2005. Pesticides, Agriculture et Environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Synthèse du rapport d'expertise collective INRA-Cemagref. 714 p. insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*,
- **IRMAK S.**, O. ERBATUR et A. AKGERMAN (2005). Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *J.*
- **JACOB, R.**, 1995. The integrated antioxidant system. *Nutrition Res.*, **15**, 755-766.
- **JANISIEWICZ W. J.**, Tworkoski T. J., Kurtzman C. P., 2001. Biocontrol potential of *Metschnikowia pulcherrima* Strains against blue mold of apple. *Phytopathology*, 91, 11, 1098-1108
- **JAYSON. G-G.**, Lawless. T-A. ; Fairhurst. D, The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent , *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, 397-410.
- **JEANNOT R.**, Sabik H., Sauvard E., Genin E., 2000. Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters. *Journal of chromatography A*, 879, 51-71
- **JEKEL M.R.** (1986a). Interactions of humic acids and aluminium salts in the flocculation process, *Wat. Res.*, 20, 12, 1535-1542.

Références

- **KANG S.F.**, LIAO C.H., HUNG H.P. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *J. hazardous Mat. B.*, 1999, 65, 317-333. Kang S-F., Liao C-H., Chen M-C, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere* 46 (2002) page 923-928
- **KARPEL VEL LEINER N.**, DORE M. (1997) – Mécanisme d'action des radicaux °OH sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse : Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les système H₂O₂/UV et O₃/H₂O₂ – *Water Research*, 31, 6, 1383-1397
- **KAVITHA, V.**, Palanivelu, K., Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39 (2005), 3062-3072.
- **KIEFER, J.** (1959). Optimum experimental designs (with discussion). *J. R. Stat. Soc.*, Ser. B, 21 (2), 272-319.
- **KIM T.H.**, Park C., Shin E.B and Kim S., Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride, *Desalination*, 161 (2004) page 49-58
- **KINGHT R.J.**, Sylva R.N., Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C, *I. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 779-783.
- **KINKENNON A-E**, Green D-B, Hutchinson B, *Chemosphere* 31 (1995) 3663-3671.
- **KITOUS.O**, N. Abdi.N, Lounici. H, Grib. H, N. Drouiche, E.H. Benyoussef, N. Mameri, Modeling of the adsorption of metribuzin pesticide onto electro-activated granular carbon, *Desalin. Water Treat.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.977961>.
- **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.
- **KOLLER E.** Traitement des pollutions industrielles. Edition Dunod, Paris, 2004.
- **KOLPIN D-W**, NationB-K , A. Goolsby. Acetochlor in hydrologic system in the Midwestern United States. *Environmental Science and Technology*, Vol 30, n° 5, 1996, pp1459-1464.
- **KONSTANTINU K. I.**, Sakkas A.V. et Albanis A.T., (2001b)- Photocatalytic degradation of the herbicides propanil and molinate over aqueous TiO₂ suspensions identification of intermediates and the reactions pathway- *Applied catalysis B. Environment*, 34, pp. 227-239.
- **KORNBRUST D**, Barfknecht T, *Environ. Mutagen.* 7 (1985) 101-120.

Références

- **KUO.** W-G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.*, 26:7 (1992)881-886.
- **LAFI** W.K. et Z. Al-Qodah. 2006. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*,137(1), 489-497.
- **LAHAV**, N., SHANI, U, SHABTAI, J. (1978). Cross-linked smectites. Synthesis and properties of hydroxyl aluminium-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 26 (2) : 107-115.
- **LAMBERT.** S.D., Graham N-J-D., Sollars C-J., Fowler G-D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 173-180.
- **LAND** E E-J, Ebert M, Pulse radiolysis studies of aqueous phenol: Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, 1181-1190.
- **LAU** T-K., CHU.W. , GRAHAM. N (2007). Degradation of the endocrine disruptor carbofuran by UV, O₃ and O₃/UV. *Water Sci. Technol.*, 55, 275-280.
- **LEFEBVRE** E., LEGUBE B. (1990). Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Wat. Res.*, 24, 5, 591-606.
- **LEIKNES.** T, The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1, 2009, 8-12.
- **LIDE** D.R., Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, 79th Ed., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., 1999, pp. 8-86.
- **LIN** S.H., Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 57 (1993) 387-391.
- **LIN S.H.**, LO C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Wat. Res.*, 1997, 31, 8,2050-2056.
- **LOEHR R.C.**, Pollution Control for Agriculture. Academic Press, 1977, New York,
- **LOPEZ** C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135–149.

