

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOUKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des sciences de l'ingéniorat

Année : 2022

Département de Génie des Procédés

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences

*Dégradation des polluants organiques en phase aqueuse par des procédés d'oxydation avancés. Modélisation par des plans d'expériences*

Option

Génie de l'environnement

Par

Salah MEDDAH

DIRECTEUR DE THESE : Med El Hadi SAMAR Pr. Université BM-Annaba

*Devant le jury*

BECHIRI OUAHIBA	Présidente	Pr	U. Annaba
SAMAR Mohamed El Hadi	Rapporteur	Pr	U. Annaba
TOUBAL ABDELAZIZ	Examineur	Pr	U. Annaba
MESSIKH NABIL	Examineur	MCA	U.SKIKDA
BOURANANE Saliha	Examinatrice	MCA	U. Souk Ahras
BELHANI MEHDI	Examineur	MCA	ENSM. Annaba



## ملخص

تستهلك صناعة النسيج 80 في المائة من جميع الأصباغ الاصطناعية التي تستخدم في نحو 40 مليون طن سنويا. وبعد الاستهلاك فإن 15 في المائة من الأصباغ الاصطناعية تفقد أثناء التصنيع والتحويلات. ومن الصعب تقشير النفايات السائلة المحملة بالأصباغ نظرا لهيكلها المعقد ومنشأها الصناعي ومن ثم يصح من الضروري إيجاد طرق بديلة لمعالجة الملوثات المنقولة من العلاج التقليدي.

تشهد عمليات الأكسدة المتقدمة نموا كبيرا. وهي تكنولوجيات قائمة على إنتاج جذور الأكسدة ( $OH^*$ ) ذات قوة أكبر من تلك التي لدى الأكسدة التقليدية ( $Cl_2$  أو  $ClO_2$  أو  $O_3$ ). من بين POA عملية Fenton حيث يتم إنتاج جذور الهيدروكسيل من تحلل  $H_2O_2$  المحفز بواسطة أملاح حديدية.

في هذا العمل ازالة ازرق أسود النفтол والذي هو عبارة عن ملون عضوي حمضي باستعمال طريقة مفاعل الفنتن تمت دراستها كما تمت ايضا دراسة مدى تأثير المعايير المخبرية كتركيز بيروكسيد الهيدروجين وتركيز الحديد تركيز الملون حموضة الوسط. في الظروف المثالية تمت ازالة أكثر من 98 بالمئة من الملون. كما تمت أيضا دراسة تأثير تواجد الأملاح والمعادن في الوسط كما تمت تجربة النتائج المتحصل عليها على عينات حقيقية.

وقد أستخدم مخطط بلكايت-بيرمان لتحديد أهم العوامل المؤثرة على أداء عملية التخلص من ازرق أسود النفтол. وقد استنتجت آثار هذه العوامل من نتائج تجريبية. وقد تم تحسين هذه النتائج باستخدام طرق بديلة مثل التراكب وسطح الاستجابة لتحقيق أفضل أداء للتخلص من NBB من خلال طريقة الفنتن.

وقد جرى استعراض ازالة ال NBB من خلال عمليات أكسدة متقدمة أخرى مثل الإلكتروليت والفنتن والموجات الصوتية وال فوق بنفسجية ومدى تأثير المعايير المخبرية. يؤدي اقتران مختلف الطرق إلى إزالة الملون تماما في أقل من 10 دقائق. كما جرى النظر في أثر إضافة المثبطات والبيرسولفات إلى العملية

**كلمات مفتاحية** ملون حمضي عضوي, الفنتن, الإلكتروليت, الموجات الصوتية والفوق بنفسجية, البيرسولفات, جذور الهيدروكسيل.

## Résumé

L'industrie du textile consomme 80 % de tous les colorants synthétiques appliqués pour teindre 40 millions de tonnes annuellement. Après la consommation, 15 % des colorants synthétiques sont perdus pendant la fabrication et les transformations. En raison de leur structure complexe et leur origine synthétique, les effluents chargés en colorants sont difficiles à décolorer et donc il devient nécessaire de trouver des méthodes alternatives pour traiter les polluants récalcitrants aux traitements classiques.

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit des technologies basées sur la production des radicaux réactifs oxydants ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) possédant un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ ). Parmi les POA, le procédé Fenton, où les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par des sels ferreux ou ferriques.

Dans ce travail, la dégradation du Naphtol Blue Black (NBB), qui est un colorant azoïque, par le procédé Fenton a été étudiée, où l'effet des paramètres opératoires tels que les concentrations du peroxyde d'hydrogène et du fer, du colorant, le pH ont été examinés. Dans les meilleures conditions opératoires une excellente dégradation du colorant NBN avec une efficacité de 98 % est obtenue. L'étude de l'influence des sels et des métaux ainsi que l'application sur des matrices réelles a été évoquée dans ce travail.

Un schéma de Plackett-Burman a été utilisé pour identifier les facteurs les plus influents sur les performances d'élimination du NBB par le procédé Fenton. Les effets de ces facteurs ont été déduits à partir des résultats expérimentaux. Ces résultats ont été optimisés à l'aide d'autres conceptions telle que composite centrée et les plans de surface de réponse, afin d'obtenir les meilleures performances de l'élimination du NBB par le procédé Fenton.

La dégradation du NBB par d'autres procédés d'oxydation avancée tels que la sonochimie, les UV, l'électrofenton et l'influence des paramètres opératoires a été étudiée. Le couplage de différents procédés conduit à une élimination totale du colorant en moins de 10 minutes. L'effet d'addition des inhibiteurs et des persulfates au procédé a été également étudié.

**Mots clés** : colorant azoïque, fenton, électrofenton, sonolyse, UV, persulfates, radicaux hydroxyles

## **Abstract**

The textile industry consumes 80 % of all synthetic dyes applied to dye up to 40 million tons annually. After consumption, 15 % of synthetic dyes are lost during manufacturing and processing. Due to their complex structure and synthetic origin, dye-loaded effluents are difficult to discolor and therefore it becomes necessary to find alternative methods to treat recalcitrant pollutants with conventional treatments.

Advanced oxidation processes (AOPs) are in full swing. These are technologies based on the production of reactive oxidant radicals ( $\text{OH}^\bullet$ ) with an oxidizing power greater than conventional oxidants ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  or  $\text{O}_3$ ). Among the AOPs, the Fenton process, where hydroxyl radicals are produced from the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by ferrous or ferric salts.

In this work, the degradation of Naphtol Blue Black (NBB), which is an azoic dye, by the Fenton process was studied, where the effect of operative parameters such as concentrations of hydrogen peroxide and iron, dye, pH were examined. In the best operating conditions, an excellent degradation of the NBN dye with an efficiency of 98 % is achieved. The study of the influence of salts and metals as well as the application on real matrices was discussed in this paper.

A PlackettBurman scheme was used to identify the most influential factors on NBB removal performance by the fenton process. The effects of these factors were derived from experimental results. These results were optimized using other designs such as centered composite and response surface to achieve the best performance of NBB removal by the fenton process

The degradation of NBB by other advanced oxidation processes such as sonochemistry, UV, electrofenton and the influence of operating parameters was studied. The coupling of different processes leads to a total elimination of the dye in less than 10 minutes. The effect of addition of inhibitors and persulfates to the process was also studied.

**Keywords:** azoic dye, fenton, electrofenton, sonolysis, UV, persulfates, hydroxyl radicals.

## **Remerciements**

Je remercie tout d'abord Allah  
Qui m'a donné la volonté pour avoir réalisé ce travail.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de thèse, **Pr Samar Med EL Hadi** Professeur au département de génie des procédés à l'université Badji Mokhtar Annaba qui m'a fait confiance sur ce travail et cela s'est clairement manifesté par l'autonomie qui m'a été accordée, pour sa promptitude qu'il a eu lorsque je sollicitais son conseil et aide. Il a contribué de manière conséquente à mon évolution professionnelle pendant ces années de thèse. Ce cadre de travail a nourri ma productivité ainsi que ma créativité. Je tenais vivement à reconnaître ses précieux conseils et recommandations qui ont largement conduit à ce succès dont je vous ai largement redevable.

Je veux adresser également mes remerciements les plus respectueux à **Monsieur Hamdaoui Oualid, Professeur** au département de génie des procédés à l'université Badji Mokhtar Annaba, pour les précieux conseils. Merci pour les idées innovantes que vous m'avez apporté et qui ont donnés plus de valeur à ce travail. Merci pour tous les moyens que vous avez mis à ma disposition pour réaliser ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Ismail Fadel Professeur** au département de génie des procédés de l'université d'Annaba tout d'abord pour l'intérêt qu'il a suscité pour le présent travail, ses conseils avisés et son écoute constante et pour ces qualités humaines.

Je tiens à adresser mes remerciements sincères aux **membres du jury**, Je vous suis reconnaissant de m'avoir offert généreusement votre temps en acceptant *de juger ce travail*. Veuillez trouver ici l'expression de toute ma gratitude et de mes respectueuses considérations.

Mes remerciements les plus sincères vont à tous les professeurs, instituteurs et chercheurs, qui d'une certaine façon ont contribué à cette réussite.

Enfin, une grande part de mes remerciements va tout particulièrement à mes parents, mon frère Toufik et ma sœur Soumaya, ma femme et sa famille qui m'ont supporté lors de mon parcours en me donnant un environnement idéal qui m'a permis d'aborder mon travail scientifique avec plus de sérénité. Leur soutien moral et matériel m'ont été indispensable tout au long de mes années de recherche. J'espère que ce travail est un témoignage, une reconnaissance et une estime à leurs égards.

## **Dédicaces**

*Je dédie ce travail à*

*A mes chers parents, ma mère et mon père*

*Pour leurs patience, leurs amours, leurs soutient et leurs encouragement*

*A mes frères*

*A ma femme et sa famille*

*A mes amis et camarades*

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du  
secondaire ou de L'enseignement supérieur.*

## TABLE DES MATIERES

<b>TABLE DE MATIERES</b>	<b>VII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>XII</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>XIII</b>

Introduction générale	1
-----------------------	---

### Chapitre I

#### Recherche bibliographique

I.1.	La pollution	4
I.2.	Les colorants	7
	I.2.1. Historiques	7
	I.2.2. Définition	8
	I.2.3. Classification des colorants textiles	9
	I.2.3.1. Classification chimique	9
	I.2.3.1.1. Les colorants azoïques	9
	I.2.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques	9
	I.2.3.1.3. Les colorants indigoïdes	10
	I.2.3.1.4. Les colorants xanthène	10
	I.2.3.1.5. Les phtalocyanines	10
	I.2.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés	11
	I.2.3.1.7. Les colorants triphénylméthanés	11
	I.2.3.2. La classification tinctoriale	12
	I.2.4. Les colorants et leurs impacts environnementaux	12
	I.2.4.1. Bioaccumulation	13
	I.2.4.2. Toxicité des colorants	13
	I.2.4.3. Législation Sur L'environnement	14
	I.2.4.4. Traitements des rejets textiles	14
I.3.	Les procédés d'oxydation avancés (POA)	15
	I.3.1. Définition	15
	I.3.2. Radicaux hydroxyles	16
	I.3.2.1. Procédés générant les radicaux	16
	I.3.3.2. Réactivité des radicaux hydroxyles	17
	I.3.3.3. Mécanisme réactionnel	18

I.4.	Procédé fenton	20
	I.4.1. Mécanisme de décomposition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> en solution aqueuse	20
	I.4.2. La réaction de Fenton en présence de substances organiques et inorganiques	22
I.5.	le procédé Electrofenton	25
I.6.	le procédé Ultrasonore	28
	I.6.1. Définition et propriétés	29
	I.6.2. Classification des ultrasons	29
	I.6.3. Génération des ondes ultrasonores	30
	I.6.4. Cavitation ultrasonore	30
I.7.	procédé PHOTOLYSE PAR UV	34
I.8.	Plans d'expériences	38
	I.8.1. Historique	38
	I.8.2. Définition	38
	I.8.3. Présentation des plans d'expériences	39
	I.8.4. Terminologie	39
	I.8.4.1. Facteurs	39
	I.8.4.2. Domaine d'étude	39
	I.8.4.3. Plan d'expérimentation	40
	I.8.4.4. Matrice d'expériences	40
	I.8.4.5. Effet d'un facteur	40
	I.8.4.6. Notion d'interaction	40
	I.8.4.7. Réponse	41
	I.8.5. Les plans composites centrés	41
	I.8.6. Optimisation	41
	I.8.7. Notion de surface de réponse	42
	Références bibliographiques	

## *Chapitre II*

### *Procédés expérimentaux et techniques analytiques*

introduction	54
II.1. Matériels et réactifs	56

II.1.1. Réactifs	56
II.1.2. Le colorant Naphtol bleu black	56
II.2. Méthodes analytiques	57
II.2.1. Dosage du colorant	57
II.2.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène	57
II.2.3. Mesure de la DCO	58
II.3. Dispositif expérimental	60
II.3.1. Procédé de fenton	60
II.3.2. Procédure expérimentale	60
II.4. Procédé électrofenton	61
II.5. Procédé persulfates	62
II.6. Procédé U-V photolyse	62
II.7. Procédé ultrasons	63
II.8. Combinaisons entre les différents procédés	64
II.9. Méthode de criblage ou Screening	64
II.9.1. Tracé des effets moyens	65
II.9.2. Tracé des interactions	66
II.9.3. Diagramme de Pareto	66
II.9.4. Graphe d'adéquation du modèle	66
II.9.5. Diagramme des coefficients	67
Références bibliographiques	68

### ***Chapitre III***

#### ***Dégradation du NBB par procédé fenton et optimisation***

introduction	70
III.1. Procédé Fenton	72
III.1.1. Influence de la nature de l'acide utilisé	72
III.1.2. Influence du pH initial de la solution	73
III.1.3 Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène	75
III.1.4. Influence de la concentration du fer	76
III.1.5. Influence de la température	78
III.1.6. Influence de la vitesse d'agitation	79
III.1.7. Influence de la concentration du colorant	80
III.1.8. Influence des matrices réelles	81

III.1.9. Influence de l'ajout des sels	84
III.1.10. Influence de l'ajout des métaux	86
III.2. Demande chimique en oxygène (DCO)	87
III.3. Plan de Plackett-Burman	88
III.3.1. Matrice d'expérience	89
III.3.2. Diagramme de Pareto	89
III.3.3. Les effets principaux	91
III.3.4. Analyse de la variance	92
III.4. Composite centrée	93
III.4.1. Analyse de la variance	95
III.5. Surface de réponse	97
III.6. L'optimisation	105
Conclusion	106
Références bibliographiques	108

## **Chapitre IV**

### ***Dégradation du NBB par d'autres POAs***

introduction	113
IV.1. Procédé Electrofenton	114
IV.1.1. Effet de L'intensité du courant	114
IV.1.2. Effet de la valeur du pH	116
IV.1.3. Effet de la nature et la concentration de l'électrolyte	118
IV.1.4. Effet de la concentration du fer	121
IV.1.5. Effet de la température	123
IV.1.6. Effet de la concentration du NBB	124
IV.1.7. Effet des matrices	126
IV.1.8. Génération du peroxyde d'hydrogène	127
IV.2. Elimination du NBB par irradiation Ultra violette	130
IV.3. Elimination du NBB par l'irradiation ultrasonore	132
IV.4. Influence des inhibiteurs sur les POA utilisées	135
IV.5. Influence de l'ajout des ions persulfates sur l'élimination du NBB	139
IV.5.1. Procédé Electrofenton en présence des persulfates	139
IV.5.2. Procédé UV en présence des persulfates	140
IV.5.3. Procédé Sono en présence des persulfates	141

IV.6.	Combinaison des différents POA	142
IV.6.1.	Procédé UV combiné avec le procédé électro fenton	142
IV.6.2.	Combinaison du procédé Sono avec le procédé UV	143
IV.6.3.	Combinaison du procédé Sono avec le procédé électro fenton	145
IV.6.4.	Combinaison du procédé Sono avec le procédé UV et l'électro fenton en présences des persulfates	147
	conclusion	148
	Références bibliographiques	149
	<b>Conclusion générale</b>	155

## Liste des tableaux

### *Chapitre I*

#### *Recherche bibliographique*

<b>Tableau (I-1) :</b>	Classification des polluants suivant leur taille	4
<b>Tableau (I-2)</b>	Classification des composés de l'effluent suivant leur nature chimique	5
<b>Tableau (I-3)</b>	Longueur d'onde absorbée et couleur du colorant observée	8
<b>Tableau (I-4)</b>	précise les limites réglementaires de ces rejets	14
<b>Tableau (I-5)</b>	classification des principaux procédés de production des radicaux	17
<b>Tableau (I-6)</b>	Potentiel standard d'oxydo-réduction ( $E^\circ$ ) d'agents oxydants en milieu acide ( $T=25^\circ\text{C}$ )	18
<b>Tableau (I-7)</b>	Comparaison des constantes de vitesse pour l'ozone et les radicaux hydroxyyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques	19

### *Chapitre II*

#### *Procédés expérimentaux et techniques analytiques*

<b>Tableau (II-1)</b>	: produits chimiques utilisés	57
-----------------------	-------------------------------	----

### *Chapitre III*

#### *Dégradation du NBB par procédé fenton et optimisation*

<b>Tableau (III-1)</b>	les variables et les intervalles choisis pour tous les facteurs	88
<b>Tableau (III-2)</b>	matrice d'expériences et résultats pour les plans PLACKETT-BURMAN	90
<b>Tableau (III-3)</b>	valeurs de l'analyse de la variance	92
<b>Tableau (III-4)</b>	matrice d'expériences pour la méthode composite centrée	94
<b>Tableau (III-5)</b>	analyse de la variance pour la centrale composite	95

## Liste des figures

### *Chapitre I*

#### *Recherche Bibliographique*

<b>Figure (I-1)</b>	Colorant naturel	7
<b>Figure (I-2)</b>	Colorant azoïque	9
<b>Figure (I-3)</b>	Colorant anthraquinoniques	9
<b>Figure (I-4)</b>	Colorant indigoïde	10
<b>Figure (I-5)</b>	Colorant xanthène	10
<b>Figure (I-6)</b>	Colorant phthalocyanine	10
<b>Figure (I-7)</b>	Colorant nitrés et nitrosé	11
<b>Figure (I-8):</b>	C.i. basic green 4	11
<b>Figure (I-9)</b>	Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO	16
<b>Figure (I-10)</b>	Classification des ultrasons	30
<b>Figure (I-11)</b>	Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles	31
<b>Figure (I-12)</b>	Système de boîte noire	39
<b>Figure (I-13)</b>	Illustration de l'effet global et de l'effet moyen	40
<b>Figure (I-14)</b>	Courbes d'interactions	41
<b>Figure (I-15) :</b>	plan composite centré	42
<b>Figure (I-16) :</b>	plan de surface de réponse	42

### *Chapitre II*

#### *Procédés expérimentaux et techniques analytiques*

<b>Figure (II-1)</b>	Structure du naphthol Blue black	58
<b>Figure (II-2)</b>	Spectre UV-visible du NBB	58
<b>Figure (II-3)</b>	Courbe d'étalonnage du NBB	59
<b>Figure (II-4)</b>	Dispositif expérimental du procédé fenton	60
<b>Figure (II-5)</b>	Dispositif expérimental du procédé électrofenton	61
<b>Figure (II-6)</b>	Dispositif expérimental du procédé persulfate	62
<b>Figure (II-7)</b>	Dispositif expérimental du procédé UV	63

<b>Figure (II-8)</b>	Dispositif expérimental du procédé ultrasons	63
----------------------	--	----

### *Chapitre III*

#### *Dégradation du NBB par procédé fenton et optimisation*

<b>Figure (III-1)</b>	Effet de la nature de l'acide utilisé pour ajusté le pH sur la cinétique de la dégradation du NBB	72
<b>Figure (III-2)</b>	Effet de la valeur du pH sur la cinétique de la dégradation du NBB	74
<b>Figure (III-3)</b>	Effet de la concentration du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la cinétique de la dégradation du NBB	76
<b>Figure (III-4)</b>	Effet de la concentration des ions ferreux sur la cinétique de la dégradation du NBB	77
<b>Figure (III-5)</b>	Effet de la température sur la cinétique de la dégradation du NBB	78
<b>Figure (III-6)</b>	Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de la dégradation du NBB	79
<b>Figure (III-7)</b>	Effet de la concentration initiale du polluant sur la cinétique de la dégradation du NBB	81
<b>Figure (III-8)</b>	Effet de la dégradation du NBB dans les matrices réelles	83
<b>Figure (III-9)</b>	Effet de l'ajout des sels sur la cinétique de la dégradation du NBB	84
<b>Figure (III-10)</b>	Effet de l'ajout des métaux sur la cinétique de la dégradation du NBB	87
<b>Figure (III-11)</b>	Evolution de la DCO et de la dégradation du NBB	88
<b>Figure (III-12)</b>	Diagramme de Pareto	91
<b>Figure (III-13)</b>	Diagramme des effets principaux	92
<b>Figure (III-14)</b>	Diagrammes des effets principaux	96
<b>Figure (III-15)</b>	Diagrammes des effets d'interactions	96
<b>Figure (III-16)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du pH et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur le rendement au niveau +1	98
<b>Figure (III-17)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du pH et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur le rendement au niveau 0	98
<b>Figure (III-18)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du pH et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur le rendement au niveau -1	98
<b>Figure (III-19)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du fer et NBB sur le rendement au niveau +1	99
<b>Figure (III-20)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du fer et NBB sur le rendement au niveau 0	99

<b>Figure (III-21)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du fer et NBB sur le rendement au niveau -1	99
<b>Figure (III-22)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du pH et NBB sur le rendement au niveau +1	100
<b>Figure (III-23)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du pH et NBB sur le rendement au niveau 0	100
<b>Figure (III-24)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du pH et NBB sur le rendement au niveau -1	100
<b>Figure (III-25)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et fer sur le rendement au niveau +1	101
<b>Figure (III-26)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et fer sur le rendement au niveau 0	101
<b>Figure (III-27)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et fer sur le rendement au niveau -1	101
<b>Figure (III-28)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et NBB sur le rendement au niveau +1	102
<b>Figure (III-29)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et NBB sur le rendement au niveau 0	102
<b>Figure (III-30)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et NBB sur le rendement au niveau -1	102
<b>Figure (III-31)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du pH et fer sur le rendement au niveau +1	103
<b>Figure (III-32)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du pH et fer sur le rendement au niveau 0	103
<b>Figure (III-33)</b>	Contour et surface de réponse de l'influence du pH et fer sur le rendement au niveau -1	103
<b>Figure (III-34)</b>	Diagramme d'optimisation	105

#### *Chapitre IV*

##### *Dégradation du NBB par d'autres POAs*

<b>Figure (VI-1)</b>	Effet de l'intensité du courant sur l'efficacité de la dégradation du NBB	114
<b>Figure (VI-2)</b>	Effet du pH sur l'efficacité de la dégradation du NBB	116

<b>Figure (VI-3)</b>	Effet de la nature de l'électrolyte sur l'efficacité de la dégradation du NBB	118
<b>Figure (VI-4)</b>	Effet de la concentration de l'électrolyte sur l'efficacité de la dégradation du NBB	120
<b>Figure (VI-5)</b>	Effet de la concentration du fer sur l'efficacité de la dégradation du NBB	122
<b>Figure (VI-6)</b>	Effet de la température sur l'efficacité de la dégradation du NBB	123
<b>Figure (VI-7)</b>	Effet de la concentration du colorant sur l'efficacité de la dégradation du NBB	125
<b>Figure (VI-8)</b>	Application du procédé Electrofenton sur des matrices réelles	127
<b>Figure (VI-9)</b>	Dosage du peroxyde d'hydrogène	129
<b>Figure (VI-10)</b>	Dégradation du NBB par le procédé photo Fenton	130
<b>Figure (VI-11)</b>	Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du NBB	134
<b>Figure (VI-12-a)</b>	Effet de l'ajout du 2-propanol pour le procédé Electrofenton	135
<b>Figure (VI-12-b)</b>	Effet de l'ajout du 2-propanol pour le procédé persulfates	135
<b>Figure (VI-12-c)</b>	Effet de l'ajout du 2-propanol pour le procédé UV + persulfates	136
<b>Figure (VI-13-a)</b>	Effet de l'ajout du ter-butanol pour le procédé Electrofenton	136
<b>Figure (VI-13-b)</b>	Effet de l'ajout du ter-butanol pour le procédé persulfates	136
<b>Figure (VI-13-c)</b>	Effet de l'ajout du ter-butanol pour le procédé UV + persulfates	137
<b>Figure (VI-14-a)</b>	Effet de l'ajout des phénols pour le procédé Electrofenton	137
<b>Figure (VI-14-b)</b>	Effet de l'ajout des phénols pour le procédé persulfates	137
<b>Figure (VI-14-c)</b>	Effet de l'ajout des phénols pour le procédé UV + persulfates	138
<b>Figure (VI-15)</b>	Dégradation du NBB par électro-Fenton sans et avec persulfates	139
<b>Figure (VI-16)</b>	Dégradation du NBB par UV sans et avec persulfates	140
<b>Figure (VI-17)</b>	Dégradation du NBB par US sans et avec persulfates	141
<b>Figure (VI-18)</b>	Dégradation du NBB par UV+ électro fenton sans et avec persulfates	142
<b>Figure (VI-19)</b>	Dégradation du NBB par UV+ Us avec persulfates	144
<b>Figure (VI-20)</b>	Dégradation du NBB par US + électro Fenton en présence des persulfates	145
<b>Figure (VI-21)</b>	Dégradation du NBB par UV + US + électro Fenton avec persulfates	147

## *Introduction générale*

## **Introduction Générale**

Actuellement, dans les processus de production industrielle, le développement durable est un enjeu majeur. Dans l'industrie textile, la gestion de l'eau est particulièrement importante. La quantité des eaux usées textile produite peuvent atteindre plus de 300 L par kg de produit. Les eaux usées polluées par les composés de colorants sont récemment devenues une préoccupation majeure car les colorants ne sont pas facilement dégradables et ne sont pas éliminés par les stations d'épuration classiques en raison de leur grande stabilité biochimique, de leur poids moléculaire relativement élevé et de la présence de cycles aromatiques.