Références

- **MACOUNOVA K.** Urban J, Krysova H, Jirkovsky J, J. Ludvik J, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 140 (2001) 93-98.
- **MADHAVAN J.**, Muthuraaman B., Murugesan S., Anandan S., Maruthamuthu P., peroxy monosulphate, an efficient oxidant for the photocatalysed degradation of a textile dye, acid red 88, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 1875-1887
- **MAISON de la Consommation et de l'Environnement.** Pesticides; réglementation et effets sur la santé et l'environnement. Edition MCE; Rennes 2003.
- **OMS.** L'utilisation des pesticides en Agriculture et conséquences pour la santé publique. Genève, 1991.
- **MALATO S.**, Blanco J., Richter Ch., Maldonado M.I. (2000). Optimization of pre-industrial photocatalytic mineralization of commercial pesticides. Application to pesticide container recycling. *Appl. Catal. B: Environ.*, 25 : 31-38.
- **MALLAKIN A.**, Dixon D.G., Greenberg B.M., Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere* 40 (2000) 1435-1441.
- **Mallick K.**, Bhurati A., Banerji N., Shakil A. et Sethunathan A., (1999)- *Bacterial Mar. Poll. Bull.*, **51**, 612-619.
- **MARGOT J.**, MAGNET A., THONNEY D., CHEVRE N., DE ALENCASTRO F., ROSSI L. Traitement des micropolluants dans les eaux usées-Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). Ed. Ville de Lausanne, 2011.
- **MARONI, M.** , Colosio, C., Ferioli, A., & Fait, A (2000). Biological Monitoring of pesticide exposure : a review. *Introduction. Toxicology* 143, 1-118
- **MARTIN H.**; Classes et modes d'action des herbicides ; Agriculture et affaires rurales; Ontario Canada 2000.
- **MATHEW R.**, Khan S-U, *Agric J. Food Chem.* 44 (1996) 3996-4000.
- **MAZELLIER P.**, Sarakha M., Bolte M, 1997 , *Pestic. Sci.*, 49, p259.
- **MCADAM.** E-J., Judd S-J., A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water, *Desalination*, 196, (1-3), **2006**, 135-148.
- **McCarroll N. E.**, Protzel A., Ioannou Y., Stack H. F., Jackson M. A., Waters M. D., Dearfield K. L., 2002. A survey of EPA/OPP and open literature on selected pesticide chemicals III. Mutagenicity and carcinogenicity of benomyl and carbendazim. *Mutation Research*, 512, 1-35
- **MCKAY G.**, Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 (1987) 375-377.

Références

- **MELLICK M.**, (2004)- Dégradations bactériennes des pesticides d'organophosphorés- <URL :<http://www.jic.bbsrc.ac.uk/syaffe/mike>.
- **MEYER A.**, Chrisman J., Costa Moreira J., Koifman S., Environ. Res., 93(2003) 264-271
- **MILLER, R.M.**, Singer, G.M., Rosen, J.D., Bartha, R., Photolysis primes biodegradation of benzo[a] pyrene. Applied and Environmental Microbiology, 54 (1988), 1724-1730.
- **MINERO C.**, PELIZZETTI E., MALATO S. et BLANCO J., (1993), “Large solar plant photocatalytic water decontamination – degradation of pentachlorophenol”, *Chemosphere*,**26**, 2103-2119.
- **MOLINE H. E.**, and Locke J. C., 1993. Comparing Neem Seed oil with calcium chloride and fungicides for controlling post harvest apple decay. Hort Science, 28, 7, 719-720
- **MONTGOMERY, J. M.** 1977. *Water treatment princip/es and design*. New York, J. Wiley, 696 p.
- **MOSTOFA. K.M.G.**, Yoshioka.Y, Mottaleb.A, Vione.D, Photobiogeochemistry of organic matter, in: Principles and Practices in Water Environments, Springer Science & Business Media, Berlin, Germany, 2012p. 917.
- **MURRAY C.A.**, Parsons S.A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. Chemosphere, 54 (2004) 1017-1023.
- **MYERS R.H.** et D.C. MONTGOMERY (2002). *Response Surface Methodology, 2nd Ed.*, WILEY C SONS (Éditeurs), New York, NY, USA, ?? p.
- **NAKADA N.**, Hiroyuki Shinoharaa, Ayako Murataa, Kentaro Kiria, Satoshi Managakia, Nobuyuki Satob, Hideshige Takada. removal of selected pharmaceuticals and personal care products (ppcps) and endocrine-disrupting chemicals (edcs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, water research 41, 2007. 4373 – 4382
- **NAKAYASU. H** Relation between parameters sensitivities and dimensional invariance on stochastic materials design of fibrous composite laminates. Reliability and Optimisation of structural system, (21) :209–216, 1995.
- **NEAMTU M.**, Yediler. A., SIMINICANU. I., Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study, Dyes Pigments 60 (2004) 61- 68.

Références

- **NESTMANN E-R.** , Douglas G-R., Matula T-I., Grant C-E, Kowbel D-J, *Cancer Res.* 39 (1979) 4412-4417.
- **NF X 06-063, 87** “*Application de la statistique, comparaison du rapport de deux variances (deux écart-types) à une valeur donnée*”, Afnor, Ed Paris, 1987.
- **NEYENS E**, Baeyens J. A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98 (2003) 33-50.
- **OLIVEROS E.**, legrini O., Hohl M., Muller T., Braun A.M.(1997). Industrial waster water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction, *chem. Eng. Process*, 36 : 397-405.
- **OMS**, 1984. Environmental health criteria 38, Heptachlor. Genève : Organisation Mondiale de la Santé, 81 p.
- **O’Neill C.**, Hawkes F.R., Esteves Sandra RR., Hawkes D.L., & Wilcox S.J., Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. *Journal of Chem. Technol. Biotechnol.*,74 (1999) page 993-999
- **OTURAN M.A.** (2000). An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in-situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.*, 30, 475-482.
- **OTURAN. M. A.**, Aaron, J. J., Oturan, N., Pinson, J., Degradation of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pesticide Science*, 55 (1999), 558-562.
- **OTURAN. M. A.**, Oturan. N., Aaron. J. J., Traitement des micropolluants organiques dans l’eau par des procédés d’oxydation avancée. *Actual Chimique*, 277-278 (2004), 57-63.
- **OTURAN. M.A.** An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 477-478.
- **OTURAN. M.A.**, Pinson J. Hydroxylation by electrochemically generated •OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *J.Phys. Chem.*, 99 (1995) 13948-13954.
- **PAGGA, U.** et D. BROWN (1986). The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 479-491.
- **PANNIZA M.**, Zolezzi M., Nicolella C. 2006. Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 225-232.