En outre, le rejet direct de ces effluents peut provoquer la formation d'amines aromatiques toxiques dans des conditions anaérobies dans les eaux, et contaminent le sol et les eaux souterraines. Une estimation d'environ 15 % de la production mondiale totale de colorants est perdue en flux d'eaux usées pendant les opérations de teinture et de finissage.

Les eaux usées contenant colorants et autres composés organiques complexes, générés par de nombreuses industries comme la peinture, le cuir, le papier, l'alimentation, le plastique sont de nature cancérigène et mutagène. En plus de ces effets néfastes, ces composés perturbent la pénétration de la lumière du soleil dans l'eau et l'activité photosynthétique et donc peut dévaster l'eau de l'écosystème.

Ainsi, le traitement efficace et efficient des eaux usées est une grande préoccupation qui englobe la dégradation ainsi que la minéralisation de ces composés organiques complexes. L'une des voies les plus prometteuses pour la dégradation de ces polluants est la conversion à leur état d'oxydation le plus stable, c'est-à-dire le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et les anions inorganiques oxydés si les molécules en cible contiennent des hétéroatomes. Récemment, plusieurs procédés d'oxydation avancée ont été développés et appliqués spécifiquement au traitement des eaux usées.

Dans ce contexte, les processus d'oxydation avancée (POA) sont apparus comme une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées. Les POA se réfèrent généralement à un groupe de processus qui impliquent la génération de radicaux hydroxyles, qui sont la deuxième espèce oxydante la plus réactive qui peut dégrader une série de composés organiques de manière non sélective avec un haut degré d'efficacité. Ils comprennent O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydants avec l'aide de la lumière, de catalyseurs (fer, TiO<sub>2</sub>,

ZnO etc). De nombreuses technologies combinées ont vu le jour dans cette série par exemple, - Fenton, photo-Fenton, peroxydation, la peroxydation assistée par la lumière.

Parmi les nombreux procédés d'oxydations avancés, Fenton et Photo-Fenton se sont avérés être les plus puissants, efficaces, énergétiquement efficaces, rentables et la méthode la moins fastidieuse pour le traitement des récalcitrants lorsqu'ils sont utilisés exclusivement ou associés à des méthodes conventionnelles. Parmi les POA, les procédés d'oxydation électrochimique avancée (POAE), ont été considérés comme des traitements fiables capables d'éliminer les contaminants même à de faibles concentrations. Ces procédés sont capables de générer des agents oxydants puissants. Les avantages distincts de l'EF sont l'électro-génération in situ de  $H_2O_2$  à partir de la réaction de réduction de l'oxygène et la régénération de  $Fe^{2+}$  sur la cathode.

D'autre part, le persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) a été étudié comme un oxydant chimique potentiellement réalisable pour les polluants organiques. Cet oxydant puissant et non sélectif est relativement stable à température ambiante et peut être activé par l'irradiation UV, la chaleur ou les ions de métaux de transition pour former des radicaux sulfate encore plus puissants. Dans ce système, des radicaux hydroxyles peuvent également être générés pour participer au processus de dégradation.

La sonolyse est un processus d'oxydation avancé qui est utilisé pour dégrader les matières organiques dans les solutions. L'irradiation ultrasonique en milieu liquide entraîne la formation de bulles de cavitation, développement, et l'effondrement. Au cours de l'effondrement des bulles, les agents oxydants tels que  $H^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $O^\bullet$ , et  $H_2O_2$  sont produits. Le mécanisme de décomposition par irradiation ultrasonique dépend de leur composition chimique la structure : volatilité, solubilité, etc.

Ce travail est présenté en quatre chapitres, en plus d'une introduction situant le sujet et justifiant son choix, et une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la pollution en général et notamment la pollution par les colorants des rejets textiles, la définition des colorants, leurs classifications et bioaccumulation, et leurs impacts sur l'environnement et l'homme ainsi que les procédés utilisés comme remède face à cette problématique.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes expérimentales et les principales techniques de traitement et de caractérisation utilisées dans ce travail pour atteindre nos objectifs et les différents procédés d'oxydation avancés utilisés pour la dégradation du NBB.

Le troisième et le quatrième chapitre sont dédiés à l'étude de la dégradation du NBB par plusieurs procédés d'oxydation avancés, en premier temps on commencera par le procédé fenton classique, l'étude de l'impact des paramètres opératoires tel que le pH, la température, les concentrations initiales du fer, peroxyde d'hydrogène, du colorant. Application sur les matrices réelles et on terminera par une modélisation de ce procédé on utilisant le logiciel Minitab 16. En deuxième temps on va étudier la dégradation du NBB par d'autres procédés innovant on utilisant le procédé Electrofenton, le procédé ultraviolet, le procédé ultrasonore et l'influence des paramètres opératoires sur chacun d'entre eux, ainsi que l'effet d'ajout des persulfates et des inhibiteurs, nous terminerons ce chapitre par le couplage de différents procédés afin d'obtenir le meilleur rendement.

A la fin de ce travail on terminera par une conclusion générale et les perspectives relatives à la poursuite de ce travail.

# *Chapitre I*

## I.1. La pollution

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. La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances étrangères conduisant à son altération. Les effets néfastes peuvent avoir lieu à tous les niveaux (sanitaires, écologiques et économiques) [1].

La classification la plus immédiate de ces composés est de les répertorier en fonction de leur taille

**Tableau (I-1) :** Classification des polluants suivant leurs tailles [2]

Classification	Diamètre de la particule (µm)	Caractéristique	Exemple de composé
Soluble	<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'œil nu, Contribue à la turbidité de l'eau.	Fibres, cellulosiques, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macro protéinés...
Particule	>100	Composés grossiers.	

Les métaux lourds, métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup> (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 [6]. Une autre classification très importante est fondée sur la capacité des polluants à être dégradés. On distingue deux classes principales : Matières organiques et Matières inorganiques ou minérales.

**Tableau (I-2) :** Classification des composés de l'effluent suivant leurs natures chimiques. [3]

<b>Classification</b>	<b>Caractérisation</b>	<b>Exemple de composé</b>
Matière organique	Possède au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène.	Hydrates de carbone, protéines, matière grasses, huiles, pesticides, phénols, azote organique...
Matière inorganique ou minérale	Ne contient pas de carbone	Métaux lourds, azote ammoniacal, nitrates et nitrites, phosphates, sulfates, chlorures,...

La pollution chimique peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (aménagement, industrie, agriculture).

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 [4]. L'oxygène n'est alors plus en quantité suffisante pour les organismes supérieurs.

Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les pesticides toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'Homme. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs groupes de pesticides qui sont caractérisés par des persistances différentes. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés (ex. le DDT, 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)-éthane) qui s'accumulent dans les tissus graisseux [5].

De nombreuses études épidémiologiques apportées par les associations ont montré que l'exposition à la pollution atmosphérique par les particules affecte le système vasculaire. L'exposition aux particules et l'augmentation de la mortalité et de la morbidité cardiovasculaires et cérébrovasculaires [9], peut entraîner une altération des fonctions métaboliques pouvant nuire au développement du fœtus. Par exemple, le cerveau embryonnaire a une grande plasticité et son développement dépend de divers facteurs environnementaux et peut en être influencé [10].

Le Blacksmith Institute et Green Cross Switzerland ont signalé que la pollution industrielle toxique menaçait la santé de près de 125 millions de personnes vivant dans 49 pays à revenu faible ou intermédiaire [14].

Une étude mondiale de 2010 sur la charge de morbidité révèle que la pollution de l'air est le 4ème facteur de risque pour la santé du peuple chinois. La pollution atmosphérique est associée à des taux de mortalité élevés, ce qui provoque entre 350 000 et 500 000 décès prématurés chaque année en Chine [11].

La pollution de l'eau peut être classée en pollution des flux et pollution des stocks. La principale différence entre la pollution des flux et la pollution des stocks est la persistance des dommages environnementaux. La pollution des flux est causée par les flux de polluants. Ses dégâts cesseront immédiatement une fois que le flux de polluants est parti. La pollution des stocks est causée par les stocks de polluants. Ses dégâts se maintiendront jusqu'à ce que tout le polluant se décompose complètement [4].

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries (comme *Salmonella*), les virus (hépatite A) et les protozoaires (*Toxoplasma*, *Cryptosporidium*) [12].

La pollution microbiologique 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. Des épidémies peuvent émerger et limiter les usages que l'on peut faire de l'eau. Par exemple, à Milwaukee, en 1993, plus de 400 000 personnes ont souffert de symptômes gastro-intestinaux après avoir été en contact avec de l'eau potable contaminée par le protozoaire *Cryptosporidium* [13]. La virulence de l'épidémie a montré que la désinfection traditionnelle, notamment par voie de chloration, élimine la plupart des bactéries pathogènes, mais est parfois sans effet sur d'autres agents microbiologiques résistants.

L'évolution des connaissances toxicologiques et l'abaissement des seuils de détection des méthodes analytiques amènent de nouvelles questions quant à la présence de polluants, tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Cependant, ces substances n'étant souvent pas recherchées dans les analyses de routine, les connaissances relatives à leur présence dans l'eau, leur aptitude à persister dans l'environnement, à migrer dans les ressources en eau ou à traverser les filières de potabilisation restent limitées. Par ailleurs, les effets de ces substances et ceux de leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau, sont souvent mal connus. Les données épidémiologiques et toxicologiques les concernant restent souvent insuffisantes [7]. L'évaluation des risques liés à la présence de ces substances est donc l'une des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Consciente de cet état de fait, les instances européennes ont établi une liste prioritaire de molécules qui doivent faire l'objet d'évaluation [8].

## I.2. Les colorants

### I.2.1. Historiques

Dès le début de l'humanité, l'homme s'est emparé de la couleur sous sa forme matérielle pour peindre sur la paroi et donner naissance à l'art pariétal que nous connaissons aujourd'hui par la suite, les Égyptiens et les Grecs se servirent des pigments en tant que cosmétiques, pour se maquiller et comme éléments de séduction. La civilisation occidentale du Moyen Âge utilisa ce matériau comme un outil de base, lui attribuant un sens profane jusqu'à XIX<sup>ème</sup> siècle, les premiers colorants connus sont [15] :

- Les pigments minéraux (oxyde de fer pour les jaunes, oxydes de manganèse pour les bruns)
- Les colorants végétaux, extrait des plantes ou des arbres ou bien de lichens (la garance pour la coloration rouge, l'indigo pour la coloration bleue, la gaude pour le jaune)



Figure (1-1) : colorants naturels

Les colorants d'origine animale [16] extraits des insectes tels que le kermès et la cochenille de Mexique ainsi que le mollusque de la méditerranée.

Les colorants synthétiques dont le premier a été obtenu par William Henry Perkin en 1856 suite à ces recherches pour soigner la malaria qu'il l'appela le mauve [17]. Par la suite un autre chimiste anglais JOHAN GRIESS procéda à la synthèse des premiers colorants azotés en 1862. Ces expériences ont été couronnées en 1876 par l'obtention du premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène) par le chimiste H.CARO. Ces connaissances ont permis

au 20<sup>ème</sup> siècle le développement d'une grande industrie de la fabrication des colorants qui ont donné naissance à plus de 5000 colorants synthétiques [18].

### I.2.2. Définition

Les matières colorantes sont des composés qui absorbent l'énergie électromagnétique dans le spectre du visible (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 groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées [19].

Parmi les groupes chromophores important on trouve : -N=N-, -NO, N-OH, =C=O, -C=C-, -NO<sub>2</sub> ou NO-OH [20], ainsi Parmi les groupes auxochromes les plus importants sont : NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, -NHR, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -OH et -OCH<sub>3</sub> [19].

Le tableau suivant montre la relation entre la longueur d'onde absorbée et la couleur observée.

**Tableau (I-3)** Longueur d'onde absorbée et couleur du colorant observée [21].

Longueur d'onde (nm)	Couleur absorbée	Couleur observée
400–435	Violet	jaune vert
435–480	Bleu	Jaune
480–490	Vert-bleu	Orange
490–500	Bleu-vert	Rouge
500–560	Vert	Rose
560–580	Jaune-vert	Violet
580–595	Jaune	Bleu
595–605	Orange	Vert-bleu
605–700	Rouge	Bleu-vert

En réalité ce groupement d'atomes possède la capacité d'absorber l'énergie des photons dans une gamme du spectre visible tandis que les autres longueurs d'ondes sont réfléchies, ce qui donne la couleur absorbée, par exemple le chromophore carotène absorbe les longueurs d'ondes dans la gamme bleue du spectre visible et réfléchit les longueurs d'onde inférieures (rouge, orange) et donne au produit qui le contient une couleur rouge ou orange [22].

### I.2.3. Classification des colorants textiles

Les colorants sont des molécules organiques insaturées qui possèdent une affinité pour les fibres sur lesquels sont appliquées. Ces interactions peuvent être de nature physique ou chimique. Les matières colorantes peuvent être classées selon plusieurs voies, dont en application textiles deux sont utilisées : d'après leur structure chimique ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales) [23].

#### I.2.3.1 Classification chimique [18,20,24]

##### I.2.3.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

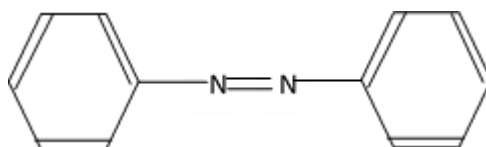


Figure (I-2) : colorant azoïque

##### I.2.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont 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 hydroxyyles ou amines.

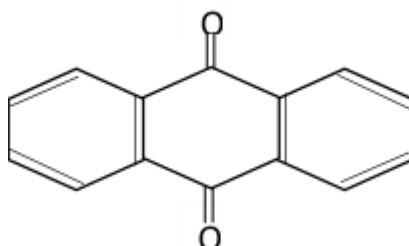


Figure (I-3) : colorant anthraquinoniques

### I.2.3.1.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

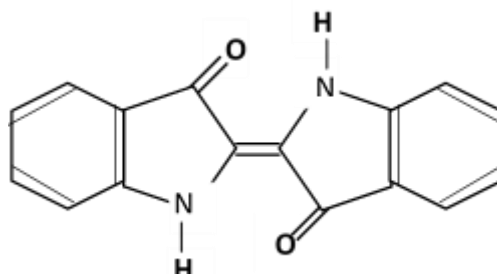


Figure (I-4) : colorant indigoïde

### I.2.3.1.4. Les colorants xanthène

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.

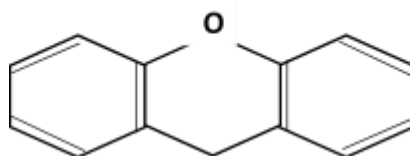


Figure (I-5) : colorant xanthène

### I.2.3.1.5. Les phtalocyanines

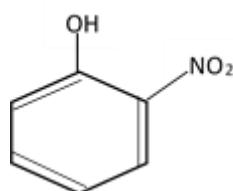


Figure (I-6) : colorant phtalocyanine

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

### I.2.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe 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 ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

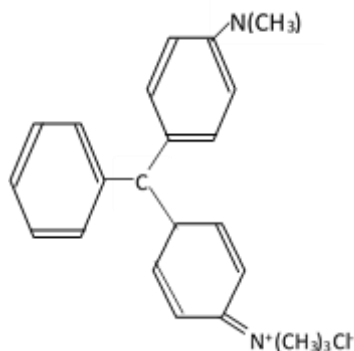


Figure (I-7) : colorant nitrés et nitrosé

### I.2.3.1.7. Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

*Exemple :*

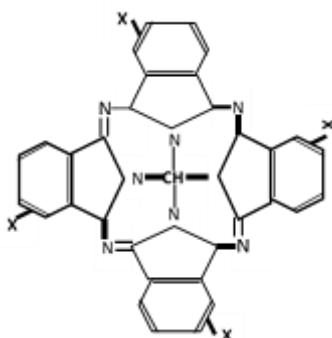


Figure (I-8): C.I. Basic Green 4

### **I.2.3.2. La classification tinctoriale**

Elle se révèle fort utile pour les coloristes dont le rôle est de teindre un textile particulier avec la plus grande efficacité. Au sein de chaque classe, les molécules de colorants démontrent une affinité accrue pour un type de fibres et des propriétés tinctoriales définies, celle-ci est de force variable selon le type de la liaison entre le colorant et le substrat (ionique, hydrogène, van der Waals ou covalente) [20].

Le Color Index a enregistré 15 classes de colorants selon le mode d'application [25].

Selon la classification tinctoriale, on distingue outre les colorants directs et dispersés : les colorants à mordant, acides, métallifères, cationiques, au soufre, de cuve, réactifs, plastosolubles et azoïques insolubles.

### **I.2.4. Les colorants et leurs impacts environnementaux**

Actuellement, les rejets de l'industrie textile sont chargés en colorants. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [26].

Les colorants azoïques sont les colorants synthétiques les plus courants, préférés pour le revêtement, la teinture du cuir, le papier impression et teinture des textiles en raison de leur large gamme de couleurs, meilleur profil de fermeté, application simple, synthèse peu coûteuse, facilité de modification structurale et capacité à se lier à la plupart des fibres synthétiques. Cependant, en raison des faibles propriétés d'épuisement, il reste 20 à 40% du colorant initial, non fixé et finit par aboutir dans l'effluent de colorant. Le rejet continu de colorants inutilisés dans les eaux introduit des composés chimiques dangereux et toxiques pour la vie aquatique, les humains et les animaux. Les décharges d'eaux usées colorées des industries (pharmaceutiques, textiles, agroalimentaire, etc.) dans les cours d'eau naturels à des effets environnementaux négatifs, tels que toxicité, turbidité, DBO, DCO, dommages esthétiques sur les sites et pénétration de la lumière réduite, entraînant des effets néfastes sur les phénomènes photosynthétiques. De plus, les colorants et leurs intermédiaires ne sont pas seulement récalcitrants, ils représentent une charge importante pour l'environnement, et sont également toxiques, mutagènes et cancérigènes [27].

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non

esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [28].

#### **I.2.4.1. Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que leurs concentrations initiales dans l'eau [29,30].

#### **I.2.4.2. Toxicité des colorants**

Les colorants azoïques, qui représentent 60 % à 70 % de tous les colorants commerciaux, peut provoquer une dermatite de contact allergique ainsi que la libération de substances cancérigènes et pathogène. Les ethoxylates de nonylphénol (NPE) utilisés comme agent de nettoyage, de teinture et de rinçage pour les textiles et un stabilisant pour les polymères, ont montré qu'ils causent une perturbation endocrinienne des poissons et éventuellement chez l'homme. Enfin, certaines substances organiques volatiles (COV) dont le trichloroéthane utilisé pour le récurage, les chlorobenzènes utilisés comme supports de teinture, le formaldéhyde utilisé comme agent de finition dans la résistance au froissement sans repassage et le tétrachloroéthylène utilisé dans le nettoyage à sec ont des effets toxiques directs sur les humains allant de la cancérogenèse à la neurotoxicité [31].

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [32].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1 % sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de  $DL_{50}$  en dessous du poids corporel de  $250 \text{ mg kg}^{-1}$ . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [33].

#### I.2.4.3. Législation Sur L'environnement

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique.

**Le tableau (I-4) limites réglementaires de rejets textiles [34]**

Paramètres	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites ancienne installation
Température (°C)	30	35
pH	6,5-8,5	6-9
DBO <sub>5</sub> (mg/L)		
DCO	150	200
Matière décantable	250	300
Matière dissoute	0.4	0.5
Matière non dissoute	30	40
Oxydabilité permanganate	100	120
	20	25

#### I.2.4.4. Traitements des rejets textiles

La dépollution des eaux usées et des rejets industriels est aujourd'hui une préoccupation majeure vis-à-vis des risques à présenter par la pollution sur l'homme et son environnement, pour cela plusieurs procédés sont employés dont les plus importants sont ; le traitement chimique, physique et biologique. Parachi kaushik a utilisé trois types de bactérie pour la dégradation de l'acide Blue sulfoné et acide Blue navy. Les résultats trouvés sont très encourageant [35]. D'autres chercheurs ont utilisé la biodégradation avec des enzymes à partir de champignons. Le rendement de ce procédé a atteint 97 %, cependant le cout des enzymes commerciales élevé rendait le processus non rentable [36].

D'autres travaux ont été utilisés dont les procédés d'oxydation avancés (POA) pour le traitement des rejets. La plupart combine deux ou trois réactifs afin de produire les radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques réputés difficilement oxydables par les traitements chimiques conventionnels [37].

D'autres chercheurs ont développé un procédé d'oxydation électrocatalytique assisté par ultrason [38]. Les résultats ont montré une grande efficacité pour la décoloration des rejets. D'autres procédés sont également envisagés tel que l'ozonisation [36].

L'adsorption est une méthode de traitement des rejets, des travaux ont été réalisés en utilisant la bentonite et le kaolin pour l'élimination de trois colorants (le jaune bezany, le rouge bezany et le vert nylomine). Les résultats ont révélé que la bentonite adsorbe mieux que le kaolin [26].

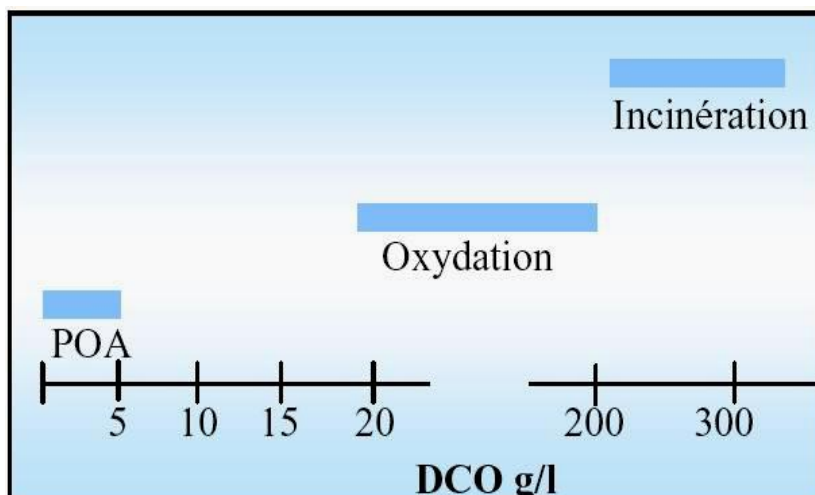
La mise au point de méthodes simples et efficaces d'élimination de colorants industriels a été réalisée en utilisant des matériaux naturels d'origine végétale tels que la sciure de bois. Deux types de colorants ont été étudiés : l'un cationique, le jaune basique XGL 250 % (JB), et l'autre anionique, l'orange de méthyle (OM). La modification chimique de la sciure de bois par le greffage de fonctions carboxyliques a été obtenue avec un excellent rendement. Ces supports ont été ensuite utilisés pour l'extraction de colorants en phase aqueuse. Les résultats ont montré des rendements d'extraction pouvant atteindre 100% pour le JB à pH basique. En revanche, l'OM est extraite uniquement à faible pH avec un rendement de 51%. Cependant, pour un mélange JB-OM (1-1), l'OM a été aussi retenue en milieu basique [39].

### **I.3. Les procédés d'oxydation avancés (POA)**

#### **I.3.1. Définition**

Les procédés d'oxydation avancés POA sont des méthodes qui reposent sur la formation d'entité chimique très réactives, il s'agit de la formation in situ des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels, tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques [40,41], les produits finaux sont des composés organiques simples, le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [44].

Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA : seuls des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à 5,0 g/L peuvent être traités par ces techniques, car de grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la figure 2 [40].



**Fig(I-9) :** Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO

### I.3.2. Radicaux hydroxyles

Un radical libre est une espèce chimique (atome ou molécule) contenant un électron non apparié. Ce déséquilibre n'est que transitoire et est comblé par l'acceptation d'un autre électron ou par le transfert de cet électron libre sur une autre molécule [42]. Le radical Hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) est un oxydant puissant et a tendance à réagir par addition à des doubles liaisons ou par extraction d'atomes d'hydrogène [43].

#### I.3.2.1. Procédé générant les radicaux

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur le tableau suivant [40].

**Tableau (I-5)** classification des principaux procédés de production des radicaux

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})$	UV Photo-fenton (photo catalyse homogène)
$\text{TiO}_2 / \text{UV}$	Photocatalyse hétérogène
$\text{O}_3 / \text{UV}$	Oxydation UV
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons)

### I.3.3.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

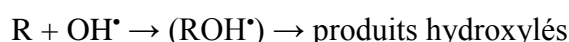
Le radical hydroxyle est l'espèce possédant le pouvoir oxydant le plus élevé ( $E^\circ = 2,7$  V/ESH) parmi ceux basés sur l'oxygène (Tableau 1.6), en milieu alcalin fort, les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène  $\text{O}^\bullet$  ( $\text{pK}_a = 11,9$ ) réagissant plus lentement par attaque nucléophile. Pour des pH acides (proche de 3) milieu utilisé dans cette étude, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile [45].

**Tableau (I-6)** Potentiel standard d'oxydo-réduction ( $E^\circ$ ) d'agents oxydants en milieu acide ( $T=25^\circ\text{C}$ )

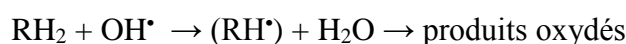
Réaction rédox	$E^\circ$ (V/ESH')
$\text{XeF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$2 \text{OF}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{HF}$	3,29
$\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,70
$\text{OH}^\bullet + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$	2,33
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$	1,77
$\text{HClO}_2 + 3 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [46]. Les équations (1-1) et (1.2) ont été proposées pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction [47].

- 1<sup>er</sup> cas : addition du radical  $\text{OH}^\bullet$  sur le composé organique R Équation 1-1



- 2<sup>ème</sup> cas : élimination d'un atome d'hydrogène Équation 1-2



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex.  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet$ , etc.) participant également à l'oxydation des

polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [48]. Il faut cependant noter que certains composés organiques possédant des groupements attracteurs d'électrons susceptibles d'appauvrir la densité électronique au point de valence libre, inhibent la propagation de la chaîne d'oxydation induite par les radicaux hydroxyles. Les composés qui satisfont à ce type d'inhibition sont principalement les alcools tertiaires et les esters. Une liste des principaux composés aliphatiques, capables ou non d'initier des réactions en chaîne, et définissent un autre groupe de composés réfractaires à l'oxydation par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  à température ambiante a été établie [49,37].

### I.3.3.3. Mécanisme réactionnel

Le radical  $\text{OH}^\bullet$  ayant un caractère électrophile marqué, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés ortho ou para hydroxylés. Cette différence de réactivité des noyaux aromatiques porteurs d'un groupement donneurs d'électrons (exemple :  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ , etc.) comme le phénol et l'aniline par rapport aux cycles porteurs d'un groupement attracteurs d'électrons (exemple :  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ , etc.) comme le nitrobenzène ou l'acide benzoïque [46].

En particulier, avec le phénol, qui a été le plus étudié, on observe la formation de pyrocathécol ou hydroquinone. Ces produits di-hydroxylés sont à leur tour attaqués par les radicaux libres pour former des composés plus hydroxylés. La réaction subséquente conduit à l'ouverture du cycle aromatique. L'ouverture du cycle aromatique conduit à la formation des principaux produits tels que : l'aldéhyde formique, l'acide maléique, l'acide cétomalonique, l'acide oxalique et l'acide formique [50].

Ces espèces radicalaires sont peu sélectives vis-à-vis de l'oxydation des polluants, comparativement à la réaction d'oxydation de certains oxydants (exemple :  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ils réagissent sur les composés organiques avec des constantes cinétiques de réaction pouvant atteindre  $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  [51]. Le Tableau 1.7 compare les constantes cinétiques de l'ozone et des radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques. Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules comme le benzène, le toluène, le chlorobenzène, le trichloréthylène et le butanol avec une vitesse de dégradation largement supérieure à celle de l'ozone ( $10^9$  fois plus élevée par rapport à l'ozone).

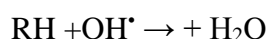
**Tableau (I-7)** Comparaison des constantes de vitesse pour l'ozone et les radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques [24, 37,52]

composé	Constantes cinétiques (M <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> )
Aniline	15 x 10 <sup>9</sup>
Phénols	14 x 10 <sup>9</sup>
Acide benzoïque	7,8 x 10 <sup>9</sup>
Benzène	7,8 x 10 <sup>9</sup>
Toluène	7,8 x 10 <sup>9</sup>
n-Butanol	4,6 x 10 <sup>9</sup>
Chlorobenzène	4,0 x 10 <sup>9</sup>
Trichloroéthylène	4,0 x 10 <sup>9</sup>
Nitrobenzène	3,9 x 10 <sup>9</sup>
Tétrachloroéthylène	1,7 x 10 <sup>9</sup>
Acide formique	1,3 x 10 <sup>9</sup>
t-Butanol	0,4 x 10 <sup>9</sup>
Acide acétique	2 x 10 <sup>7</sup>
Acide oxalique	1,4 x 10 <sup>6</sup>

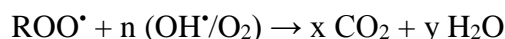
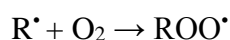
Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques par trois mécanismes différents [53,54]

➤ **Par abstraction d'un atome d'hydrogène :**

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H

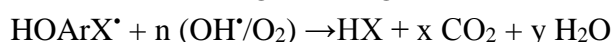
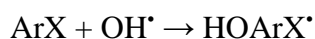


Le radical libre réagit par la suite avec l'oxygène moléculaire, initiant une chaîne de réaction conduisant à la minéralisation complète des polluants selon la réaction suivante :



➤ **Par addition électrophile sur la double liaison**

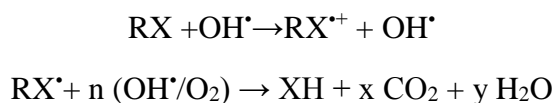
Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique



➤ **Par transfert d'électrons**

Ce mode d'action des OH<sup>•</sup> conduit à l'ionisation de la molécule. Contrairement aux composés inorganiques le transfert d'électron ne s'observe pas souvent avec les composés

organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.

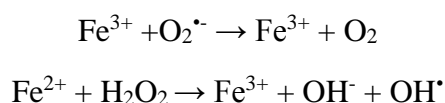


#### I.4. Procédé fenton

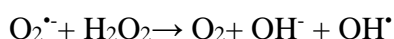
Le procédé fenton a été découvert par fenton en 1894, le réactif de fenton est un mélange de peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux pour l'oxydation des composés organiques selon la réaction [55].



En 1934 le professeur Fritz haber et Weiss (Fritz titulaire du prix de Nobel de chimie en 1918) ont trouver que le fer ferreux initiant, catalyse la décomposition du peroxyde entrainant la génération de radical hydroxyle qui est l'espèce oxydante. Cette dernière implique une séquence réactionnelle complexe dans une solution aqueuse [56,70]



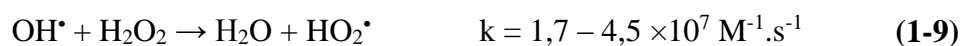
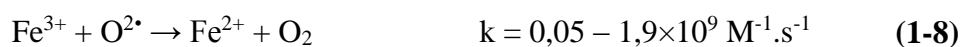
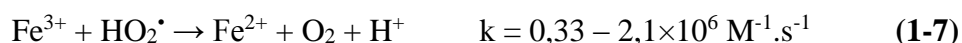
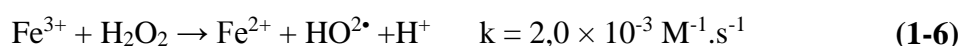
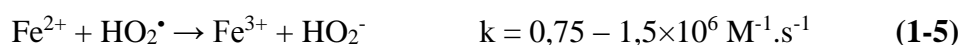
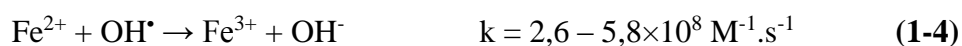
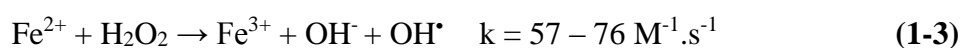
Réaction de fenton et gerber weiss



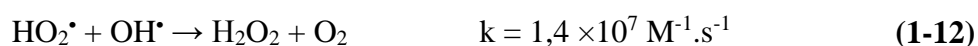
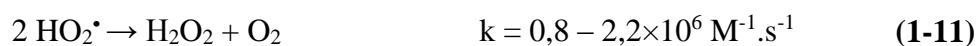
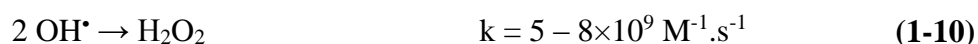
##### I.4.1. Mécanisme de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> en solution aqueuse

Deux mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature pour expliquer la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions ferreux et ferriques [57] : le premier repose sur une réaction radicalaire en chaîne (mécanisme de Haber-Weiss) et le deuxième sur un mécanisme ionique (mécanisme de Kremer-Stein). Le mécanisme radicalaire a été largement accepté pour les réactions en milieu acide [58]. Il est important de mentionner que la discussion est toujours ouverte, et plusieurs auteurs ont aussi rapporté la formation d'ions ferrates et ferryles (+ IV et + V), au moins sous la forme de complexes avec les intermédiaires d'oxydation [59]. Cela doit être pris en compte, parce que les réactions d'oxydation impliquant les complexes ferrates et ferryles peuvent être, dans de nombreux cas, différentes de la réaction avec le radical hydroxyle, que ce soit en termes de réactivité ou de produits de réaction.

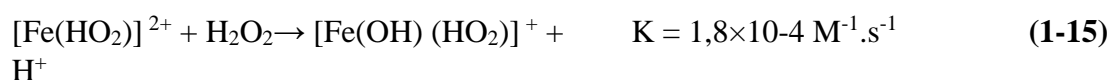
Le mélange de fer ferreux et de peroxyde d'hydrogène est appelé réactif de Fenton. Si le fer ferreux est remplacé par le fer ferrique, on parle de réactif type Fenton ou « Fenton-like ». La réaction de Fenton, équation (1-3), a été découverte par H.J.H. Fenton en 1894. Les équations (1-3) à (1-9) représentent l'ensemble des réactions du fer ferreux et ferrique avec le peroxyde d'hydrogène en l'absence d'autres ions interférents et de substances organiques. La régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique, représentée par les équations (1-6) à (1-8), est l'étape limitante du cycle catalytique quand le fer est peu concentré. Les valeurs des constantes de réaction  $k$  associées sont issues de la publication [57]. Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. En particulier, le pH a une influence très importante, car il modifie la constante de vitesse de certaines réactions, du fait de la protonation ou de la dissociation des espèces



De plus, les différents radicaux se recombinaient selon les équations suivantes :



Enfin, les équilibres suivants doivent être pris en compte [60].



### I.4.2. La réaction de Fenton en présence de substances organiques et inorganiques

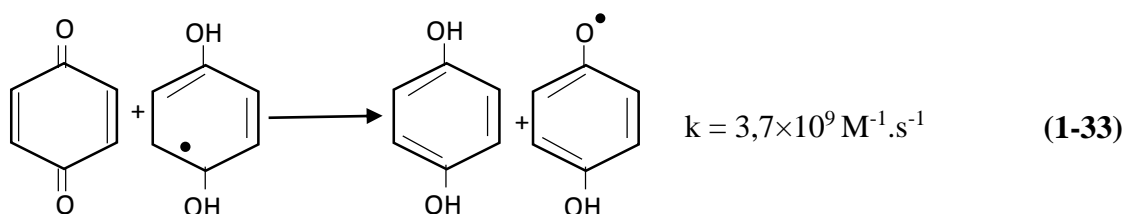
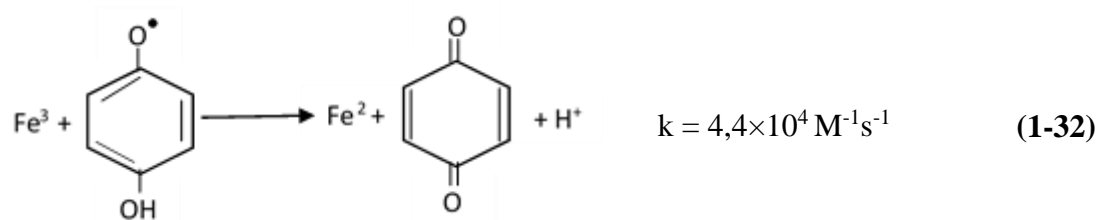
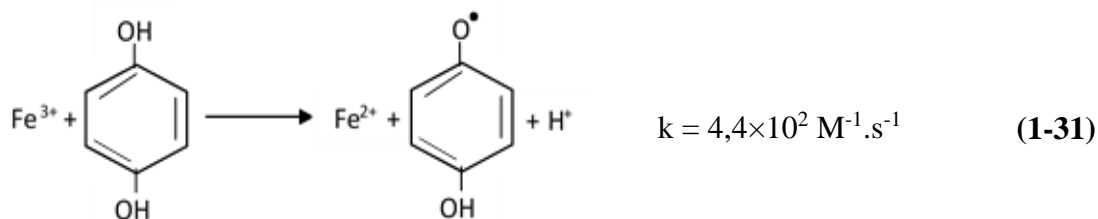
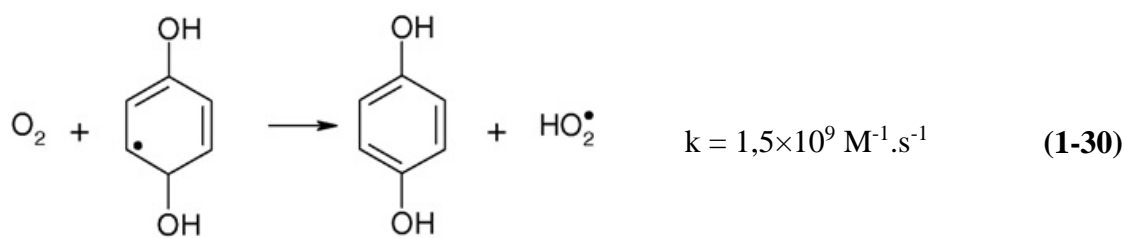
Les substances organiques réagissent avec les radicaux hydroxyles générés selon différents mécanismes [61] :

- Migration d'un atome d'hydrogène attaché à un carbone aliphatique, équation (1-19)
- addition électrophile sur une double liaison ou un noyau aromatique, équation (1-20)
- réaction de transfert d'électrons, équation (1-21)



Dans le cas des polluants aromatiques, le noyau cyclique est en général hydroxylé (avant d'être rompu au cours du processus d'oxydation), formant des composés intermédiaires de type hydroquinone (équations 1-29 et 1-30). Ceux-ci fournissent une voie alternative plus rapide pour la régénération du fer (II), décrite par les équations 1-31 et 1-32. Les benzoquinones formées peuvent à leur tour être réduites selon l'équation 1-33. Cependant, le cycle catalytique utilisant les équations 1-29 à 1-33 est rapidement interrompu, car il entre en compétition avec les réactions d'ouverture de cycle qui conduisent à la minéralisation de la molécule [62].





Malgré toute la réaction de Fenton conduit rarement à une minéralisation totale des polluants organiques, car les acides carboxyliques formés comme intermédiaires sont difficilement dégradés. Il est aussi connu que certains acides carboxyliques, en particulier les polyacides - forment des complexes stables avec le fer, qui en l'absence d'irradiation UV/Vis inhibent la réaction en immobilisant le métal sous une forme inactive (équation 1-34) [63] :

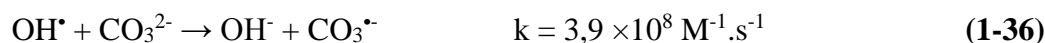
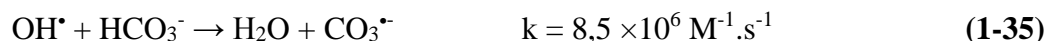


L : mono- et di-acides carboxyliques.

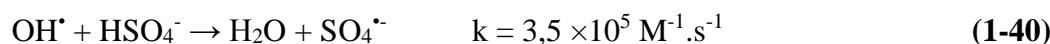
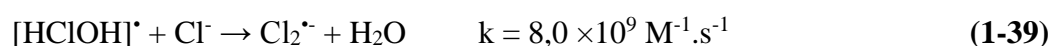
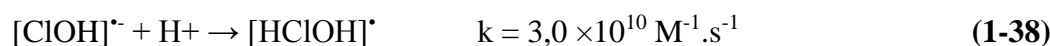
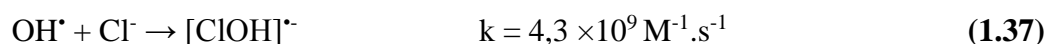
Par ailleurs, à cause de son potentiel d'oxydation élevé, le radical hydroxyle peut également réagir avec les ions inorganiques présents dans la solution. Plusieurs auteurs ont décrit l'effet particulièrement négatif des ions carbonates, phosphates et chlorures sur la réaction de Fenton [64].

Les ions phosphates ont un double effet négatif : ils précipitent le fer et piègent les radicaux hydroxyles. Les ions carbonates peuvent piéger les radicaux hydroxyles par les réactions (1-35)

et (1-36). Les radicaux carbonates formés sont particulièrement inefficaces pour la dégradation de la matière organique [65].



Des réactions supplémentaires interviennent en présence de quantités élevées de chlorure et de sulfate. Les deux ions sont capables de complexer le fer (III) ainsi que le fer (II). Ils sont capables d'inhiber certaines des réactions précédentes, et en même temps ils ouvrent de nouvelles voies réactionnelles pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de fer dissous. Les radicaux hydroxyles peuvent également réagir avec ces ions, produisant des radicaux chlorés ou sulfatés (équations 1-37 à 1-40) [64,70] :



En traitement des eaux, la présence d'ions chlorures peut avoir un double effet négatif : premièrement, les radicaux chlorés sont des oxydants potentiellement plus faibles, diminuant l'efficacité de l'oxydation ; deuxièmement, ces ions peuvent s'accrocher, par voie électrophile, aux doubles liaisons, et former ainsi des produits intermédiaires chlorés indésirables [70].