Références

- **PERA-TITUS M.**, MOLINA V.G., BANOS M.A., GIMENEZ J., ESPLUGAS S. (2004) – Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review – *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.
- **PEREG D.**, Robertson L. W., Gupta R. C., 2002. DNA adduction by polychlorinated biphenyls:
- **PERERA F. P.**, Rauh V., Whyatt R. M., Tang D., Tsai W. Y., Bernert J. T., Tu Y. H., Andrews H., Barr D. B., Camann D. E., Diaz D., Dietrich J., Reyes A., Kinney P. L., 2005.
- **PESSON. P** La pollution des eaux continentales- incidences sur les biocénoses aquatiques. 2eme Edition, Bordas, Paris, 1980.
- **PETRIER C.**, Francony A. .Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation., *Ultrason. Sonochem.*, 4, 295-300 (1997).
- **PIART J.** Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de certains insecticides organiques de synthèse. ORSTOM, Cahiers ORSTOM Volume 13, Numéro 1, série Biologie, 1978.
- **PIGNATELLO. J. J.**, Sun. Y., Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*, 8 (1995), 1837-1844.
- **POGACNIK L.**, and Franko M., 1999. Determination of organophosphate and carbamate pesticides in spiked samples of tap water and fruit juices by a biosensor with photothermal detection. *Biosensors & Bioelectronics*, 14, 6, 569-578
- **POTTER F.J.** et J.A. Roth. 1993. Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*..10(2), 157-170.
- **POURAN. S.R**, Abdul Aziz. A. R, W.M.A.W. Daud, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 53.
- **POYATOS J. M.**, M. M. muñio, M. C. almeceja, J. C. torres, e. hontoria, F. OSORIO. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air Soil Pollution*, 2010. 205:187–204.
- **PRAIRIE R.M**, Evans R.L, Stange M.B, Martinez S.L. An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 1776-1782.

Références

- **PRIETO** O., Feroso J., Nunez Y., del Valle J. L., Irusta R., Decolouration of textile dyes in wastewaters by Photocatalysis With TiO₂, *Solar energy* 79 (2005) 376-383.
- **RAHNI** M. (1994). Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- **RAKITSKY** V. N., Koblyakov V. A., Turusov V. S., 2000. Nongenotoxic (Epigenetic) Carcinogens: Pesticides as an Example. A Critical Review. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, 20, 229-240
- **RAMAKRISHNA** K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 189-196.
- **REDDY**. P.V.L, Kim. K.H, *Hazard. J. Mater.* 285 (2015) 325.
- **REVUE** des sciences de l'eau / *Journal of Water Science* Volume 24, numéro 3, 2011, p. 209-238
- **RIVAS**, J. F., Beltran, J. F., Gimeno, O., Frades, J. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 49 (2001), 1873-1880.
- **ROOK**, J. J., Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment. Exam*, 23 (1974), 234-243.
- **ROQUES-Carmes** T., Memberg F., Filiâtre C. et Foissy A., Potentiality of Reflectometry for the Study of the Adsorption on Dielectric and Metal Substrates : Application to the Adsorption of Polyvinylimidazole on silica and Gold, *Journal of Colloid and Interface Science* 245 (2002) 257-226.
- **ROSARIO-ORTIZ** FERNANDO L., ERIC C. WERT, SHANE A. SNYDER. Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research*, 2010. 44:1440-1448
- **ROSS** A-B, Farhataziz A, Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, *Natl. Stand. Ref. Data Ser., USA Natl. Bur. Stand.*, 1977, 59, 1-22.
- **SADO** G, Sado M-C, les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR(2000).
- **SADO** J. Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité. AFNOR Technique, 1991.
- **SANDERSON** J. T., Boerma J., Lansbergen G. W. A., van den Berg M., 2002. Induction and Inhibition of Aromatase (CYP19) Activity by Various Classes of