### Résultats de quelques travaux sur le procédé fenton

[43] en 2018 Giray Set al ont travaillé sur le traitement des rejets de l'industrie textile par plusieurs procédés, notamment le réactif de fenton, dans leurs travaux ils ont suivis les paramètres suivant le pH initial de la solution, les concentrations du fer ferreux, du peroxyde d'hydrogène pour une solution de 600 mL pendant 90 Min, pour ajuster le pH de la solution le NaOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont utilisées. Pour une efficacité de 95% de décoloration pendant 60 Min et 90 Min pour la DCO. Les conditions optimum sont : pH = 3, [Fe<sup>2+</sup>] = 0,1 g/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2,2 g/L

[55] en 2013 Ebraheïn E. Ebraheimet al, ont travaillé sur les rejets cosmétiques pour l'élimination des polluants organiques résiduels. Pour cela différents paramètres ont fait l'objet de cette étude tel que le pH les concentrations du sulfates de fer, du colorant, du peroxyde d'hydrogène ainsi que le temps de l'expérience. Pour un pH = 3 et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 ml/L et [Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>] = 0,75g/L et un temps de 40 min l'efficacité est de 95 %

[66] Nese Ertugay et Filiz Nuran Acar ont étudié la dégradation du Blue direct 71 (DB 71) par la réaction de fenton. Dans cette étude plusieurs paramètres ont fait l'objet : le pH, les concentrations du fer, du peroxyde d'hydrogène, celle du colorant, la température et la DCO. Pour une concentration initiale du DB 71 équivalente à 100 mg/L, un pH = 3,  $[Fe^{2+}] = 3\text{mg/L}$  et  $[H_2O_2] = 125\text{ mg/L}$ , ils ont obtenu une efficacité de 94 % pour la décoloration et un abattement de 50,7 % pour la DCO après 20 min de temps de contact. Dans ce travail ils ont trouvé aussi que l'augmentation de la température de la réaction de 20 °C jusqu'à 60°C avait un effet favorable.

[67] en 2017 Lounis Manel et Samar Mohamed Elhadi, ont travaillé sur la dégradation d'un colorant azoïque l'orange G (OG) dans l'eau par le procédé fenton, électro fenton et sono-électro-fenton. Pour le procédé fenton plusieurs paramètres ont été étudiés tel que le pH, les concentrations du fer, du peroxyde d'hydrogène, le colorant en question, la température et la vitesse d'agitation du mélange réactionnel. Les résultats trouvés sont très satisfaisants. Ils sont arrivés à une minéralisation quasi complète après 120 min de traitement. Les conditions optimums sont les suivants : pH = 3,5,  $V_{\text{agitation}} = 240\text{ tr/min}$ ,  $[H_2O_2] = 0,4\text{ mM}$ ,  $T = 30\text{ °C}$ ,  $[Fe^{2+}] = 0,12\text{ mM}$  pour une concentration initiale du  $[OG] = 0,04\text{ mM}$ .

[53] en 2015 Bouasla Chafia et Samar Mohamed el hadi, ont fait la minéralisation des composés organiques ( Methyl Violet, Acid Yellow 99 et le Naphtol blue black) par divers procédés d'oxydation avancés. Ils ont trouvé que dans le procédé fenton, le pH initial, la nature de l'acide pour fixer le pH, la température et la concentration initiale des réactifs de fenton  $FeSO_4$  et  $H_2O_2$  ainsi que la concentration initiale du colorant jouent un rôle important sur l'efficacité et la constante de vitesse de la décoloration du colorant. L'effet des additifs tels que les anions inorganiques et métalliques sur l'efficacité a été étudié dans les conditions optimum dont lesquels ils ont obtenu un rendement de 97,6 % pour le Methyl Violet et de 95 % pour l'acide Yallow 99, pour un temps de 70 min de contact.

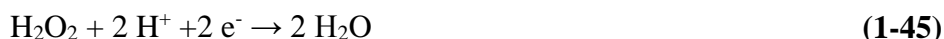
## I.5. le procédé Electrofenton

Le procédé électro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de générer l'oxydant ou le catalyseur de la réaction de Fenton. Selon le système électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles. A la cathode,  $H_2O_2$  peut être électro-généré par la réduction de l'oxygène dissous ou  $Fe(III)$  réduit en  $Fe(II)$ . A l'anode,  $Fe(II)$  peut être produit par l'oxydation d'une anode constituée de fer métallique [68].



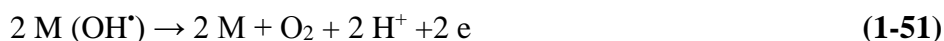
Il faut distinguer dans ces traitements oxydant électrochimiques deux types d'électrodes. Dans le premier cas, l'électrode est active et participe de façon indirecte à l'oxydation du produit organique. Dans l'autre cas, l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés pendant l'électrolyse de l'eau. Le procédé électrofenton utilisant le deuxième type d'électrode est le plus étudié

Ces méthodes peuvent présenter l'avantage de produire in-situ les réactifs de la réaction de Fenton. Cependant, elles dépendent fortement des conditions de pH, de l'intensité du courant et de la concentration en électrolyte si la conductivité du système est faible [69,70]. De l'accumulation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par la réduction à la surface de la cathode (équation 1-45) et la disproportion de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la solution en vrac (équation 1-46) [70]. La compétition d'évolution de  $\text{H}_2$  (Equation 1-47) augmenterait si la densité de courant est en excès. Comparé au processus de photo fenton, la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  est plus directe et rapide (Equation 1-48) sur la cathode, ne causant pas d'obstruction évidente au processus EF.

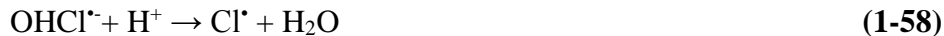


Le peroxyde d'hydrogène n'est pas le seul moyen de produire des radicaux hydroxyles, le matériau de l'électrode (M) utilisé pour l'oxydation de l'eau a un effet vital sur la génération de radicaux hydroxyles hétérogènes ( $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$ ) à l'aide de Equation (1-49)

En général, plus le courant est élevé plus la quantité de  $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$  augmente, alors que le courant supplémentaire entraînerait une évolution inattendue de l' $\text{O}_2$  sur l'anode (Equation (1-50 et 1-51)). Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  serait également oxydé en  $\text{HO}_2^\bullet$  considéré comme un oxydant faible (Equation (1-52)), et sera converti en  $\text{O}_2$  sur l'anode (Equation (1-53)) [72]. Bien que l'anode en fer ait été adoptée dans ce procédé en raison de l'oxydation du Fer qui fournit le  $\text{Fe}^{2+}$  via l'équation (1-54), mais vue la corrosion anodique sévère, elle fut abandonnée à cause de la corrosion anodique sévère [73].



Dans le procédé électrofenton la conductivité de la solution est assurée par l'ajout d'un électrolyte. Le  $Na_2SO_4$  est l'électrolyte le plus commun en raison de la faible activité de  $SO_4^{2-}$ . Cependant, l'effet de l'électrolyte à base de chlorure ne pouvait pas toujours être ignoré, cela se traduit par la présence de  $Cl^-$  qui introduiraient les  $Cl_2$  et les  $HClO$  (Equation (1-55 et 1-56)) [74]. Il existe plusieurs réactions inattendues entre le  $OH^\bullet$  et le  $Cl^-$  (Equation (1-57 et 1-58)). La concentration élevée en  $SO_4^{2-}$  contribue également à la consommation de radicaux hydroxyles (Equation (1-59)) [71].



### Quelques travaux sur l'électrofenton

[70] F.C. Moreira et al, ont travaillé sur la dépollution des eaux contenant divers polymères utilisées dans la production des colorants, pesticides et produits pharmaceutiques synthétiques et réels par les procédés d'oxydation avancés, l'oxydation anodique, l'électro fenton, photo-électro fenton et photo solaire – électrofenton. Les expériences ont été réalisées sur un volume de 1 L. Les résultats obtenus ont montré une grande efficacité pour les différents procédés appliqués, notamment l'électrofenton.

[75] Y Zhu et al, ont mis en place une nouvelle électrode à diffusion gazeuse à base de graphite (charbon nitré g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) dans le procédé électrofenton pour la déminéralisation d'un polluant organique (le sulfathiazole). Les effets du dopage au (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) sur les propriétés électroniques ont été explorés par le voltamètre à balayage de couches (SLV), la théorie du calcul fonctionnelle de la densité (TFD) et l'électrode à disque rotatif. Les résultats ont montrés une amélioration de la surface électroactive accompagnée d'une augmentation du centre actif. Cette

cathode a été favorable à la réduction et permis d'avoir une dégradation de 100 % du polluant et un abattement de 75,16 % pour le COT, après un temps de contact de 180 min et dans les conditions optimum suivants :  $[I] = 50 \text{ mA}$ ,  $[\text{sulfathiazole}] = 500 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ uM}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

[76] Yanya Zhan et al, ont travaillé sur la dégradation de la céflaxine, antibiotique très utilisé par deux procédés d'oxydation avancés, l'électrofenton et la photo-électrofenton en utilisant deux types de cathodes ayant des propriétés physiques et des dimensions différentes mais elles sont toutes les deux à base de fibre de charbon activé et ayant le même volume poreux. Les résultats trouvés ont révélé que plus la surface est grande, plus le  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le  $\text{OH}^\bullet$  s'accumulent dans les sites fournis. Dans la première cathode il y a eu une génération de 1510 uM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 37 uM  $\text{OH}^\bullet$  tandis que dans la deuxième il y a eu 1934 uM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 85 uM de  $\text{OH}^\bullet$

[77] hugo olivera vargaz et al ont travaillé sur une solution d'un volume de 2,5 L de ranitidine pharmaceutique (RNTD) par les procédés d'oxydation avancés : l'électrofenton et la photosolaire-électrofenton. Dans cette étude l'influence de plusieurs paramètres a été explorée tels que le pH, la concentration de l'électrolyte, la température, la concentration du fer et finalement la densité du courant appliquée en fixant le temps de l'expérience de 360 min et une concentration du polluant de 33,8 mg/L. Pour une efficacité de 61 % les conditions optimum sont les suivants :  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{fer}] = 0.50 \text{ mM}$ ,  $[I] = 100 \text{ mA}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$ ,  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

[78] Yusuf Yavuz à utiliser une électrode en fer pour traiter électrochimiquement des eaux usées issue de la distillation des alcools, cette étude a été réalisée en deux étapes : la première sans l'ajout du peroxyde d'hydrogène, la deuxième avec l'ajout. L'effet de la concentration de sulfate de sodium utilisé comme électrolyte a été étudiée ainsi que la densité du courant appliqué, le pH de la solution et la concentration du peroxyde d'hydrogène. Pour un  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,3 \text{ M}$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60000 \text{ mg/L}$  un abattement de 92,6 % pour la DCO et de 88,7 % pour le COT a été obtenu.

## **I.6. le procédé Ultrasonore**

Avant la découverte des ondes ultrasonores par l'homme plusieurs espèces les ont utilisées comme un moyen de communication et d'orientation tels que les dauphins, les baleines et les chauvesouris. La première utilisation humaine de ces ondes fut à la fin de la première guerre mondiale par Langevin afin de détecter la présence de sous-marins [79]. La première étude sur les effets chimiques des ondes a été réalisée en 1927 par Richard et Loomis [80]. Quant aux travaux concernant les effets biologiques ont été étudiés pour la première fois en 1930 par Dognon [79,80]. Dès les années 1940, ils sont devenus un des grands axes de recherche étudiés

depuis et opposant encore de nos jours de nombreuses théories. Les sonochimistes s'intéressent essentiellement aux ultrasons de puissance.

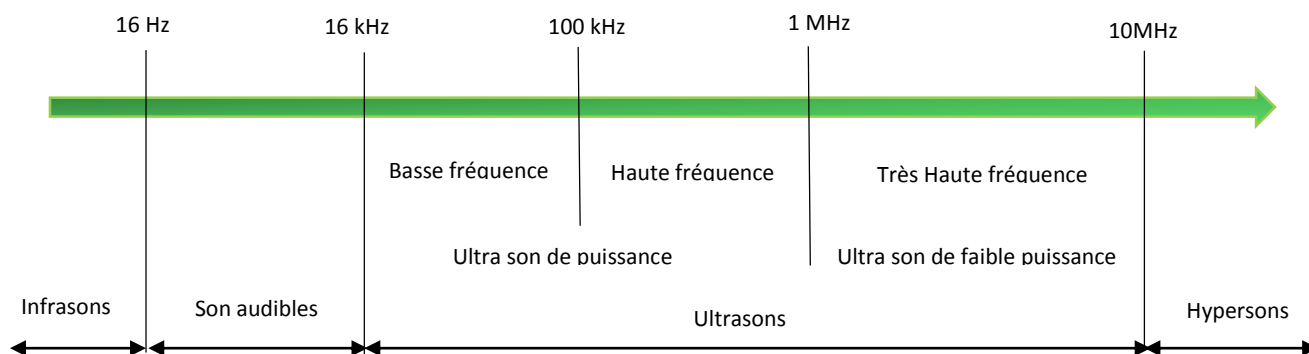
### **I.6.1. Définition et propriétés**

Les ondes ultrasonores sont des ondes acoustiques de fréquence supérieure à la limite physiologique de l'audibilité, soit 16 kHz. L'onde ultrasonore est une vibration mécanique d'un support fluide ou solide qui se propage grâce à l'élasticité du milieu. Le milieu de propagation de l'onde ultrasonore est soumis à une succession de surpression et de dépression. Ces particules constitutives sont animées d'un mouvement de va-et-vient de type sinusoïdal selon l'axe de déplacement des ultrasons [79,80].

### **I.6.2. Classification des ultrasons**

Il est généralement admis que les ultrasons sont divisés en deux catégories :

- Les ultrasons de faibles puissances aussi appelés ultrasons de diagnostic dont la fréquence est comprise entre quelques Mégahertz et quelques Gigahertz. Les intensités à ces fréquences sont relativement faibles (quelques Watts par cm<sup>2</sup>) et n'entraînent aucune modification irréversible du milieu de propagation. Le principe consiste à émettre une onde ultrasonore dans le milieu à étudier et de capter l'écho produit par les hétérogénéités ou les frontières du milieu. Les applications les plus connues des ultrasons se trouvent dans cette catégorie : l'échographie, la télémétrie (mesure de distances) ou encore la mesure des propriétés élastiques des matériaux...etc. Elles sont toutes regroupées dans ce que l'on appelle le Contrôle Non Destructif (CND) [81, 82, 83].
- Les ultrasons de puissance dont la fréquence est située entre 16 kHz et quelques Mégahertz. Les intensités peuvent atteindre plusieurs centaines de Watts par cm<sup>2</sup> et de ce fait, l'interaction de l'onde avec le milieu de propagation peut créer des modifications physico-chimiques irréversibles au sein de celui-ci. De nombreuses applications sont possibles : le nettoyage, l'émulsification, l'homogénéisation, la sonoélectrochimie...etc. Cette catégorie est elle-même divisée en deux groupes : les ultrasons basse fréquence allant de 20 à 100 kHz étant les plus utilisés et les ultrasons haute fréquence de 100 kHz à quelques Mégahertz. [81, 82,83].



**Figure (I-10)** classification des ultrasons

L'irradiation par ultrasons vers le milieu liquide entraîne la formation, développement, et l'effondrement des bulles de cavitation. Pendant l'effondrement des bulles, les agents oxydants tels que  $H^*$ ,  $OH^*$ ,  $O^*$ , et  $H_2O_2$  sont produits. Le mécanisme de décomposition des polluants par irradiation par ultrasons dépend de leur composition chimique, de la structure, de la volatilité et de la solubilité. Les polluants sont principalement dégradés par deux mécanismes : pyrolyse directe de composés volatils dans les bulles et l'oxydation de composés non volatils avec les agents oxydants dans la solution ou à l'interface de liquide et bulle [84].

### I.6.3. Génération des ondes ultrasonores

Les ondes ultrasonores, concentrées sous forme de faisceaux vont interagir avec la matière qu'elles traversent. L'amplitude de ces ondes décroît au cours de la propagation car les liaisons entre atomes ou entre molécules ne sont pas purement élastiques. Il se produit plusieurs phénomènes qui aboutissent à leur atténuation [85].

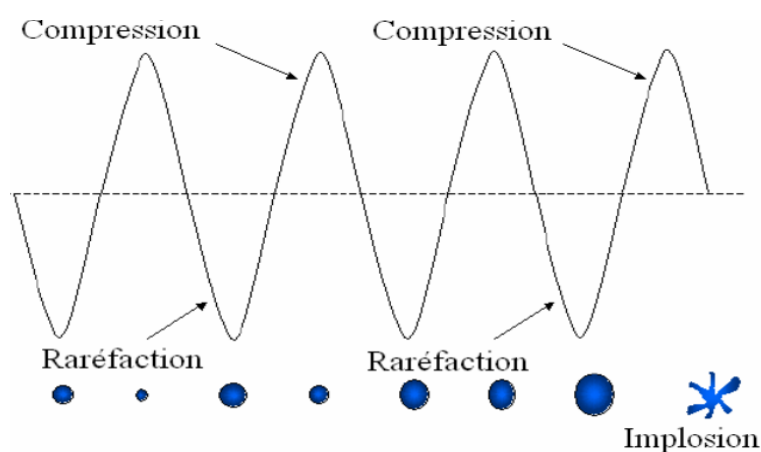
Les ondes ultrasonores sont généralement émises à l'aide d'un transducteur ultrasonore. Ce dernier peut être mécanique ou piézomagnétique ou bien piézoélectrique. Les transducteurs piézoélectriques sont généralement les plus utilisés [79].

### I.6.4. Cavitation ultrasonore

Au sein de l'onde stationnaire, l'activité ultrasonore est maximale dans les ventres de pressions. Dans ces ventres, le liquide est soumis à des dépressions et compressions successives. A partir d'un certain seuil de dépression, la cohésion moléculaire du liquide peut être rompue donnant naissance à la création de micro-cavités qui alimentées par les gaz dissous ou les molécules de liquides vaporisées sous l'effet de la dépression, vont mener à la formation de petites bulles : ce sont des bulles de cavitation. Les conditions de pression et de température à l'intérieur de

ces bulles sont drastiques : on peut atteindre localement plusieurs milliers de degrés kelvins et plusieurs centaines de bars [86]. La zone d'interface liquide/gaz est également soumise à de fortes valeurs de température et de pression.

Ces bulles vont croître lors des phases de dépression et décroître lors des phases de compression [81]. Néanmoins, le volume de gaz entrant dans la bulle lors de la phase d'expansion est plus important que le volume de gaz sortant de la bulle lors de la phase de compression (ceci est dû au fait que la surface d'échange avec le liquide est plus petite) : la bulle grossit à chaque cycle de dépression/compression. Lorsque celle-ci atteint une taille critique, elle peut imploser violemment au sein du liquide, libérant ainsi de grandes quantités d'énergie.



**Figure (I-11) :** Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.

La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux libres, d'une part, et par la combustion dans des bulles de cavitation ( $\approx 3000$  °C), d'autre part. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques [87] :

- Des composés hydrophiles et non-volatils sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.
- Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implorées.

**Deux types de cavitation peuvent être distingués :**

- **La cavitation stable** [88] apparaissant à des fréquences élevées et à des faibles intensités acoustiques, pour laquelle on assiste à des oscillations de faibles variations de taille de bulle. Ces bulles ont une durée de vie relativement longue.
- **La cavitation inertielle** [89] beaucoup plus violente que la précédente. Elle est caractérisée par la croissance rapide et explosive de la bulle suivie d'une violente implosion. Elle est prépondérante aux basses fréquences et hautes intensités.

**Quelques résultats sur la sonochimie**

[38] Zhihui Ai et al, ont développé un nouveau procédé d'oxydation électrocatalytique assisté par les ultrasons pour la dégradation des colorants azoïques en solution aqueuse. Le colorant en question est la Rhodamine B. Plusieurs paramètres ont fait l'objet de cette étude tels que les potentiels appliqués, la puissance des ultrasons, le pH initial de la solution, la concentration initiale du colorant. Les résultats ont révélé que le procédé d'oxydation électrocatalytique assisté par les ultrasons donne un meilleur rendement que ces deux procédés séparés avec une cinétique plus rapide. Les résultats ont également montrés que ce nouveau procédé était efficace pour d'autres colorants azoïques récalcitrant tels que le méthylène Blue, le rouge brillant X-3B et le méthyle orange. Ce qui laisse supposer sa grande importance dans le domaine de traitement des eaux polluées par les teintures.

[43] Giray s et al, ont fait une étude comparative entre le procédé fenton classique et le procédé fenton assisté par les ultrasons pour le traitement des rejets de l'industrie textile. Dans cette étude ils ont tenu compte des paramètres suivants : le pH initial de la solution, la concentration du fer et du peroxyde et le temps de réaction. Pour un pH = 3, et  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ g/L}$  et un temps de contact de 90 min, le procédé fenton classique à donner une efficacité de 95 %, alors par le procédé assisté par les ultrasons, ils ont abouti à une efficacité de 99 % en une heure de temps de contact et dans les conditions suivantes pH = 3,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.65 \text{ g/L}$ . Les résultats ont prouvé que ce dernier procédé se montre promoteur dans le domaine de traitement des eaux et nous permet d'avoir une meilleure dégradation des polluants en moins de temps et de réactifs.

[84] Celalettin Ozdemir et al, ont étudié la décolorisation des rejets textiles contenant le réactif jaune 145 (RY 145) et l'alcool polyvinylique avec deux différents procédés fenton et fenton assisté par les ultrasons. Pour cela ils ont étudié plusieurs paramètres influant la dégradation tels que : le pH initial de la solution, les concentrations du fer, du peroxyde et du colorant, la

température et la vitesse d'agitation. Dans les conditions optimum tels que :  $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$  le procédé fenton a une efficacité de 91 % et de 47 % pour les deux colorants respectivement. Tandis que pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 15 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ , une fréquence de 35 KHz et une puissance de 80 W, le procédé fenton assisté par les ultrasons présente une efficacité de 95 % et de 51 % pour les deux colorants respectivement.

[90] S. Findik et G. Gunduz, ont travaillé sur la dégradation de l'acide acétique qui est connu comme un acide carboxylique résistant à l'oxydation. Les effets de plusieurs paramètres ont été invoqués tels que la puissance ultrasonique, la concentration initiale, l'addition des sels et des oxydes, à 40 KHz. Les résultats ont montré que plus la concentration initiale et la puissance diminuent l'efficacité de la dégradation augmentée. Les résultats ont également révélé que l'augmentation de la concentration du NaCl augmente significativement le rendement et que l'ajout des zéolites de  $\text{SiO}_2$  améliore l'efficacité de la dégradation.

[91] H. Ferkous et O Hamdaoui, ont étudié l'élimination sonolytique du naphthol Blue noir (NBN) en milieu aqueux par les ultrasons de différentes fréquences. Les résultats obtenus montrent que la dégradation du NBN est due aux radicaux d'hydroxyles, et que le pourcentage de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du NBB. L'augmentation de l'intensité acoustique de 0,44 à 3,58  $\text{W/cm}^2$  engendre une amélioration importante de la dégradation. La fréquence optimale est de 585 KHz, ils ont obtenu aussi que la présence du NaCl et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  améliorent la dégradation. Pour le couplage des procédés US/UV/ $\text{Fe}^{2+}$ , un rendement de 95 % a été atteint en 20 min de temps de contact uniquement.

[92] M. Amin Radi et al, ont fait une comparaison entre trois procédés pour la dégradation du réactif Blue 49 dans une solution aqueuse (sonochimique, électrochimique, sono-électrochimique). Les paramètres suivants ont fait l'objet de cette étude ; le pH initial le temps de la réaction, la concentration du fer, la concentration du peroxyde d'hydrogène, le potentiel et la puissance appliquée. Dans les conditions optimales l'efficacité obtenue étaient de 36 %, 68%, 87,8% et finalement 76,2 % pour les procédés sonochimique, électrochimique, sono-électrochimique avec l'ajout du peroxyde et sono-électrochimique sans l'ajout du peroxyde, respectivement.

[93] Rosari Saleh, Ardiansyah Taufik dans le but de développer une méthode efficace pour l'élimination des polluants organiques et le traitement des eaux, ont préparé une série de catalyseurs à base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{graphène}$  et l'ont utilisé lors de la réaction fenton pour la dégradation des colorants : rouge congo (RC) et Blue de méthylène, dans une solution aqueuse

en présence et en absence de la lumière et des ultrasons. En tenant compte des paramètres suivants pH initial, la concentration du peroxyde d'hydrogène, la teneur du graphène, les résultats trouvés ont montré que l'efficacité de la dégradation des deux polluants augmente considérablement avec l'augmentation du graphène et que le procédé assisté par ultrasons en présence de la lumière est meilleur.

### I.7. Procédé Photolyse par UV

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse

Le composé oxydé par la photo-excitation initiale (équation 1-61) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction 1-62 et 1.63).

Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [94].

Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable



Le procédé d'oxydation avancé basé sur les UV a montré une efficacité considérable pour le traitement des polluants difficilement éliminés par les procédés conventionnels tels que la coagulation, la floculation, la sédimentation, la filtration et l'adsorption [95].

L'ajout des oxydants ou des persulfates au procédé utilisant les UV améliore intensivement l'efficacité de la dégradation et cela est due à la création des radicaux non sélective tels que  $OH^{\bullet}$  et  $SO_4^{\bullet-}$  [96,97].

Les procédés combinés utilisant les UV trouvent un large intérêt dans le domaine de traitement des eaux, pour cela plusieurs études ont été faites afin d'obtenir la combinaison la plus efficace UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (OH<sup>•</sup>), UV/Chlore (Cl<sup>•</sup>), UV/peroxodisulfate (UV/PDS) (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) [98,99]. La photolyse de ces oxydants avec une lampe de mercure à basse pression avec une longueur d'onde de  $\lambda=254$  nm entraîne la génération d'espèces hautement réactives telles que les radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>), le chlore, les radicaux (Cl<sup>•</sup>) et les radicaux sulfates (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>). Le taux de photolyse du PDS est supérieur à celui de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et du chlore en raison de son rendement quantique et son coefficient d'absorption molaire plus élevé UV / PDS > UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV / chlore [100,101].

### Quelque travaux sur les UV

[102] Dans ce travail la dégradation de l'acide 2-4 dichlorophénoxyacétique par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en utilisant une irradiation de 253,7 nm, a donné une efficacité de 66 % avec une fluence de 20 J cm<sup>-2</sup> et une constante de vitesse de premier ordre de  $5.77 (\pm 0.66) * 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> mJ<sup>-1</sup>. Avec ce procédé l'efficacité augmente considérablement jusqu'à 97 % avec une fluence de 700 J cm<sup>-2</sup> et une vitesse cent fois plus rapide que celle du procédé UV seul. Dans cette étude l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée tels que le pH, l'alcalinité de la solution, la concentration du polluant et des nitrates ainsi que la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'application de ce procédé sur une matrice réelle d'eau de surface avec les mêmes conditions a donné des résultats semblables à ceux trouvés par l'eau distillée.

[103] dans la présente étude, les procédés d'oxydation avancés utilisant les UV ont été invoqués UV seul et les UV/peroxymonosulfate (PMS) et les UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour le traitement de l'Haloacétonitrile (HAN), les sous-produits de désinfection azotés halogénés (N-DBP) émergents, notamment le trichloroacétonitrile (TCAN), le dichloroacétonitrile (DCAN), le monochloroacétonitrile (MCAN) et le dibromoacétonitrile (DBAN), étaient plus cytotoxiques et génotoxiques que les DBP classiques. La dégradation des chloroacétonitriles (CAN) sous UV / PMS était plus remarquable que les UV seuls, le PMS seul et le procédé UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'ordre des taux de dégradation des HAN a été classé suivant l'ordre : TCAN > DCAN > MCAN, alors que DBAN était remarquablement dégradé par les UV seuls. La dégradation du DCAN a été accélérée par l'acide humique et le Cl<sup>-</sup>, alors qu'elle a été arrêtée par le bicarbonate.

[104] Les procédés d'oxydation avancés (POA) basés sur les UV ont été largement explorés pour éliminer les contaminants organiques des flux d'eau. L'élimination de 17 substances chimiques organiques à l'état de traces (TO<sub>OC</sub>) par UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV / PDS et UV / chlore a été

étudiée à des concentrations équimolaires de promoteur radicalaire dans les eaux usées municipales. Une comparaison directe des UV-AOP a été réalisée avec huit TOxC résistants à l'oxydation directe par  $H_2O_2$ , le PDS et le chlore. La performance d'oxydation générale suit l'ordre suivant : UV / chlore > UV /  $H_2O_2$   $\approx$  UV / PDS, tandis que les UV / PDS et UV / chlore présentaient une sélectivité plus élevée que celle de UV /  $H_2O_2$ . Cependant, bien que les performances d'oxydation UV / chlore soient exceptionnelles par rapport aux trois UV-AOP, il convient de noter que le potentiel de formation des sous-produits d'oxydation (OBP) pourrait être considérablement plus élevé sous UV / PDS et UV / chlore comparé à UV /  $H_2O_2$ .

[105] l'efficacité du procédé ultraviolet (UV) / chlore dépend fortement de la longueur d'onde des UV car la photolyse du chlore et la formation de radicaux qui en résulte dépendent de la longueur d'onde. Cette étude a comparé la dégradation de l'acide humique (AH) au cours du processus UV / chlore par une lampe à mercure à basse pression (LPUV, 254 nm) et une diode électroluminescente ultraviolette (UV-LED, 275 et 310 nm). Les résultats ont indiqué que la dégradation de l'AH suivait la cinétique du pseudo-premier ordre et que les constantes du taux de dégradation basées sur la fluence ( $k_{obs}$ ) étaient significativement affectées par la longueur d'onde UV et le pH de la solution. La dégradation de l'AH diminuait considérablement avec l'augmentation du pH de la solution au cours du processus UV / chlore à 254 nm, alors que la tendance inverse était observée à 275 et 310 nm. Dans cet intervalle, les  $k_{obs}$  ont diminué suivant l'ordre de 275 nm > 254 nm > 310 nm à un pH > 7,0. La formation de sous-produits de désinfection (DBP) au cours du processus UV / chlore a également été évaluée. Une suppression significative de la formation de DBP et une cytotoxicité théorique calculée associée au DBP ont été observées à une fluence UV élevée et à des pH alcalins à 275 nm. Les résultats de cette étude démontrent que la longueur d'onde UV à 275 nm convient mieux à la dégradation de l'AH par les UV / chlore.

[106] Une étude sur la photodégradation de trois sous-produits de désinfection iodés (I-DBPs), le triodométhane (TIM), le diodoacétamide (DIACAm) et l'acide triodoacétique (TIAA), basés sur un système de photoréactivité mini-fluidique VUV / UV (MVPS). Les constantes de vitesse pseudo-premier ordre ( $k$ ) de TIM, DIACAm et TIAA sous irradiation VUV / UV (1769, 1301 et 1174  $m^2$  d'Einstein<sup>-1</sup>, respectivement) étaient supérieures à celles des sous irradiation UV (1003, 832 et 766  $m^2$  d'Einstein<sup>-1</sup>, respectivement). L'amélioration de la photodégradation pourrait être attribuée à l'oxydation indirecte par  $OH^\bullet$  plutôt qu'à la photolyse directe par VUV. L'iode dans les trois I-DBP a été libéré pour former  $I^-$  et une petite fraction (< 6 %) de  $I^-$  a été oxydée en  $IO_3^-$ , indiquant que  $OH^\bullet$  préférerait rompre les liaisons C-I plutôt qu'oxydés  $I^-$ . La

photolyse directe aux UV s'est déroulée via des réactions de désodation catalysées par  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tandis que l'oxydation indirecte par  $\text{OH}^\bullet$  s'est déroulée via des réactions de désiodation avec addition de  $\text{OH}^\bullet$ . La photodégradation des trois I-DBP était plus favorisée à pH acide mais inhibée par les composants de la matrice aqueuse ( $\text{Cl}^-$  et l'alcalinité) à des degrés différents.

[107] La cinétique de dégradation du produit de contraste par rayons X iodé est largement utilisé. Le diatrizoate, a été étudié au cours de la photolyse par ultraviolets (UV) et des UV / chloration. Les facteurs influençant la dégradation du diatrizoate, tels que le pH, le dosage du chlore et la concentration en bromure, ont également été évalués. Le diatrizoate n'a pas été dégradé pendant la chloration. Cependant, la dégradation du diatrizoate au cours de la photolyse UV et du traitement UV / chloration était conforme à la cinétique du pseudo-premier ordre. À pH 7, la constante de vitesse du pseudo-premier ordre pendant le traitement par les UV / la chloration était 9,3 fois plus élevée que celle pendant la photolyse par UV. Les contributions de la photolyse directe UV, des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) et du RCS à la dégradation du diatrizoate au cours de traitement par des UV / chloration à pH 7 ont été estimées à 12,8 % et 85,9 %, respectivement. Les résultats d'une autre expérience suggèrent que le  $\text{ClO}^\bullet$  a principalement provoqué la dégradation du diatrizoate. Au fur et à mesure que la concentration de chlore augmentait progressivement de 25 à 150  $\mu\text{M}$ , la constante de vitesse correspondante du pseudo-premier ordre du traitement par UV / chloration est passée de  $8,37 (\pm 0,42) \times 10^{-3}$  à  $5,52 (\pm 0,28) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Lorsque la valeur du pH a été augmentée de 5 à 9, le taux de dégradation du diatrizoate a atteint son maximum à pH 7 et a diminué progressivement au cours de traitement par les UV / de la chloration. Cependant, le taux de dégradation du diatrizoate est resté stable pendant la photolyse UV. La dégradation du diatrizoate a été inhibée lorsque la concentration en bromure a été augmentée en raison de la compétition entre le chlore ; le bromure et du diatrizoate, ainsi, la génération de  $\text{ClO}^\bullet$  était limitée.

[108] l'objectif de cette étude est d'évaluer la capacité d'élimination des micropolluants d'un système à diodes électroluminescentes (DEL) -UV / chlore à une longueur d'onde égale à 275 nm. Les efficacités d'élimination du sulfaméthoxazole, d'ibuprofène et du nitrobenzène de ce système ont été comparées à celles d'un système à basse pression (UV), la lampe à basse pression (LP) et une longueur d'onde égale à 254 nm conventionnel en fonction de la dose UV. Dans un système de photolyse directe, la réactivité photonique du sulfaméthoxazole est supérieure à celle du nitrobenzène et l'ibuprofène aux deux longueurs d'onde. Les résultats indiquent que le taux de décomposition  $\text{HClO}$  est inférieur à celui de  $\text{ClO}^-$  dans une photolyse réalisé à une longueur d'onde égale à 275 nm, comparée à celle réalisée à une longueur d'onde

égale à 254 nm. Dans le système UV / chlore, les taux d'élimination d'ibuprofène et de nitrobenzène ont été augmentés par la formation de OH<sup>\*</sup> et d'espèces chlorées réactives.

Le système LED-UV / chlore à 275 nm donne des rendements radicalaires supérieurs à pH 7 et 8 par rapport à celui du système LP-UV à 254 nm / système de chlore.

## **I.8. Plans d'expériences**

### **I.8.1. Historique**

Les premières bases des plans d'expérience datent des années 1925 (R.A. FISHER), ensuite cette technique a été utilisée uniquement dans le domaine agricole et c'est qu'après la deuxième guerre mondiale plus précisément entre les années 1950 et 1960 que TAGUCHI a développé cette méthode pour être adaptée au secteur industriel. Ces travaux ont connu une large application aux états unis d'Amérique vers les années 1970.

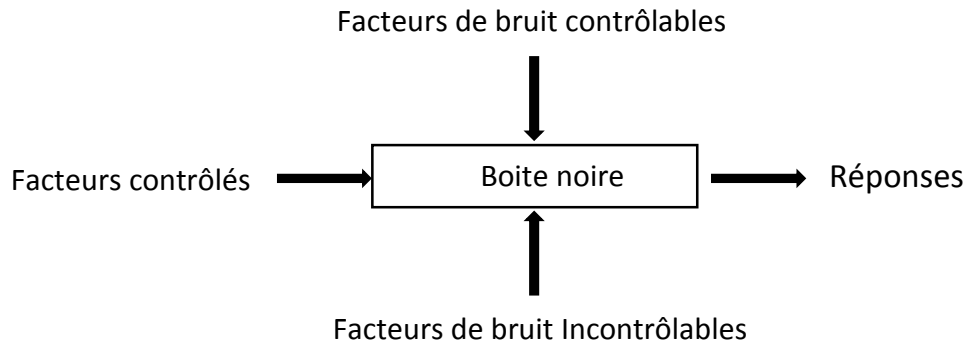
En Europe, les grandes Entreprises industrielles utilisent les plans expérimentaux à partir des années 1980. Actuellement cette méthode d'expérimentation est utilisée par l'ensemble des Industriels, petits et grands [109].

### **I.8.2. Définition**

Les plans d'expérience constituent essentiellement une stratégie de planification afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expérience se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une statistique simple des résultats [110]

Les plans d'expériences peuvent être utilisés dans plusieurs domaines scientifiques pour étudier les phénomènes complexes qui nécessitent un nombre énorme d'expériences pour mieux comprendre leurs fonctionnements et optimiser leurs performances [111]. Cette technique permet aussi d'obtenir un maximum d'information sur les paramètres opératoires et l'influence de chacun d'entre eux ainsi que leurs interactions, ce qui nous permet de faire une modélisation [112,113].

Le contexte de l'utilisation des plans d'expériences recouvre des phénomènes de type « boîte noire » (Figure I-12), que l'on cherche à éclaircir. La démarche est expérimentale : l'information sur le phénomène est acquise à partir des essais. Cela impose une connaissance minimale du phénomène étudié avant d'entreprendre les essais.



**Figure (I-12) :** Système de boîte noire

### **I.8.3. Présentation des plans d'expériences**

Le principe de la technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers [114]

### **I.8.4. Terminologie**

#### **I.8.4.1. Facteurs**

Facteur ou variables sont les causes qui provoquent le phénomène, tous les facteurs doivent être pris en compte afin de trouver des résultats justes et corrects. Les facteurs peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, contrôlés ou non contrôlés, continus ou discrets, mais ils sont tous limités par une borne supérieure (+1) et une borne inférieure (-1) [115]

#### **I.8.4.2. Domaine d'étude**

On l'appelle aussi domaine expérimental. Il est délimité par les niveaux inférieurs et supérieurs des facteurs étudiés.

### I.8.4.3. Plan d'expérimentation

Matrice déclinant l'ensemble des conditions expérimentales, imposées aux variables réelles pour la réalisation des différents essais, dans le cadre du plan d'expériences choisi.

### I.8.4.4. Matrice d'expériences

C'est la matrice qui rassemble les niveaux pris par les variables pour les différentes expériences à réaliser dans le cadre du plan choisi.

### I.8.4.5. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur « A » sur la réponse « y » s'obtient en comparant les valeurs prises par « y » quand A passe du niveau (-1) au niveau (+1). Soient  $y_1$  et  $y_2$  ces valeurs (Figure I-13).

Nous distinguons :

- L'effet global par  $(y_2 - y_1)$
- L'effet moyen par  $(y_2 - y_1)/2$

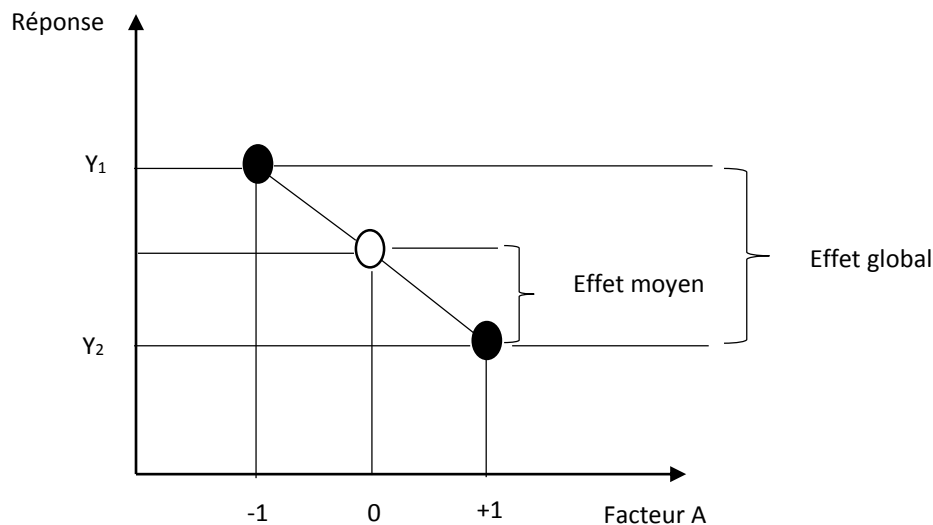
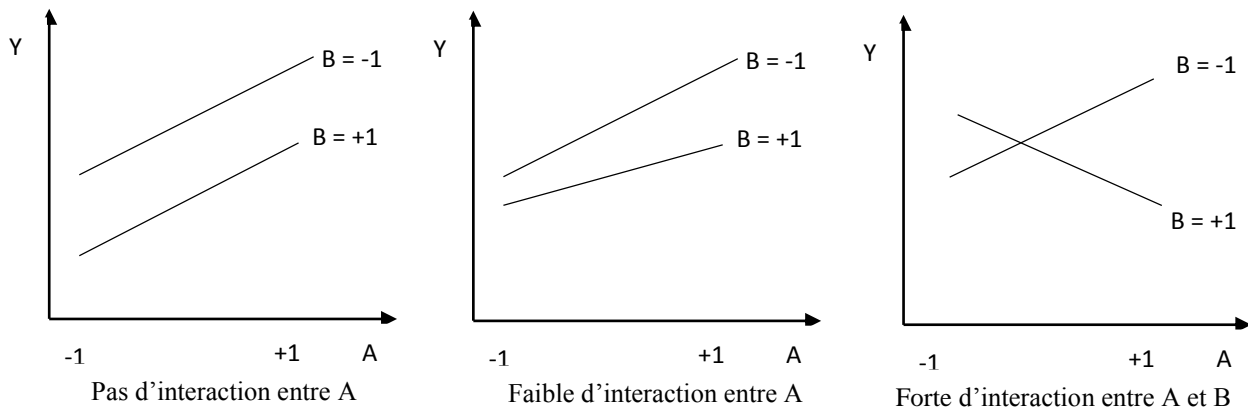


Figure (I-13) : Illustration de l'effet global et de l'effet moyen

### I.8.4.6. Notion d'interaction

Il y a interaction entre deux facteurs A et B si l'effet de A sur la réponse dépend du niveau de B ou inversement (Figure I-14)



**Figure (I-14) :** Courbes d'interactions

#### I.8.4.7. Réponse

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée. On supposera toujours ici que cette grandeur est numérique et qu'une seule réponse à la fois est observée (des techniques de planification multi réponses existent aussi). Ils appartiennent aux spécialistes du phénomène étudié de cerner au mieux ce qui les intéresse et de fournir le type de réponse étudiée ainsi que l'objectif souhaité vis-à-vis de celle-ci. Cet objectif est dans la plupart des cas une recherche d'extremum [116].

#### I.8.5. Les plans composites centrés

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile. La figure I-15 représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel  $2^{k=2}$ . Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile [117].

#### I.8.6. Optimisation

L'optimisation consiste à atteindre les spécifications imposées et ce, de façon optimale, en suivant les variables qui correspondent aux paramètres opératoires du système étudié. Quand un modèle mathématique est construit pour décrire un phénomène, il peut être utilisé pour prédire les réponses dans le domaine d'étude ou pour trouver les conditions expérimentales qui conduisent à la réponse optimale. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude, que l'on peut définir la ou les bonnes réponses.

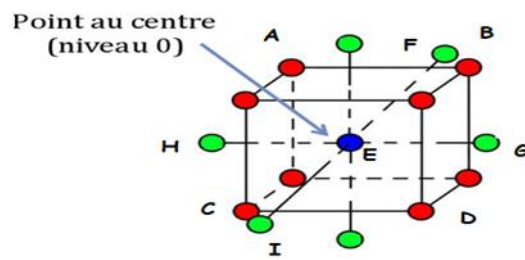


Figure (I-15) : plan composite centré

### I.8.7. Notion de surface de réponse

Les niveaux  $x_i$  représentent les coordonnées d'un point expérimental et  $y$  est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessitent un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponses (Figure I-16). Le nombre et l'emplacement des points d'expériences sont le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

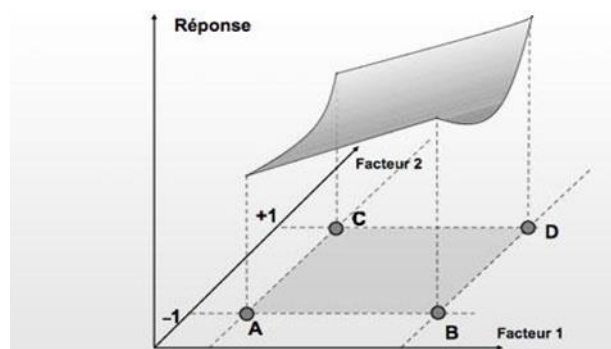


Figure (I-16) : plan de surface de réponse

## Présentation de quelques travaux sur la modélisation

[118] Dans la présente étude, un milieu de fermentation peu coûteux a été conçu pour atteindre le maximum de production de lactase de *Bacillus* sp. Souche VUVD101 à travers le criblage de différents facteurs nutritionnels et variables physiques, en utilisant le design de Plackett-Burman. Quatorze variables du processus de fermentation ont été sélectionnées. Les variables sélectionnées ont été évaluées par une analyse statistique, basée sur leur signification, valeur de coefficient et graphique de l'effet standard. Les résultats ont suggéré que six variables ont eu une influence avec des niveaux de confiance élevés, tandis que les huit variables restantes n'ont pas montré d'effet significatif sur la production. L'analyse de la valeur de la variance  $R^2$  (0,96) a également montré que le modèle utilisé pour la prédiction était significatif ( $p$  inférieur à 0,05). L'intrigue de la norme effet pour chaque composant et ses traits ont fourni des données précises permettant de sélectionner des variables bien adaptées pour une optimisation ultérieure. En comparaison avec le milieu de base, une activité enzymatique supérieure de 68% a été obtenue à partir du modèle du milieu optimisé, et l'activité de la lactase s'est avérée être de 18,31 U/ml.