Références

- Pesticides in H295R Human Adrenocortical Carcinoma Cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 182, 44-54
- **SANZ, J.**, Lombrana, J. J., De Louis, A. M, Ortueta, M., Varona, F., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemistry Letters*, 1 (2003), 45-50.
 - **SARAVIA, F.**, Frimmel, F. H., Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, 224 (2008), 168-171.
 - **SARRIA Muñoz, V. M.** Coupled Advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. Thèse N° 2785 (2003), Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne.
 - **SAULEDA, R.**, Brillas, E., Mineralization of aniline and 4- chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (2001), 135-145.
 - **SCHAAR H.** manfred C., gans O., kreuzinger N. Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step, *Environmental Pollution* 158, 2010. 1399–1404
 - **SCHALLER V.** 1996. Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 250 p.
 - **SCHEFFÉ, H.** (1958). Experiments with mixtures, *J. R. Stat. Soc., Ser. B*, 20 (2), 344-360.
 - **SCHIMMERLING P.** , **SISSON J-C.**, **ZAIDI A.** *Pratique des plans d'expériences.* Lavoisier -1998.
 - **SCHOMBURG C.J.**, **Glotfelty D.E.**, **Seiber J.N.** Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey Californias 25:1 (1991) 155-160.
 - **SCULHOF P.** Les problèmes posés par les pollutions organiques diffuses. L'exemple des pesticides. *TSM*, n° 2, 1999, p 35-36.
 - **SEMMENS M.J.**, **AYERS K.** (1985). Removal by coagulation of trace organics from Mississippi river water, *J. Am. Water Works Assoc.*, 77, 79-84.
 - **SEMMENS M.J.**, **FIELD T.K.** (1980). Coagulation-Experiences in Organics removal, *J. Am. Water Works Assoc.*, 72, 8, 476-483.

Références

- **SERVAIS P.** *La matière organique dans les milieux naturels*. Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, octobre 1999, p. 49.
- **SEYEWETZ A.** et **P. SISLEY** (1896). *Chimie des matières colorantes artificielles*. LIBRAIRES DE L'ACADEMIE DE MEDICINE (Éditeur), Paris Masson, France.
- **SHU H.Y.** et **M.C. CHANG** (2004). Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes Pigm.*, 65, 25-31.
- **Silva D.N,** **Zagatto P.J,** **Guardani R,** **Nascimento C.A.** Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent. *Brazilian Arch. Biolo. Technol*, 48 (2005) 257-265.
- **SINIGAGLIA M.,** **Corbo M. R.,** **Caccarone C.,** 1998. Influence of temperature, pH and water activity on "in vitro" inhibition of *Penicillium glabrum* (Wehmer) Westling by yeasts *Microbiological research*, 153, 2, 137-143
- **SLOKAR Y.M.** et **A.M. LE MARECHAL** (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments*, 37, 335-356.
- **SNYDER, S. A.,** **Adham, S.,** **Redding, A. M.,** **Cannon, F. S.,** **DeCarolis, J.,** **Oppenheimer, Wert, J, A. M.,** **Yoon, Y.,** Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202 (2007), 156-181.
- **SOLOZHENKO E.G.,** **SOBOLEVA N.M.,** **GONCHARUK V.V.** Decolorization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. *Wat. Res.*, 1995, 29, 9, 2206-2210.
- **SPADARO D.,** **Vola R.,** **Piano S.,** **Gullino M.L.,** 2001. Mechanisms of action and efficacy of four isolates of the yeast *Metschnikowia pulcherrima* active against postharvest pathogens on apples. *Postharvest biology and technology*, 24, 2, 123-134
- **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.
- **STAEHELIN J.,** **HOIGNE J.** (1982) – Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide – *Environ. Sci. Technol.* 16, 10, 676-681.
- **STAEHELIN J.,** **HOIGNE J.** (1985) – Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions – *Environ. Sci. Technol.*, 19, 12, 1206-1213.