[119] Dans cette étude, Plackett – Burman et centrales composites ont été appliqués pour améliorer la production de polyhydroxybutyrate (PHB) à partir de liqueur de prétraitement alcalin (APL) de *Cupriavidus necator* DSM 545 en utilisant un système de supplémentation comprenant des enzymes oxydantes (laccase, alcool arylique oxydase (AAO)) et des médiateurs tels que : (ABTS, HOBT), DMSO, Aerosol R816, nanoparticule de silice, et le tensioactif Tween 80. Premièrement, des expériences de criblage réalisées selon le modèle de Plackett-Burman ont montré que R816, ABTS et Tween 80 pourraient considérablement améliorer la production de PHB. Des expériences supplémentaires ont montré que le HOBT et le DMSO pouvaient être éliminés, et que la laccase et le AAO étaient nécessaires pour rester dans le système. Deuxièmement, une conception centrale composite a été appliquée pour obtenir les niveaux supplémentaires optimaux de R816, ABTS et Tween 80. Dans des conditions optimales, la production du PHB maximum théorique la production est de (1,9 g / L) était proche de la production expérimentale de PHB (2,1 g / L).

[120] Un plan expérimental a été utilisé pour étudier les effets principaux et les effets d'interaction entre les paramètres opérationnels dans la photoélimination du colorant réactif azoïque rouge 120 (RR120). Les paramètres importants qui influent sur l'efficacité d'élimination du RR120 sont la concentration initiale de colorant, la quantité de catalyseur et le pH. Les paramètres ont été codés respectivement en  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  et ont été étudiés entre les deux niveaux (-2 et +2). Les résultats montrent que l'application de la méthode RSM (Response

Surface Methodology) permet de décrire correctement l'influence de ces trois paramètres expérimentaux sur l'efficacité du traitement. Les valeurs optimales des paramètres pour une performance maximale ont été déterminées. Le modèle de second ordre suggéré pour l'efficacité de la dégradation a été validé en utilisant différentes approches statistiques. Les tracés 3D de la surface de réponse et les tracés de contour ont été utilisés pour localiser le point optimal. Les conditions optimales obtenues pour la photoélimination du colorant RR120 étaient les suivantes : concentration initiale du colorant : 20 mg / L, quantité de catalyseur : 0,81 g et pH de la solution : 5.

[121] Dans cet article, la méthode de flottation a été utilisée pour la préparation et l'enrichissement d'échantillons de charbon. La méthodologie Plackett-Burman a été appliquée à la conception d'expériences, le contenu en cendres et l'indice d'efficacité ont été considérés comme des réponses. Les conditions de fonctionnement ont été choisies sur la base de tests de dépistage. Les résultats ont montré que la teneur en cendres et l'efficacité pourraient être de 15,2 % et 42,55 % respectivement lorsque les valeurs du collecteur, moussant et solide étaient de 5,29 kg / t et 78 g / t respectivement. Les effets des variables étudiés ont été les suivants : augmentation et diminution des réponses pouvaient être observées de manière transparente. La cinétique de flottation du charbon a été étudiée et les résultats montrent que le temps optimal est de 2 minutes pour compléter le processus de flottation. Dans cette enquête, la procédure de flottation du charbon a été optimisée et le temps de flottation a été déterminé en fonction duquel la consommation d'énergie serait considérablement réduite. En outre, les qualités du charbon pourraient être améliorées, ce qui permettrait de satisfaire considérablement les besoins de l'industrie.

[122] Ce travail visait à obtenir un protocole d'extraction simplifié pour l'obtention simultanée d'anthocyanes totales et de composés phénoliques totaux dans la pâte d'çaï en utilisant une approche d'optimisation en 3 étapes. Tout d'abord, un Plackett – Burman 20 a été appliqué à 16 variables indépendantes sélectionnées de puis la Littérature. Deuxièmement, sept facteurs présélectionnés lors de la première sélection ont été réévalués à l'aide d'un test Plackett-Burman 12. Ensuite, quatre facteurs sélectionnés. La concentration a été optimisée en utilisant une conception composite centrale avec une méthodologie de surface de réponse. De plus, le protocole optimisé a été comparé à deux procédures d'extraction standardisées évaluant les pâtes d'çaï et de raisin. La méthode optimisée est efficace pour l'extraction simultanée des composés phénoliques totaux et des anthocyanes totales, permettant des mesures représentatives de la capacité de balayage des radicaux libres (DPPH) et de la capacité

équivalente en trolox (TEAC) de pâtes de raisin et d'açaï, avec un gain de temps et de réactifs, évitant par ailleurs l'utilisation du méthanol.

[123] Dans cette étude, la sciure de bois a été utilisée comme matériau adsorbant et peu coûteux pour éliminer simultanément deux métaux lourds d'une solution aqueuse. Afin d'évaluer le potentiel adsorbant de la sciure de bois, les effets de nombreux paramètres de fonctionnement ont été étudiés. Les métaux considérés étaient le zinc et le cadmium. Les expériences ont été organisées selon une fenêtre bien définie d'une conception statistique des expériences. A partir d'un grand nombre de paramètres de fonctionnement un schéma de Plackett-Burman a été utilisé pour identifier les facteurs les plus influents sur les performances d'élimination du zinc et du cadmium simultanément avec un nombre minimum d'expériences. Les effets de ces facteurs ont été déduits après traitement statistique des réponses expérimentales. La présence de cadmium a considérablement diminué l'élimination du zinc et l'inverse n'a pas eu lieu. Ces effets étaient plus remarquables pour le cadmium (la sorption variait de 0 à 80%) que pour le zinc (la sorption variait de 0 à 50%). Ces résultats ont permis de choisir les paramètres les plus importants pouvant être optimisés à l'aide d'autres conceptions d'expérimentation, telles que Box Behnken ou méthode factorielle complète et surface de réponse, afin d'obtenir les meilleures performances de sorption des métaux.

[124] Le but de la présente étude était d'optimiser les facteurs opératoires dans la dégradation du Disperse Red 343 par des procédés de type Fenton et analogues à celui de Fenton, ainsi que d'étudier l'écotoxicité des échantillons traités dans des conditions optimisées. Un modèle Box – Behnken intégré à la fonction de désirabilité a été utilisé pour optimiser la dégradation du colorant, la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> résiduelle et l'écotoxicité des échantillons traités. La mortalité d'*A. Salina* a été affectée par différents facteurs de processus dans les deux processus, ce qui suggère la formation de produits toxiques différents dans chaque processus. La fonction de désirabilité a été appliquée pour déterminer les meilleurs paramètres de processus et prédire les réponses, qui ont été confirmées expérimentalement. Les conditions optimales facilitaient la dégradation complète du colorant sans toxicité pour les échantillons traités avec le processus de type Fenton, alors que le processus de Fenton induisait une mortalité significative pour *A. salina*. Les résultats indiquent que le processus de type Fenton est supérieur à la réaction de Fenton pour dégrader le Disperse Red 343.

**Références Bibliographiques**

- [1] Bouafia –S-,(2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée par basse sur la réaction de fenton ; Thèses doctorat Université Saad Dahlab de Blida, Algérie
- [2] Bassompierre, C. (2007). "Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France
- [3] Boudrant, J., Corrieu, G., Coulet, P.(1994)."Capteurs et mesures en biotechnologie", Lavoisier. Paris, s.n.
- [4] ZhiyuWang, (2018). Permit trading with flow pollution and stock pollution, *Journal of Environmental Economics and Management* 91:118–132
- [5] H. Karlsson, D. Muir, et al, (2000). Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (21), 4490–4495.
- [6] A. Begum,S. HariKrishna, I. Khan,(2009). Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka, *ChemTech*, 1:245-249.
- [7] J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier, (2008). Drinking water intended to human consumption, *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 69 :496-505.
- [8] Décision no 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la « Directive 2000/60/CE ».
- [9] Eline B. Provosta et al, (2017). Recent versus chronic fine particulate air pollution exposure as determinant of the retinal microvasculature in schoolchildren, *Environmental Research* 159:103-110.
- [10] P. Hartemann, (2004). Contamination des eaux en milieu professionnel, *EMC-Toxicologie Pathologie* 1, 2004, 63-78.
- [11] G. Mougeot, (2001). Infections à protozoaires et environnement, *Revue Française des Laboratoires*, 336 :25-31.
- [12] Leen J. Luytena et al, (2018). Air pollution and the fetal origin of disease: A systematic review of the molecular signatures of air pollution exposure in human placenta, *Environmental Research* 166:310–323
- [13] Junjie Zhang, Quan Mu, (2018). Air pollution and defensive expenditures : Evidence from particulate-filtering facemasks, *Journal of Environmental Economics and Management* 92:517-536
- [14] Vibol San, et al, (2018). Industrial pollution load assessment in Phnom Penh, Cambodia using an industrial pollution projection system, *Science of the Total Environment* 615:990-999
- [15] Tânia C.S.P. Pires et al,(2018). Incorporation of natural colorants obtained from edible flowers in yogurts, *Elsevier Lwt - Food Science and Technology* 97:668–675
- [16] Shahid ul-Islam, Bhupendra Singh Butola,(2019).The impact and prospect of green chemistry for textile technologie, the textile book series page 21-55.
- [17] Donze J.J, colorants textiles, chimie organique, technique de l'ingénieur, K 350.

- [18] Chetioui Souheyla,(2010). Thèse de magister, Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse, Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [19] L. Pereira, M. Alves, (2012). Dyes: Environmental Impact and Remediation, Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, Chapter 4, Springer Science Business Media B.V 111-162.
- [20] Chafia Bouasla, (2013). Minéralisation des composés organiques par divers procédés d'oxydation avancés, these de doctorat, université Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- [21] H.L. Needles, (1986). Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA.
- [22] H.S. Freeman, G.N. Mock, (2012). Dye Application, Manufacture of Dye Intermediates and Dyes, Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Springer Science Business Media New York P: 475-548.
- [23] Q. Husain, M. Husain, (2012). Peroxidases as a Potential Tool for the Decolorization and Removal of Synthetic Dyes from Polluted Water, chapter 15, Environmental Protection strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, Springer Science Business Media B.V. P: 453-498.
- [24] Samiha Hammami, (2008). Thèse de doctorat, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels Université Tunis El Manar, Tunisie.
- [25] K. Hunger, (2003). Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Edition Dr. Klaus Hunger, Frankfurt, Germany.
- [26] Belkacem Benguella, Aicha Yacouta-Nour, (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, science direct C. R. Chimie 12 :762-771
- [27] Wycaliffe C.Wanyonyi et al,(2019). Effective biotransformation of Reactive Black 5 Dye Using Crude Protease from Bacillus Cereus Strain KM201428, science direct energie Procedia 157 :815-824.
- [28] Zollinger H.,(1991). Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH.
- [29] Ker K et Charest C, (2010). Nickel remediation by AM-colonized sunflower. Mycorrhizia 20 :399-406.
- [30] Jian Wei Ma et al. (2010). Simultaneous removal of 2,4 dichlorophenol and Cd from soils by electrokinetic remediation with activated bamboo charcoal. Journal of Hazardous Materials 176:715-720.
- [31] P.I. Dolez, H. Benaddi, Toxicity testing of textiles CTT Group, Saint-Hyacinthe, QC, Canada
- [32] Clarke A.E., Anliker R., (1980). Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor., Springer-Verlag: Berlin.
- [33] Specht K., Platzek T., (1995). Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91 :352-359.
- [34] Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

- [35] Parachi Kaushik Et Anushrée Malik,(2009). Microbial decolourisation of dyes through isolates obtained from contaminated sites, journal of scientific and industrial research vol 68: 325-331.
- [36] Milton M. Arimi, (2014). Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their Removal technologies, Elsevier International Biodeterioration, Biodegradation 87:34-43.
- [37] François Zaviska et al, (2009). Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment Application to degradation of refractory pollutants, Revue des Sciences de l'eau 22(4) 535-564.
- [38] Zhihui et al, (2010). Rapid decolorization of azo dyes in aqueous solution by an ultrasound-assisted electrocatalytic oxidation process, Elsevier Ultrasonics Sonochemistry 17(2): 370-375.
- [39] Sbah Elbariji et al, (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels, sciencedirect C. R. Chimie 9 :1314–1321.
- [40] S. Chergui – Bouafia et R. Alloune, (2007). Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen 163 – 170.
- [41] Manisha Verma, A.K. Haritash, (2019). Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes, Journal of Environmental Chemical Engineering 7: 102886.
- [42] Valéry Afonso et al, (2007). Radicaux libres dérivés de l'oxygène et superoxydes dismutases : rôle dans les maladies rhumatismales, Revue du Rhumatisme 74 :636–643.
- [43] Giray S, Morcali MH, Akarsu S, Ziba CA, Dolaz M,(2018). Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile waste water, Sustainable Environment Research Volume 28 (4): 165-170.
- [44] Yingying Long et al, (2019). Removal of diclofenac by three-dimensional electro-Fenton-persulfate (3D electro-Fenton-PS), Chemosphere 219:1024-1031.
- [45] Aida Kesraoui-Abdessalem,(2008). Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée Thèse de doctorat, universités Paris-Est et Tunis El Manar, Tunisie.
- [46] Doré M. (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux. Tec. Doc. Lavoisier, Paris, France.
- [47] 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.
- [48] Bielski B.H.J., D.E. Cabelli, R.J. Arudi et A.B. Ross.(1985). Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> - radical in aqueous solution. J. Phys. Ref. Data, 14:1041-1100.
- [49] Mertz J. et W. Waters. (1949). Some oxidation involving the free hydroxyl radical. J. Chem. Soc. 15 :515-525.
- [50] Karpel Vel Leitner N. et M. Doré. (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 systèmes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Water Res., 31(6):1383-1397.

- [51] Karam L.R., D.S. Bergtolds et M.G. Simic. (1991). Biomarkers of HO radicals damage in vivo. *Free Radical. Res.*, 12/13, 11-16.
- [52] Parsons S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, P: 356 .
- [53] chafia Bouasla et al (2012). Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in anaqueous solution using Fenton's reagent. Optimization and Kinetics study, . *International Journal of Industrial Chemistry*, 3:15.
- [54] Bossmann S.H., and al,(1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem. A*. 102: 5542-5550.
- [55] E. Ebrahieh, Mohammednoor.N. Al-Maghrabi, A.R. Mobarki,(2017). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-fenton oxidation technology, *Arabian Journal of Chemistry* Volume 10, Supplement 2, S1674-S1679.
- [56] James P. Kehrer , (2000).The Haber–Weiss reaction and mechanisms of toxicity, *Toxicology* 149:43–50.
- [57] Sychev A.Y., Isaak V.G. (1995). Iron compounds and the mechanisms of the homogenous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of oxidation of organic substrates. *Russ. Chem. Rev.* 64: 1105.
- [58] Walling C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Chem. Res.* 8: 125-131.
- [59] Bossmann S.H., and al, (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. *J.Phys.Chem.* 102: 5542-5550.
- [60] Gallard H., DeLaat J., Legube B. (1999). Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Res.* 33: 2929-2936.
- [61] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993). Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* 93: 671-698.
- [62] Chen R., Pignatello J.J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2399-2406.
- [63] Kavitha V., Palanivelu K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere* 55: 1235-1243
- [64] De Laat J., Le Truong G., Legube B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* 55: 715-723.
- [65] von Sonntag C., and al, (1997). The fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Water Sci. Technol.* 35: 9-15.
- [66] Nese Ertugay , Filiz Nuran Acar,(2017). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study, *Arabian Journal of Chemistry* Volume 10, Supplement 1, S1158-S1163.

- [67] Iounis Manel,(2017). Elimination d'un colorant azoïque en phase aqueuse par les procédés Fenton, électro-Fenton et sono-électro-Fenton, these de doctorat, université Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- [68] Qiang Z., Chang J., Huang C, (2003). Electrochemical regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$  in Fenton oxidation processes. *Water Research* 37: 1308–1319
- [69] Chen, Y., Chen, H., Li, J., Xiao, L.,(2019). Rapid and efficient activated sludge treatment by electro-Fenton oxidation, *Water Research*, Volume 152:181-190.
- [70] F.C. Moreira, A.R.B. Rui, E. Brillas, V.J.P. Vilar,(2016). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B: Environ.* 202:217-261.
- [71] H. He, Z. Zhou,(2017). Electro-Fenton process for water and wastewater treatment, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 47:2100-2131.
- [72] E. Brillas, E. Llosa, J. Casado, R.M. Bastida,(1995). Electrochemical Destruction of Aniline and 4-chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE  $\text{O}_2$ -Fed Cathode, *J. Electrochem. Soc.* 142:1733-1741.
- [73] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle,(2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Appl. Catal. B: Environ.* 87:105-145.
- [74] C. Ridruejo, F. Centellas, P.L. Cabot, I. Sirés, E. Brillas,(2017). Electrochemical Fenton-based treatment of tetracaine in synthetic and urban wastewater using active and non-active anodes, *Water Res.* 128:71-81.
- [75] Y. Zhu, S. Qiu, F. Deng, Y. Zheng, K. Li, F. Ma, D. Liang,(2019). Enhanced degradation of sulfathiazole by electro-Fenton process using a novel carbon nitride modified electrode, *Carbon* (2019),145 :321-332.
- [76] Yanyu Zhang et al,(2019). Effect of surface properties of activated carbon fiber cathode on mineralization of antibiotic cefalexin by electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments: Mineralization, kinetics and oxidation products, *Chemosphere* 22:423-432.
- [77] Hugo Olvera-Vargas et al, (2015). Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale, *Separation and Purification Technology* 146:127–135.
- [78] Yusuf Yavuz, (2007). EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, *Separation and Purification Technology* 53:135–140
- [79] Loïc Hallez, (2009). Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés( HIFU) dédiés a la sonochimie : application a l'irradiation de polymères, thèse de doctorat, université de Franche-Comté. Besançon.
- [80] AbdeslamEtTaouil,(2011). Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs, thèse de doctorat, université de Franche-Comté Besançon.
- [81] F.Laugier, (2007).les ultrasons en procédé polyphasique : transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide, thèse de doctorat, institut National polytechnique de Toulouse, France.

- [82] G Chatel, (2012). Liquides ioniques et ultrasons pour l'oxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco-compatible, thèse de doctorat, université de Grenoble, France.
- [83] O Hamdaoui, (2004). Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.
- [84] Celalettin Ozdemir et al, (2011). Color Removal from Synthetic Textile Wastewater by Sono-Fenton Process, *Clean – Soil, Air, Water*, 39 (1), 60–67
- [85] Emmanuel Allier, (2003). Electronique, electrotechnique, automatique, telecommunication, signal, thèse de doctorat, institut national polytechnique de grenoble, France.
- [86] T, J mason, JP lomier, (2002). Applied sonochemistry : use of power ultrasound in chemistry and processing, Wiley 2002 ISBN 3-527-30205-0.
- [87] Francony A., Petrier C., (1996). Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz, *Ultrason. Sonochem.* 3:77-82.
- [88] Cravotto, G., & Cintas, P. (2006). Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications. *Chemical Society Reviews*, 35(2), 180-196.
- [89] A. Mandroyan, (2006). Caractérisation de l'hydrodynamique et de la cavitation dans un réacteur utilisé pour la sonoélectrochimie. Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon.
- [90] S. Findik, G. Guonduozn, (2007). Sonolytic degradation of acetic acid in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 14:157–162.
- [91] H ferkous, O hamdaoui, S Merouani, (2015). Sonochemical degradation of naphtol blue black in water : effect of operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry*, 26: 40-47.
- [92] M. Amin Radi et al, (2015). The comparison of sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry techniques on decolorization of C.I Reactive Blue 49 *Ultrasonics sonochemistry*, 27:609-615.
- [93] Rosari Saleh, Ardiansyah Taufik, (2019). Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II,III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene), composites *Separation and Purification Technology* 210:563-573
- [94] Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M., (2000). Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere* 40:1435-1441.
- [95] S.W. Krasner, W.A. Mitch, P. Westerhoff, A. Dotson, (2012). Formation and control of emerging C- and N-DBPs in drinking water, *J. Am. Water Works Assoc.* 104:E582-E595.
- [96] C. Luo, J. Ma, and al, (2015). Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, *Water Res.* 80:99-108.
- [97] Y. Guo, J. Zhou, X. Lou, and al, (2014). Enhanced degradation of tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: kinetics and intermediates, *Chem. Eng. J.* 254:538–544.

- [98] D.B. Miklos, R. Hartl, and al, (2018). UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents, *Water Research* 136:169–179.
- [99] L. Varanasi, and al, (2018). Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes, *Water Research* 135:22–30.
- [100] I.A. Ike, and al, (2018). Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal*, 338:651-669.
- [101] W. Li, T. Jain, K. Ishida, H. Liu, (2017). A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse, *Environmental Science: Water Research & Technology* 3:128–138.
- [102] Asok Adak et al, (2019). Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by UV 253.7 and UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Reaction kinetics and effects of interfering substances, *Emerging Contaminants* 5:53-60
- [103] X. Zhang, J. Yao, Z. Zhao, J. Liu, (2019). Degradation of haloacetonitriles with UV/Peroxymono sulfate process: degradation pathway and the role of hydroxyl radicals, *Chemical Engineering Journal*, 364:1-10.
- [104] D.B. Miklos, and al, (2019). Comparison of UVAOPs (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation, *Chemical Engineering Journal*, 362:537-547.
- [105] Gao, Z.-C., Lin, Y.-L., and al, (2019). Effect of UV wavelength on humic acid degradation and disinfection by-product formation during the UV/chlorine process, *Water Research*, 154:199-209.
- [106] Hu, J., Wang, and al., (2019). Degradation of iodinated disinfection byproducts by VUV/UV process based on a mini-fluidic VUV/UV photoreaction system, *Water Research*, 158:417-423
- [107] Chen-Yan Hua, and al, (2019). Degradation kinetics of diatrizoate during UV photolysis and UV/chlorination *Chemical Engineering Journal*, 360:1003-1010.
- [108] Minhwan Kwon et al, (2018). Removal of sulfamethoxazole, ibuprofen and nitrobenzene by UV and UV/chlorine processes: A comparative evaluation of 275 nm LED-UV and 254 nm LP-UV, *Science of the Total Environment* 637–638, 1351–1357
- [109] Claude Hoinard, (2009). Les plans factoriels complets, *Faculté des Sciences Pharmaceutiques de Tours*.
- [110] iso 3435-3, statistique : vocabulaire et symboles, partie 3 plans d'expérience, norme internationale deuxième édition 1.12.1990
- [111] Benoist D.Tourbier Y. et al, plans d'expériences : construction et analyse. 1994

- [112] Seong J.K, Kwang Seok K, et al, (2003). Optimization of manufacturing parameters for a bracke lining using Taghauchi method. Journal of materials processing technology, tome 136 : 202-208.
- [113] Coupez T. et Nouatin A.I, (1990). Optimisation of forming by using the simplexe method and preliminary results on an explicit 3D viscoelastic solution. J.A Covas, 2nd esaform conference, guimares, 477-480.
- [114] E.P.G. Box, G.W. Hunter, J.S. Hunter.(2005). Statistics for Experimenters. 2ème Ed. John Wiley and Sons. New-York,
- [115] M. Myers, DC Montgomery, (2002). *response surface methodology : process and product optimization using designed experiments*, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley-VCH.
- [116] Walter tinsson, plans d'expérience : construction et analyses statistique, mathématiques & applications, Comité de Lecture 2008–2011/Editorial Board 2008–2011
- [117] Goupy, Y. (2007). Chemometrics and intelligent laboratory systems, 86:146-152.
- [118] Abraham Peele Karlapudia et al, (2018). Plackett-Burman design for screening of process components and their effects on production of lactase by newly isolated *Bacillus* sp. VUVD101 strain from Dairy effluent, Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences 7:543-546
- [119] Li, M., Eskridge, K., Liu, E., Wilkins, M.,(2019). Enhancement of polyhydroxybutyrate (PHB) production by 10-fold from alkaline pretreatment liquor with an oxidative enzyme-mediator-surfactant system under Plackett–Burman and central composite designs, *Bioresource Technology*,281:99-106.
- [120] S. Alahiane, S. Qourzal et al,(2016). Modélisation et optimisation de la photoélimination du rouge réactif 120 en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub> supporté (Experimental design for the optimization and modeling of the photoelimination of reactive red 120 from aqueous solution by supported TiO<sub>2</sub>), *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2):638-647.
- [121] Dariuh Azizi et al,(2014). Optimization of the coal flotation procedure using the Plackett–Burmandesign methodology and kinetic analysis, *Fuel Processing Technology* 128:111–118.
- [122] Borges, P.R.S., and al. (2016). Obtaining a protocol for extraction of phenolics from açai fruit pulp through Plackett–Burman design and response surface methodology, *Food Chemistry* 210:189-199.
- [123] Lamya Bouziane et al,(2012). Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: application of Plackett–Burman design, *Desalination and Water Treatment* 49:189–199.
- [124] N.C. Fernandes and al, (2018). Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests, *Chemico-Biological Interactions* 291: 47-54.