Références

- **STEFAN M.I., BOLTON J.R.;** Mechanisms of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/ hydrogen peroxyde process ; *Envir,Sci,Technol*132 :1588-1595 ;1998.
- **STEVENS.W.L.** Asymptotic regression. *Biometrics* 7, pages 247–267, 1951.
- **STRIOLO P.** 1992. Oxydation d’effluents organiques aqueux par le peroxyde d’hydrogène à haute température : Procédé W.P.O. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France.
- **SUAREZ, S., Lema, J. M., Omil, F.,** Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology.*, 100 (2009), 2138-2146.
- **SUTY H., C. De Traversay et M. Coste.** 2003. Application of advanced oxidation processes:present: Present and future. Dans: *Proceedings of the 3rd conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment*, 18 au 22 mai, Goslar, Germany, p. 8.
- **SZPYRKOWICZ L., Juzzolino C., Kaul S.N.,** A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent, *Water Res.* 35 (2001) 2129-2136.
- **SZPYRKOWICZ L., S.N. Kaul et R.N. Neti.** 2005. Tannery wastewater treatment by electrooxidation coupled with a biological process. *J. Appl. Electrochem.*, 35(4), 381-390.
- **TACE E.M., DE LAAT J., DORE M.** (1992) – Photodécomposition de l’atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d’hydrogène – *J.Français d’Hydrologie*, 23, 233-249.
- **TAGUCHI, G.** (1959). Linear Graphs for Orthogonal Arrays and their Applications to Experimental Designs with the Aid of Various Techniques, *Rep. Statist. Appl. Res.* 6 (1), 1-43.
- **TAGUCHI, G.** (1960). Tables of Orthogonal Arrays and Linear Graphs, *Rep. Statist. Appl. Res.* (6) 5, 176-227.
- **TAGUCHI, G.** (1987). System of experimental design : engineering methods to optimize quality and minimize costs (2 vol.). White Plains, Unipub/Kraus,552+656p.
- **TAKINO M., Yamaguchi K., Nakahara T.,** 2004. Determination of carbamate pesticide residues in vegetables and fruits by liquid chromatography-atmospheric

Références

- pressure photoionization-mass spectrometry and atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52, 727-735
- **TAN B.H.**, Teng T.T and Mohd Omar A. K., Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Water Research* 34 (2000) page 597-601 5555
 - **TANAKA K.**, Padermpole K., Hisanaga T., Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Wat. Res.* 34 No.1 (2000)327-333
 - **TAYLOR J.S.**, Jacobs E.P. *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
 - **TEIXIDÓ N.**, Usall J., Magan N., Viñas I., 1999. Microbial population dynamics on golden delicious apples from bud to harvest and effect of fungicide applications. *Ann. Appl. Biol.*, 134, 109-116
 - **TONG S.P.**, Y.Q. CHU., C.A. MA et W.P. LIU (2005). The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by O₃/UV. *Zhongguo Huanjing Kexue*, 25, 366-369.
 - **TRAPIDO M.**, Veressinina Y., Kallas J., Degradation of aqueous nitrophenols by ozonecombined with UV-radiation and hydrogen peroxide, *Ozone Sci. & Eng.* 23 (2001) 333-342.
 - **TRILLAS M**, Peral J and Donènech X. *Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system.* *J Chem Technol Biotechnol*, 1996, 67, 237-242.
 - **TRON**, Effets chroniques des pesticides sur la santé : *état actuel des connaissances*, Janvier 2001.
 - **TZITZI. M**, Vayenas D-V, Lyberatos G, *Wat. Sci. Tech.* 28 (1994) 151-160.
 - **UIPP**. 2009. Rapport d'activité 2008-2009. 32 p.
 - **Union Européenne**, 2004. Pesticide residues, European commission, disponible sur <http://europa.eu.int/comm/food/fs/ph-ps/pest/index-en.htm>
 - **Utrera-Hidalgo. E**, Moreno-Castilla. C, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-Garcia and F.
 - **CARRASCO-Marin**, Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions: Effect of the presence of different electrolytes, *Carbon*, 30, **1992**, 107-111.
 - **Urban D. J.**, and Cook N. J., 1986. Standard evaluation procedure: ecological risk assessment. EPA540/9-95-001. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C, 102 p.

Références

- **VAN BREEMEN A.N.**, NIEUWSTAD T.J., VAN DER MEENT-OLIEMAN (1979). The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, 13, 771-780.
- **VAN CRAEYNEST K.**, H. Van Langenhove et R.M. Stuetz. 2004. AOPs for VOCs and odour treatment. Dans: *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*.
- **VAN DER BRUGGEN B.**, Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 ; (2003) 3733-3738.
- **VAN DER WERF H. M. G.** . Évaluer l'impact des pesticides sur l'environnement. *Courrier de l'INRA*, n ° 31, 1997, pp 5-22.
- **VEILLERETTE F.**, (2003a)- Pesticides, le piège se referme- éditions Terre Vivante. <URL:<http://www.univers-nature.com/dossiers/pesticides/alerte.html>
- **VENKATARAMAN K.** (1901). *The analytical chemistry of synthetic dyes*. National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5.
- **VENUGOPALAN R**, Sathiyamoorth D, Investigation through factorial. Design on novel method of preparing vanadium carbide using carbon during alumino thermic reduction ; *Journal of Mterials processing technology* 176 (2006) 1
- **VIVIER S.** “*Stratégie d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis*”, thèse, 2002.
- **WANG J**, Wan W, Applcation of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process, *international journal of hydrogen energy* 34 (2009) 1253-1259.
- **WANG. C**, Y. Shih. Y, *Sep. Purif. Technol.* 140 (2015) 6.
- **WATANABE-Akanuma M.**, Ohta T., Sasaki Y. F., 2005. A novel genotoxic aspect of thiabendazole as a photomutagen in bacteria and cultured human cells. *Toxicology Letters*, 158, 3, 213-219
- **WATTS R.J.**, M.D. Udell et P.A. Rauch. 1990. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 7(4), 335-345.
- **WATTS R.J.**, A.P. Jones, P.H. Chen et A. Kenny. 1997. Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chlorobenzenes. *Water Environ. Res.*, 69(3), 269-275.

Références

- **WATKINSON**, A.J., Murby, E.J., Costanzo, S.D., Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 18 (2007), 4164-4176.
- **WEI W. K.**, Use of ozone in the treatment of water for potable purposes, *Wat. Sci. Technol.* 18 (1986) 95-108.
- **WEISS**, B., Amler, S., & Amler, R. W. (2004). Pesticides. *Pediatrics* 113, 1030-1036
- **WELHAM** A. (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.*, 116, 140-143.
- **WEN Y.**, **JIANG X.**, **LIU W.** (2002) – Degradation of 4-chlorophenol by High-Voltage Pulse Corona Discharges Combined with Ozone – *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 22, 173-185.
- **WINSOR** C-P. The gompertz curve as a growth curve. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 18, pages 1–8, 1932.
- **WISHART**.J. Statistical treatment of animal experiment. *J. R. Statist. Soc.*, B6, pages 1–22, 1939.146.
- **WU C.H.** et **C.L. CHANG** (2006). Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes: comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. *J. Hazard. Mater.*, 128, 265-272.
- **Wu Y. S.**, Lee H. K., Li S. F. Y., 2001. High-performance chiral separation of fourteen triazole fungicides by sulfated b-cyclodextrin-mediated capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 912, 171-179
- **XING**, Z. P., Sun, D. Z., Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulphate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009), 1264-1268.
- **Ye F.**, Xie Z., Wu X., Lin X., 2006. Determination of pyrethroid pesticide residues in vegetables by pressurized capillary electrochromatography. *Talanta*, 69, 97-102.
- **Yediler** A., Lienert D., Koch M., Kettrup A., Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters – textile industry, a case study (AZ: II/72 146). Final report, Submitted to Volkswagen- Foundation, Germany, 2000.
- **YONAR T.**, G.K. **YONAR**, K. **KESTIOGLU** et N. **AZBAR** (2005). Decolorization of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Color. Technol.*, 121, 258-264.