## *Chapitre II*

## **Introduction**

Les polluants de l'eau ne sont pas uniformément mélangés dans le milieu, la persistance des dommages environnementaux est différente. Leurs dommages environnementaux marginaux pourraient varier dans une large mesure avec les lieux d'émission. Le contrôle efficace de la pollution devrait intégrer l'hétérogénéité dans les dommages environnementaux marginaux causés par les polluants [1].

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites bio récalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants [2]. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens). Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques etc., lesquels composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine [3]. Des enquêtes antérieures ont révélé que plus de 25% de la population mondiale souffre de problèmes de santé et d'hygiène, problèmes liés à la pollution de l'eau [4]. Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement classique des eaux usées. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés (Canada, États-Unis et Communauté européenne) [5]. Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancé POA.

Actuellement, les rejets de l'industrie textile sont chargés en colorants [6,7]. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [8,9]. Dans l'industrie textile moderne, la gestion de l'eau est particulièrement importante. La quantité d'eaux usées textiles générées peut atteindre plus de 300 L par kg de produit [10].

Entre 60 et 70 % de la production mondiale des colorants sont azoïques [6]. Le naphтол bleu black et grâce à sa stabilité thermique et propriétés chimiques trouve une large utilisation dans différentes industries tels que le textile, imprimerie, cosmétique, construction... ect[6,11].

Le traitement des solutions contenant des colorants solubles est effectué par des processus biochimiques et de coagulation. Toutes ces méthodes sont coûteuses, inefficaces ou conduisent à la production de déchets toxiques secondaires. Récemment, les procédés d'oxydation avancés ont fait l'objet d'une attention considérable car il est possible de dégrader les composés organiques et la couleur des eaux usées [12,13].

L'objectif principal de ce travail est de déterminer les influences de divers paramètres sur la dégradation du colorant naphthol bleu black par différents procédés d'oxydation avancés en solution aqueuse. L'effet de plusieurs paramètres a été étudié pour déterminer les conditions optimales de fonctionnement pour une meilleure performance de la dégradation.

## II.1. Matériels et réactifs

### II.1.1. Réactifs

Les différents réactifs employés dans cette étude ont été utilisés sans aucune purification et toutes les solutions sont préparées dans l'eau distillée, ces réactifs sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau (II-1) : produits chimiques utilisés

Réactifs	Formule moléculaire	Poids moléculaire (g/mol)	Fournisseur
Sulfate ferreux	FeSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O	278,01	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34	Merck
Ammonium heptamolybdates tétrahydraté	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ,4H <sub>2</sub> O	1235,86	Panreac
Iodure de potassium	KI	166	Riedel de Haen
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	Biochem chemopharma
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	63,01	Biochem chemopharma
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	Biochem chemopharma
Acide chlorhydrique	HCl	36,34	Biochem chemopharma
Acide perchlorique	HClO <sub>4</sub>	100,46	Sigma-Aldrich
Sulfate de zinc	ZnSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O	161,44	Sigma-Aldrich
Sulfate de magnésium	MgSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O	120,36	Sigma-Aldrich
Sulfate de cadmium	3CdSO <sub>4</sub> ,8H <sub>2</sub> O	208,474	Sigma-Aldrich
Sulfate de cobalt	CoSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O	154,996	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	Biochem chemopharma
Chlorure de calcium	CaCl <sub>2</sub>	110,98	Biochem chemopharma
Persulfate	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	270,32	Sigma-Aldrich
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,042	Sigma-Aldrich
Chlorure de potassium	KCl	74,551	Sigma-Aldrich
Tert butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,12	Sigma-Aldrich
2 propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	52	Sigma-Aldrich
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94,11	Sigma-Aldrich

### II.1.2. Le colorant Naphtol bleu black

- **Caractéristiques physico-chimiques**
- **Synonymes** : Amido 10 B noirs, Black Acid 1, 20470 CI
- **Masse moléculaire** : 616.49 g/mol
- **Formule chimique** : C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>
- **Solubilité** : soluble dans la cellulose de méthyle (50 mg/ml), soluble dans l'éthanol (3 mg/ml), soluble dans l'eau à moins de 0,1 mg / ml

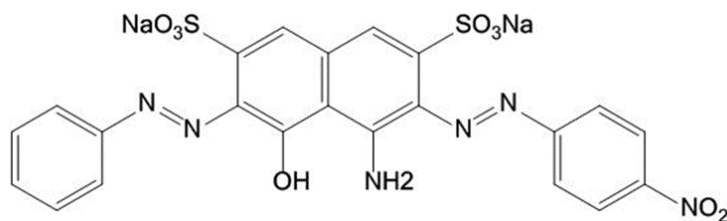


Figure (II-1) : structure du naphthol Blue black

## II.2. Méthodes analytiques

### II.2.1. Dosage du colorant

Afin de déterminer la longueur d'onde maximale du colorant, un balayage spectral à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405) a été réalisé entre 200 et 800 nm sur des solutions synthétiques préparées par dissolution de quantités requises dans l'eau distillée. Le spectre UV-visible du Naphthol bleu black est représenté dans la figure (II-2)

D'après cette figure le naphthol bleu black possède deux bandes, une bande significative située à 324 nm caractérisant le cycle naphthalène et une autre bande très importante à 619 nm correspondant à la liaison azoïque.

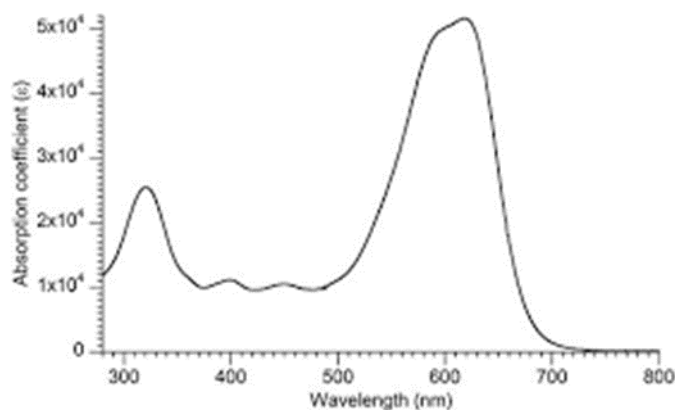


Figure (II-2) : spectre UV-visible du NBB

Les différents échantillons du naphthol bleu black au cours du traitement ont été analysés à une longueur d'onde de 619 nm. La concentration est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage par l'application de la loi de Beer-Lambert.

La courbe de calibration est déterminée à partir des étalons ayant les concentrations comprises entre 1 et 6 ppm à un pH = 3

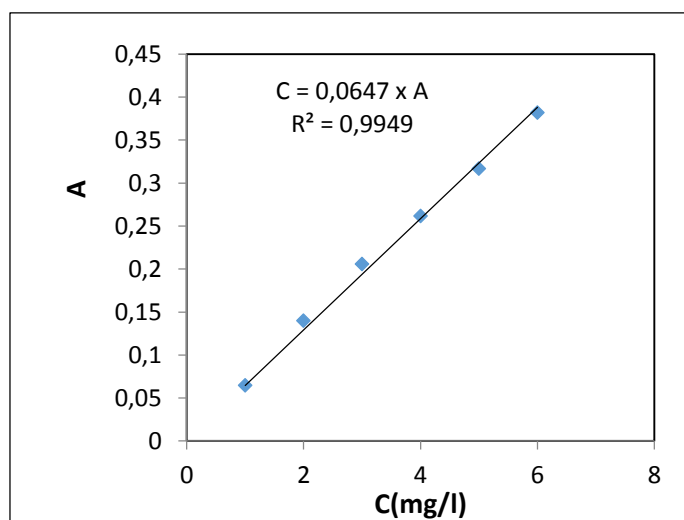


Figure (II-3) : courbe d'étalonnage du NBB

### II.2.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène

La concentration du peroxyde d'hydrogène formé au cours de l'électrolyse a été déterminée par la méthode iodométrique. L'ion  $I^-$  réagit avec le peroxyde pour former l'ion  $I_3^-$  qui absorbe fortement à 353 nm ( $\epsilon = 26300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), l'analyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit a été réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz de 200  $\mu\text{l}$  d'une aliquote de solution pipetée à partir du réacteur, 1 ml d'une solution de KI (0.1 M) et 20  $\mu\text{l}$  d'heptamolybdates d'ammonium (0,01 M). Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance. La concentration du  $\text{H}_2\text{O}_2$  est déterminée à partir de la relation :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A}{\epsilon \cdot l \cdot D}$$

Avec A : absorbance de la solution.

$\epsilon$  : coefficient d'absorption des ions  $I_3^-$  à 350nm.

L : trajet optique (1cm)

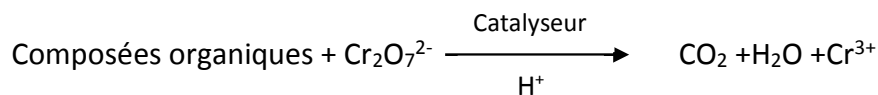
D : facteur de dilution

### II.2.3. Mesure de la DCO

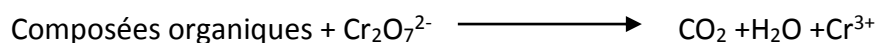
La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. C'est un des paramètres d'évaluation pour estimer les taxes de pollution que doivent payer les entreprises productrices d'effluents polluants. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présentes dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères,

de façon à estimer aussi celle qui sont difficilement dégradables biologiquement comme les composés organiques chlorés [14].

En conditions normales d'exploitation, les seuils à ne pas dépasser ont été fixés à 50 mg/L pour la DBO<sub>5</sub>, 250 mg/L pour la DCO et 85 mg/L pour les matières en suspension. Par ailleurs, les eaux rejetées ne doivent pas contenir de substances qui peuvent favoriser les odeurs. Leurs pH doit être compris entre 6 et 8,5 et leur température inférieure à 25 °C [15]. Pour les mesures de la DCO, on n'utilise pas l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> comme oxydant, car ses capacités d'oxydation sont faibles, et la détermination de la consommation en O<sub>2</sub> est relativement difficile. La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) dans une solution d'acide sulfurique porté à ébullition à reflux pendant 2 heures ( T=170°C ), en présence d'ions Ag<sup>+</sup> comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg<sup>+</sup> permettant de complexer les ions chlorure. Dans ces conditions 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés [14,15]. D'une manière simplifiée, on peut décrire le phénomène par la réaction suivante :



Qui est équivalent en terme de DCO à :



Les échantillons sont prélevés au cours de l'électrolyse à différents intervalles de temps. Les échantillons sont filtrés sur une membrane hydrophile (Milix-GV Milipore, taille des pores 2,2 µm) puis oxydés par K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et portés à reflux. L'excès de dichromate de potassium est dosé par une solution de sel de Mohr. La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{DCO (mg O}_2\text{/L)} = 8000 \cdot (V_{(\text{SM}) \text{ blanc}} - V_{(\text{SM}) \text{ échantillon}}) N_{(\text{SM})}/V_0$$

Ou  $V_{(\text{SM}) \text{ blanc}}$  et  $V_{(\text{SM}) \text{ échantillon}}$  représentent les volumes de la solution standard de sel de Mohr utilisé pour le blanc de l'échantillon.  $N_{(\text{SM})}$  est La molarité de la solution de sel de Mohr et  $V_0$  le volume de l'échantillon

## II.3. Dispositif expérimental

### II.3.1. Procédé de fenton

L'oxydation du naphthol bleu black par le procédé fenton est réalisée en utilisant le dispositif expérimental présenté dans la figure (II-4). Le dispositif comprend un réacteur parfaitement agité (réacteur discontinu) d'une capacité de 1000 mL. La température du bain (eau distillée) est stabilisée à la valeur voulue par un thermoplongeur (bain thermostaté de marque tectron bio selecta). L'agitation de la solution est continue et réalisée grâce à un agitateur mécanique (Janke&KunKel RW 20), le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°. Le pH de la solution étudiée est mesuré à l'aide d'une électrode de pH (Eutech Instruments). La température est contrôlée à l'aide d'une sonde de température reliée au pH mètre (Eutech Instruments).

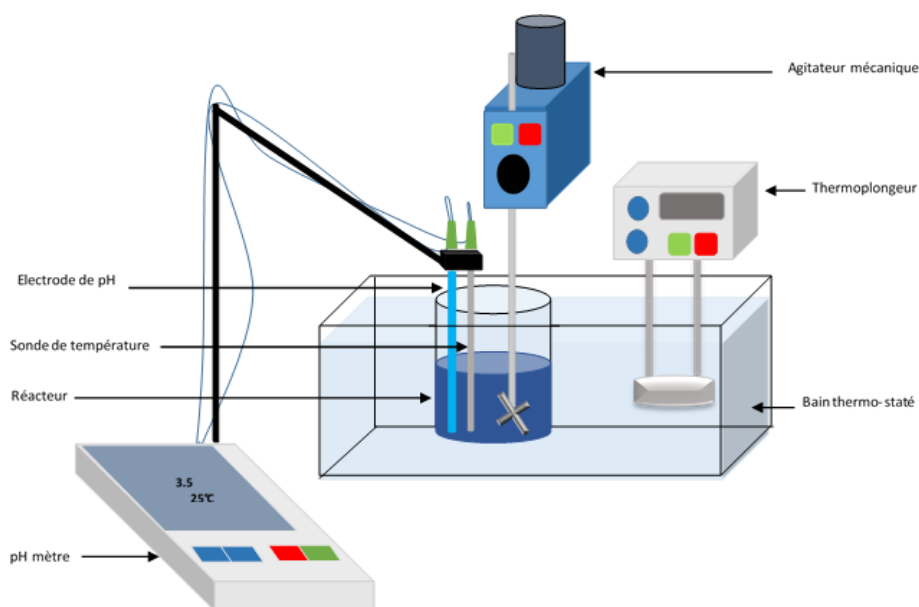


Figure (II-4) : Dispositif expérimental du procédé fenton

### II.3.2. Procédure expérimentale

L'oxydation du colorant se fait dans un réacteur discontinu de volume 1000 ml. Le volume de la solution étudiée pour toutes les expériences est de 500 ml. Ce volume est constitué de :  
volume du colorant + volume du  $\text{FeSO}_4$  + volume  $\text{H}_2\text{O}_2$  + volume eau distillée = 500 ml

On introduit premièrement la solution du colorant et l'eau distillée, puis on acidifie le milieu réactionnel avec quelques gouttes d'acide concentré pour ajuster le pH à la valeur désirée (le

volume de l'acide ajouté est négligeable). On règle la température à la valeur choisie par le thermostat. Le tout est mélangé pendant quelques minutes afin d'homogénéiser le milieu, ensuite on introduit un volume connu de solution du  $\text{FeSO}_4$  et à la fin on ajoute la solution du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et c'est le moment dont lequel la réaction commence. Afin de suivre la cinétique d'oxydation on procède à des prélèvements d'échantillon de 2 ml suivant un intervalle de temps bien déterminé.

#### II.4. Procédé électrofenton

Le dispositif expérimental de l'oxydation du naphthol bleu black est représenté dans la figure (II-5). Ce dernier est constitué par une cellule d'électrolyse comprenant un seul compartiment, de volume 250 ml. L'électrolyse est réalisée à l'aide de deux électrodes une anode platine (grillage), et une cathode en acier inoxydable. Le courant est fourni aux électrodes à l'aide d'un générateur au courant de marque kleinspannungs stelltrafo/s 52135

Le naphthol bleu black est mélangé à un électrolyte support afin d'améliorer la conductivité du mélange. Le pH de la solution est ajusté à la valeur désirée soit par l'ajout de l'acide sulfurique concentré, soit par une solution de soude. La température est maintenue constante grâce à un thermoplongeur de marque tectron bio selecta.

La solution est préalablement saturée d'oxygène par barbotage d'air. Les temps alloués pour le barbotage est de 15 min. Afin de suivre la cinétique et l'efficacité de la dégradation, des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps bien déterminés. L'analyse des échantillons est réalisée par spectroscopie.

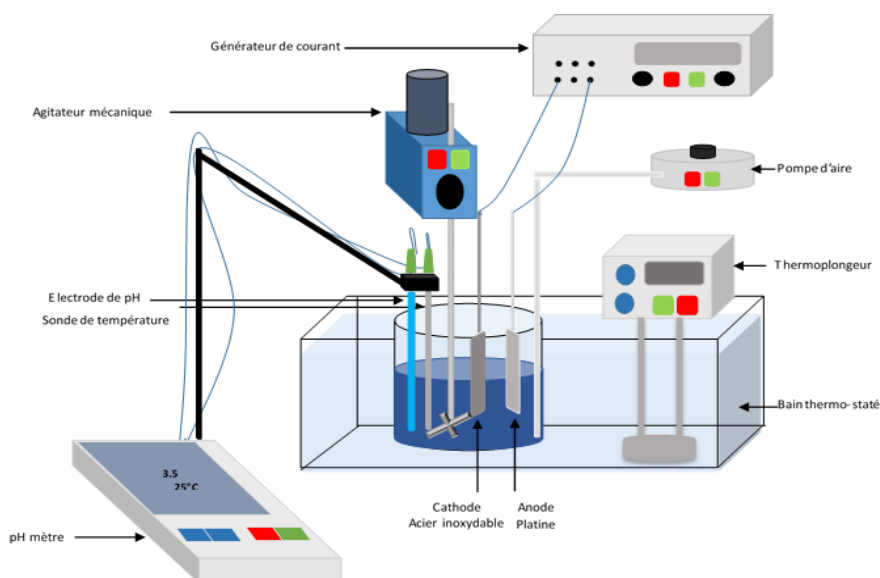


Figure (II-5) : dispositif expérimental du procédé électrofenton

## II.5. Procédé persulfates

Dans ce procédé on a étudié l'effet de la dégradation du naphthol bleu black par ajout des persulfates. Pour cela le dispositif expérimental utilisé est représenté dans la figure (II-6). Les expériences ont été conduites à une température de 25 °C et pH = 3 avec un volume de 150 ml. Différentes concentration des ions persulfates ont fait l'objet de cette étude ainsi que la présence et l'absence du fer (le tout est mélangé grâce à un agitateur mécanique déjà décrit on paragraphe II.3.1).

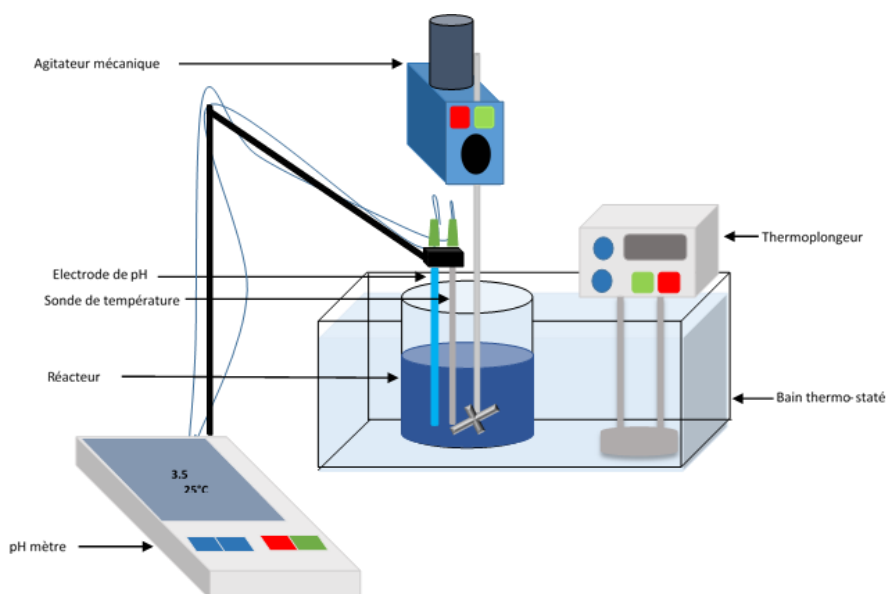


Figure (II-6) dispositif expérimental du procédé persulfate

## II.6. Procédé U-V photolyse

L'oxydation du naphthol bleu black par le procédé U-V est réalisée en utilisant le dispositif expérimental présenté dans la figure (II-7). Le dispositif comprend un réacteur parfaitement agité (réacteur discontinu) d'une capacité de 500 mL. L'agitation de la solution est continue et fut grâce à un agitateur magnétique. Le pH de la solution étudiée est mesuré à l'aide d'une électrode de pH (Eutech Instruments). La solution est irradiée par une lampe UV de marque oriel 6035 d'une puissance de 15 mW/cm<sup>2</sup> émettant à une longueur d'onde  $\lambda = 254$  nm. Le dispositif est parfaitement isolé de la lumière du jour pour éviter les réactions parasites.