Références

- **YANG C.L.**, McGarrah J., Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization, *Journal of Hazardous Materials* 127 (2005) page 40-47
- **YOSHIDA M.**, B.D. Lee et M. Hosomi. 2000. Decomposition of aqueous tetrachloroethylene by Fenton oxidation treatment. *Water Sci. Technol.*, 42(1-2), 203-208.
- **ZAROUALZ.** ,Azzi M .,Saib N., Chaine E. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 2006,73-78.
- **ZAWLOTZKI GUIVARCH E** « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétique ». Thèse doctorat. Université de Marne-La vallée septembre 2004.
- **ZHANG F.**, Yediler A., Liang X., Kettrup A., Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydroxylated C.I. Reactive Red 120, *Dyes pigments* 60 (2004) 1-7.
- **ZHAO.D**, Little. J.C. et S. S. Cox : Characterizing polyurethane foam as a sink for or source of volatile organic compounds in indoor air. *J Environ Eng*, 130(9):983–989, 2004.
- **ZHENWANG L.**, ZHENLU C., JIANYAN L. The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. *15th World Conference on Non-Destructive Testing*, 15-21 October 2000, Rome,.
- **ZOLLINGER H**, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- **ZOLLINGER H.**, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.

Résumé :

La nature et la composition des déchets sont très variables (urbains, agricoles et industriels comprenant de nombreuses substances toxiques de synthèse), jetés dans les rivières, dans les lacs ou dans les cours d'eau pollue l'environnement et les processus naturels ne réussissent pas à les décomposer. L'industrie et l'agronomie est une source de pollution assez importante, due à l'utilisation principale de molécule biodégradable ou la dépollution de son eau usée est devenue de nos jours un enjeu important.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation et à la minéralisation des colorants textile azoïque et un pesticide malathion en milieu aqueux à température ambiante par un procédés d'oxydation avancée la photolyse, en utilisant comme catalyseur H_2O_2 et la coagulation floculation car le premier procédés est base sur la production in situ de radical HO^\bullet et le deuxième est base sur la neutralisation des charges. Et la cinétique de dégradation a été suivie par L'UV. Les résultats obtenus démontrent l'efficacité du procédé avec un meilleur rendement de 100% pour la photolyse et 77 % pour la coagulation floculation tout en optimisant les différents paramètres (pH, la dose de coagulant, et la concentration des solutions initiales, et la vitesse d'agitation). L'optimisation de ce procédés par plans d'expériences nous a permis de construire des modèles avec un R^2 est de 0.99 dans le domaine choisie.

Mots clés : H_2O_2 , Rayonnement, milieu aqueux, pesticide, colorants textile.

Abstract:

The nature and the composition of the waste are highly variable. But most often our waterways are being polluted by municipal, agricultural and industrial wastes, including many toxic synthetic chemicals which cannot be broken down at all by natural processes. The industry and agronomé is considers as the most important source of pollution due to dyes uses where their depollution has become an important issue nowadays.

In this work, we are interested on the study of the degradation and the mineralization of textile dyes azodyes in aqueous medium at room temperature by advance doxidation processes "photolysis" using H_2O_2 as catalyst. The coagulation in situ is based on generation of HO^\bullet at the first step of the process, however, the second step is based on the neutralization of the charges. The kinetics of degradation was followed by UV. The aim of this study was to apply the photo-oxidation process for waste water treatment loaded with dyes. The results show the efficiency of the process with a better yield 100% for the photo-oxidation and 77% with while optimizing parameters (Ph, coagulant dose and the concentration of the initial solution, and the stirring speed) The optimization of this process by design of experiments allowed us to construct models with an R^2 value of 0.99 for the coagulation flocculation in the chosen field.

Keywords: H_2O_2 dyes, : H_2O_2 , radiation, aqueous medium, pestcide, textile dyes,