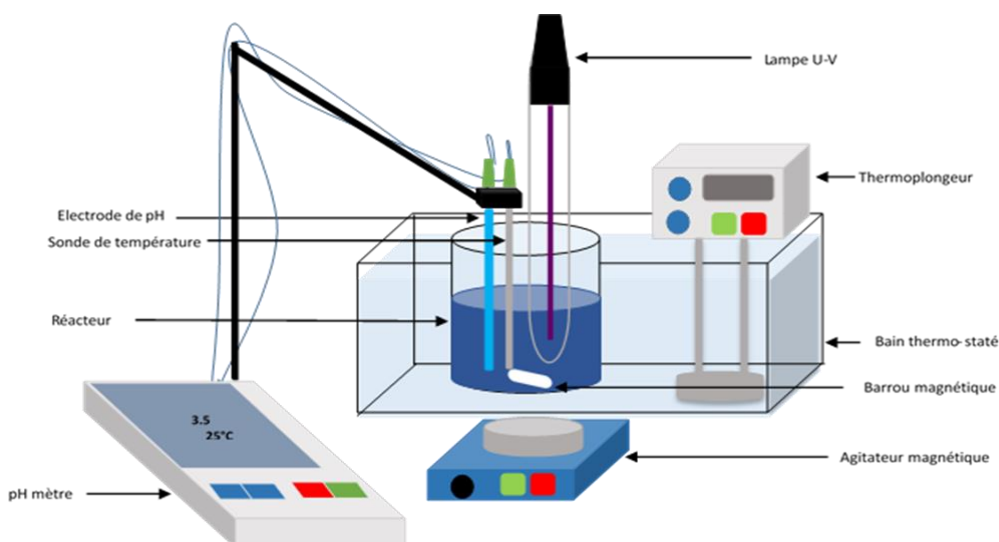


Figure (II-7) : dispositif expérimental du procédé UV

## II.7. Procédé ultrasons

Les expériences de la dégradation du naphtol bleu black ont été réalisées dans un réacteur ultrasonore de la marque MUXI MQ et de volume de 300 ml. Le pH de la solution est fixé par l'ajout d'acide sulfurique ou par l'ajout de la soude concentré. La température de la solution est maintenue à 25 °C par la circulation d'eau froide dans la double enveloppe du réacteur. Afin de suivre la cinétique et l'efficacité de la dégradation, des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps bien déterminés. L'analyse des échantillons est réalisée par spectroscopie.

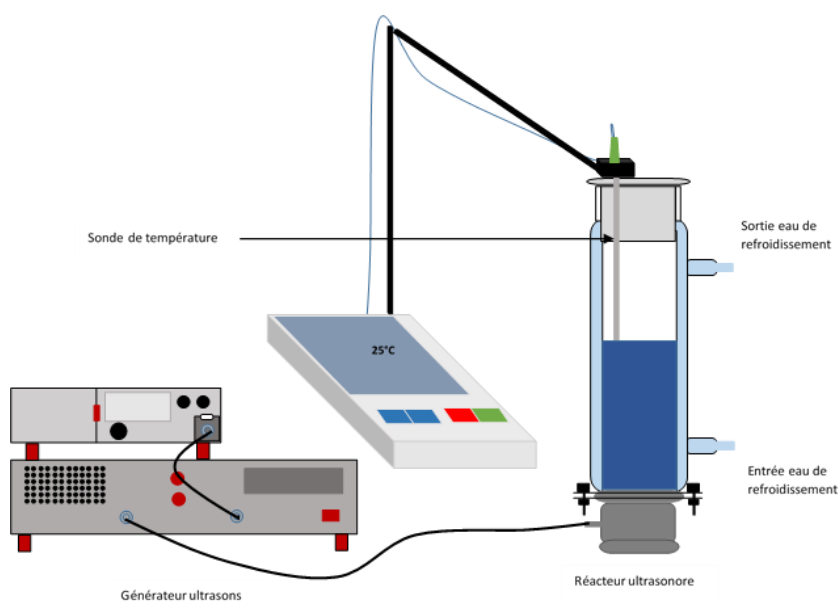


Figure (II-8) : dispositif expérimental du procédé ultrasons

## II.8. Combinaisons entre les différents procédés

Dans le but de développer des méthodes efficaces pour l'élimination de la pollution de l'eau, une série d'expériences a été réalisée pour la dégradation du naphthol Blue black en solution aqueuse.

Les effets de divers paramètres, tels que le pH initial, la température, la concentration du polluant, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont étudiés.

Plusieurs études ont montré que l'irradiation externe telle que la lumière et l'irradiation par ultrasons peut améliorer l'efficacité de la réaction Fenton en augmentant le taux de dégradation via la régénération des ions Fe<sup>2+</sup> [16,17].

La réaction de Fenton soutenue par ultrasons (sono-Fenton) pourrait également améliorer la dégradation des polluants organiques en créant un % supplémentaire d'OH<sup>\*</sup> par cavitation et également accélérer la régénération de Fe<sup>2+</sup> [18,19]. De plus, une combinaison d'irradiation UV ou visible avec l'irradiation par ultrasons dans la réaction de Fenton est devenue une solution prometteuse en raison de l'effet synergique entre l'irradiation UV ou lumière visible et l'irradiation par ultrasons. L'application de l'ultrason et de la lumière UV ou visible dans les réactions catalytiques crée non seulement les radicaux nécessaires à la dégradation mais nettoient également en permanence la surface des catalyseurs pour éviter l'accumulation de polluants et de leurs produits intermédiaires lors de la dégradation [20].

## II.9. Méthode de criblage ou Screening

La méthode des plans d'expériences cherche à déterminer une relation entre 2 types de grandeurs :

- La réponse : qui correspond à la grandeur physique étudiée
- Les facteurs : qui correspondent aux grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et sensés influencer sur les variations de la réponse.

La technique du screening permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. En plus des facteurs influents, il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse. Ce sera l'objet de notre travail.

Dans une application de la méthodologie de surface de réponse, les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents.

Avant l'expérimentation, une randomisation des essais doit être effectuée. Cette randomisation permet de limiter l'éventuelle influence perturbatrice de facteurs non contrôlés.

Le choix des limites de chaque facteur doit prendre en considération la linéarité de l'évolution entre ces deux bornes. Les niveaux haut et bas sont l'objet de compromis entre deux risques :

- Si les deux niveaux sont très proches on peut ne pas mettre en évidence l'effet des facteurs
- Si les niveaux sont trop éloignés les uns des autres l'hypothèse de linéarité est moins réaliste et on risque en plus d'aboutir à des combinaisons entre facteurs irréalisables dans la pratique

La dégradation du naphthol bleu black a été étudié en appliquant un plan d'expériences pour optimiser les conditions opératoires et obtenir un modèle mathématique en effectuant le moins d'expériences possibles. Pour cela 9 paramètres ont fait l'objet de cette étude et sont la concentration du colorant, du fer, du peroxyde, la température, la vitesse d'agitation, le pH du milieu, et l'ajout des sels.

L'analyse graphique des résultats d'essais permet une restitution plus visuelle des résultats d'essais et de leur analyse.

### **II.9.1. Tracé des effets moyens**

L'effet moyen d'un facteur est défini comme étant la variation de la réponse observée ou modélisée lorsque le facteur change de modalité [21]. Le tracé des effets moyens des facteurs, consiste à reporter les valeurs calculées à la dernière ligne de la grille de dépouillement en regard de chacune des modalités des facteurs.

Pour chacun des facteurs, on relie par un trait les moyennes des résultats d'essais correspondant à chacune des modalités.

La représentation des effets par un segment de droite permettant de juger du signe et de l'amplitude de ces derniers est conventionnellement admise dans la littérature et dans la majorité des logiciels. Il ne faut en aucun cas que cette représentation laisse suggérer une quelconque interpolation entre les modalités des facteurs, que ces derniers soient quantitatifs ou qualitatifs.

L'effet moyen d'un facteur est défini à partir de la différence observée ou modélisée d'une variable de réponse, lorsque ce facteur subit un changement de modalité. La grille de dépouillement et le tracé des effets moyens facilitent l'estimation et la visualisation des effets moyens. Le tracé des effets moyens facilite la restitution de l'information. C'est un atout incontestable de la démarche méthodologique associée aux plans d'expériences.

### II.9.2. Tracé des interactions

Dans un système complexe, les paramètres sont souvent couplés. La connaissance des effets de chaque paramètre n'est pas suffisante pour pouvoir estimer une réponse. Il faut donc une information sur l'influence de l'interaction entre les différents facteurs [22].

D'un point de vue graphique, les effets réels sont matérialisés par des droites parallèles. L'effet moyen est égal aux effets réels : il y a absence d'interaction. On est en présence d'une interaction faible qui d'un point de vue graphique, se traduit par des droites faiblement non parallèles. En pratique, la présence d'interaction faible perturbe peu l'additivité des effets moyens. Dans le cas d'une interaction forte qui, d'un point de vue graphique, se traduit par des droites fortement non parallèles. Les interactions fortes perturbent de manière importante l'additivité des effets moyens.

### II.9.3. Diagramme de Pareto

Il est possible de décomposer la variation d'une réponse à partir des contributions apportées par chacun des facteurs dans un modèle à partir de la relation suivante :

$$CRT_j = \frac{a_j^2}{\sum_{k=1}^j a_k^2}$$

Avec :

$CRT_j$  la contribution du facteur  $j$  à la variation de la réponse.

$a_j$  le coefficient du modèle associé au facteur  $j$ ,  $k$  le nombre de facteurs de l'étude.

Les contributions des facteurs sont alors ordonnées par ordre croissant puis représentées sous forme de diagramme en bâtons associé à une représentation cumulative.

L'effet des facteurs les plus importants contribue à expliquer la majorité des variations de la réponse. En revanche, les facteurs qui semblent peu significatifs, doivent être vérifiés s'ils ne sont pas impliqués dans une interaction, si cela n'est pas le cas, ces facteurs peuvent être supprimés de l'étude [23].

### II.9.4. Graphe d'adéquation du modèle

La construction du graphe d'adéquation du modèle repose sur un nuage de points qui matérialise en abscisse la variation de la réponse mesurée et en ordonnée la variation de la réponse calculée à partir du modèle obtenu.

La représentation de la première bissectrice permet de porter visuellement un jugement sur l'alignement des points : plus le nuage est proche de cette première bissectrice, plus le modèle décrit convenablement la variation des résultats d'essais. Le graphe d'adéquation permet alors de traduire graphiquement la qualité descriptive  $R^2$  ajustée du modèle.

### **II.9.5. Diagramme des coefficients**

Le diagramme des coefficients est obtenu directement à partir des résultats de l'analyse mathématique des résultats d'essais. Les estimations des coefficients des monômes du premier degré traduisent les effets moyens des facteurs. Les estimations des coefficients des monômes du second degré présents dans le modèle sont représentatives de la nature des interactions.

On utilise un histogramme pour représenter ces estimations. L'axe horizontal précise les différents termes du modèle polynomial en distinguant les monômes de degré 1 et les monômes de degré 2, respectivement représentatifs des effets moyens et de la nature des interactions. L'axe vertical indique la valeur des estimations des coefficients. On distingue alors immédiatement les effets moyens et les interactions importants.

**Références Bibliographiques**

- [1] ZhiyuWang, (2018). Permit trading with flow pollution and stock pollution, *Journal of Environmental Economics and Management* 91:118–132.
- [2] 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.
- [3] Auriol M., Y. Filali-meknassi et R.d. Tyagi (2007). Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. *Rev. Sci. Eau*, 20:89-108.
- [4] Soon, A.N., Hameed, B.H., (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photoassisted Fenton process. *Desalination* 269:1–16.
- [5] Servos M.R., D.T. Bennie, B.K. Burnison, A. Jurkovic, R. Mcinnis, T. Neheli, A. Schnell, S.A. Smyth Et T.A. Ternes (2005). Distribution of estrogens, 17 $\beta$ -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Tot. Environ.*, 336:155-170.
- [6] H. zolling, (1992). Color chemistry-synthesis, properties and application of organic dyes and pigments, *journal of photochemistry and photobiology A*, 67:385-386
- [7] S. Souabi, *Techniques Sciences Méthodes* 3 (1996) 181.
- [8] K. Kadriavelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions *Bioresource Technology* 87 (1) 129.
- [9] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas, (2003). *Journal of Hazardous Materials* B101 31.
- [10] E. Kallia , P. Talvenma, (2000). Environmental profile of textile wet processing in Finland, *J. Clean. Prod.* 8 143–154.
- [11] S, onder, M Celibi, MAltiktoglu, A Hatipoglu, H Kuzu, (2011). Decolorisation of naphtal bleu black using the horseradish peroxide, *Applied biochemistry and biotechnology*, 163:433-443
- [12] Schrank, S.G., Santos, J.N.R., Souza, D.S., Souza, E.E.S., (2007). Ecolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 186, 125–129.
- [13] Chanderia, K., Kumar, S., Sharma, J., Rakshit Ameta, R., Punjabi, P.B., (2017). Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as photo-Fenton like reagent. *Arabian J. Chem.* Volume 10, Supplement 1, Pages S205-S211.
- [14] American public health association, American water works association and water environment federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012
- [15] centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Détermination de la demande chimique en oxygène : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie

avec le bichromate de potassium, MA. 315 –DCO 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2016-04-18 (Révision 4), 12 p.

[16] B. Jain, A.K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, V.K. Sharma,(2018). Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes *Environ. Chem. Lett.* 16 :947–967.

[17] X. Jiang, L. Li, Y. Cui, F. Cu,(2017). New branch on old tree: Green-synthesized RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as a photo-Fenton catalyst for rapid decomposition of methylene blue. *Ceram. Int.* 43 :14361–14368.

[18] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati, D. Vione,(2015). Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (·OH) *Chem. Rev.* 115 (24) : 13051–13092.

[19] S. Chakma, V.S. Moholkar,(2015). Investigations in Synergism of Hybrid Advanced Oxidation Processes with Combinations of Sonolysis + Fenton Process + UV for Degradation of Bisphenol A *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (16) : 6855–6865.

[20] Q. Zhou, Y. Liu, G. Yu, F. He, K. Chen, D. Xiao, X. Zhao, Y. Feng, J. Li,(2017). Degradation kinetics of sodium alginate via sono-Fenton, photo-Fenton and sono-photo-Fenton methods in the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Polym. Degrad. Stab.* 135:111–120.

[21] J.J. Driesbeke, J. Fine, G. Saporta, “Plans d'expériences, Application à l'entreprise”, Technip, Ed Paris, 1997.

[22] L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, C. Wilkstrom, S. Wold, “Design of experiments, Principles and application”, Umetrics Academy, 2000.

[23] J. Faucher, ”Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue”, Thèse de l'INPT, 2006.

## *Chapitre III*

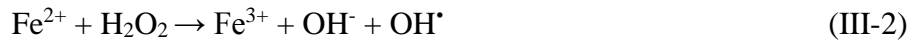
## Introduction

L'utilisation des colorants a augmenté de jour en jour dans le monde entier, en raison de la formidable accélération de l'industrialisation et du besoin croissant de couleurs variées. En conséquence, d'énormes quantités d'eaux usées contaminées par des colorants organiques et des produits chimiques sont rejetées dans l'environnement. La pollution de l'eau est de plus en plus une des préoccupations environnementales majeures à travers le monde. Les colorants azoïques sont les colorants synthétiques les plus courants et très préférés pour le revêtement, la teinture du cuir, l'impression sur papier et la teinture des textiles en raison de leur large gamme de couleurs, d'un meilleur profil de fermeté, facilité de modification structurelle et capacité de se lier à la plupart des fibres synthétiques [1]. Cependant, en raison des faibles propriétés d'épuisement, jusqu'à 20% à 40% du colorant initial reste non fixé et finit par aboutir dans l'effluent de [2]. La libération continue de colorants inutilisés dans les masses d'eau introduit des composés chimiques dangereux, toxiques pour la vie aquatique, les humains et les animaux, ainsi que des effets négatifs tels que la turbidité, DBO, DCO, dommages esthétiques sur les sites et des phénomènes d'eutrophisation [3,4,5]. De plus, les colorants et leurs intermédiaires sont également mutagènes et cancérigènes [6]. Il est urgent de maintenir un environnement propre pour la survie des vies aquatiques et terrestres. Cela a obligé de nombreux gouvernements à établir des restrictions environnementales et des lois concernant la qualité des eaux usées rejetées dans les flux naturels par les industries.

Un traitement et une élimination efficaces de la couleur nécessitent la rupture du chromophore du colorant. Les chromophores les plus importants dans les colorants sont les suivants : azo ( $-N = N-$ ), carbonyle ( $-C = O$ ), nitro ( $-N = O$ ) et quinoïde [7]. L'une des voies les plus prometteuses pour la dégradation de ces polluants est la conversion en leur état d'oxydation le plus stable, à savoir le  $CO_2$  et le  $H_2O$  et des anions inorganiques oxydés si les molécules contiennent des hétéroatomes. Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancés (POA) sont apparus comme une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées [8].

Les procédés d'oxydation avancé POA sont des méthodes qui reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives. Il s'agit de la formation in situ des radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que  $Cl_2$ ,  $ClO_2$  ou  $O_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques [9,10], les produit finaux sont des composés organiques simples tels le  $CO_2$  et  $H_2O$  [11]. Le procédé fenton a été découvert par fenton en 1894. Le réactif de fenton est un mélange de peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux pour l'oxydation des composés

organiques [12]. En 1934 le professeur Fritz Haber et Weiss (Fritz titulaire du prix de Nobel de chimie en 1918) ont trouvé que le fer ferreux initiant, catalyse la décomposition du peroxyde entraînant ainsi la génération des radicaux hydroxyles qui sont les espèces oxydantes, ces dernières impliquent une séquence réactionnelle complexe dans une solution aqueuse [13,14]



Réaction de Fenton et Gerber Weiss

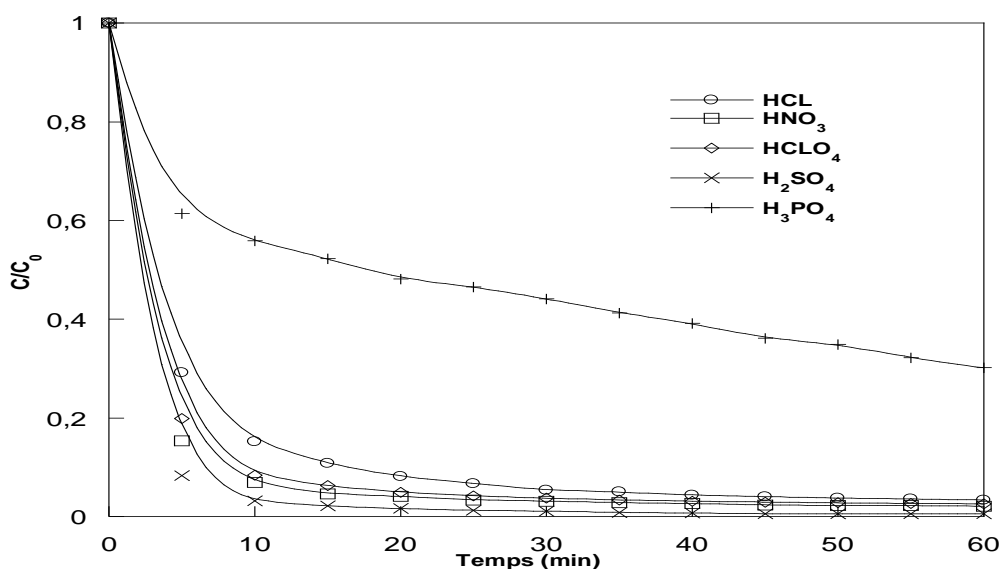


L'objectif de ce chapitre est d'utiliser différents procédés d'oxydation avancés pour éliminer le polluant NBB qui est un colorant azoïque. Le premier procédé interpellé est le Fenton classique, plusieurs paramètres sont optimisés, l'effet de l'ajout des sels et des métaux a été étudié ainsi que l'application directe sur des matrices réelles, et j'ai terminé par la modélisation de la dégradation par le logiciel Plan de Surface.

### III.1. Procédé Fenton

#### III.1.1. Influence de la nature de l'acide utilisé

Dans le but de la dégradation du NBB par le procédé fenton il faut tenir compte des réactions possibles mettant en jeu les espèces inorganiques présentes dans le milieu telles que les  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  [9], celle-ci pouvant complexer les ions ferreux ou ferriques, consommer les radicaux hydroxyles, ou générer des radicaux moins réactifs [10]. Pour mettre en évidence l'influence de la nature de l'acide utilisé pour acidifier la solution une série d'expérience a été réalisée avec des différents acides pour une concentration de 30 mg/L en NBB, 3 mg/L en fer et 50 mg/L en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , un pH de 3 et une vitesse d'agitation de 250 tr/min à une température de 25°C. Les différents acides utilisés sont le HCL, le  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Les résultats trouvés sont représentés dans la figure suivante :

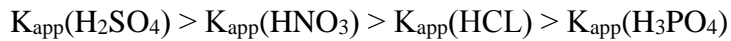


**Figure (III-1) :** effet de la nature de l'acide utilisé pour ajusté le pH sur la cinétique de la dégradation du NBB ([NBB] = 30 mg/L,  $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg/L}$ , pH = 3, T = 25±2°C,  $V_{\text{agitation}} = 250 \text{ tr/min}$ )

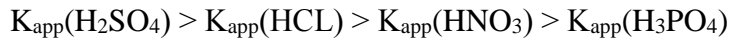
Les résultats obtenus montrent que la présence des ions phosphates conduit à une diminution remarquable de l'efficacité de la dégradation et cela à partir des 20 min de temps de contact, l'efficacité est de 51 % au lieu de 90 %. Le rendement final est seulement de 69 %. Dans le cas des autres ions étudiés l'efficacité d'élimination du polluant est supérieure à 90 % dans les 20 min et se termine avec un rendement final de 98 % dans 60 min de temps de contact avec des cinétiques plus ou moins rapides, les unes par rapport aux autres. Pour éclairer l'effet des ions Bouasla et Samar [15] ont tracé des courbes d'efficacité de décoloration en fonction du temps et des histogramme des constantes de vitesse pour la décoloration du Methyl violet et acide

Yellow et ont trouvé le classement suivant, basé sur la valeur de la constante de vitesse apparente  $K_{app}$

- Pour le Methyl violet :

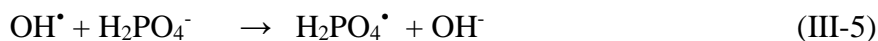


- Pour l'acide yellow :



Des résultats semblables ont été trouvés par [16] ainsi on peut conclure que la présence des ions sulfates  $SO_4^{2-}$  et nitrates  $NO_3^-$  a un effet négligeable sur l'efficacité de dégradation. Par contre la présence des ions phosphates  $PO_4^{3-}$  influe le rendement et la cinétique de la réaction. Cela peut être expliqué de deux façons [17,18] :

- Les ions phosphates peuvent piéger les radicaux hydroxyles suivant les réactions :



- Les ions phosphatés peuvent complexer les ions ferreux et ferriques responsable de la production des radicaux hydroxyles selon les réactions :

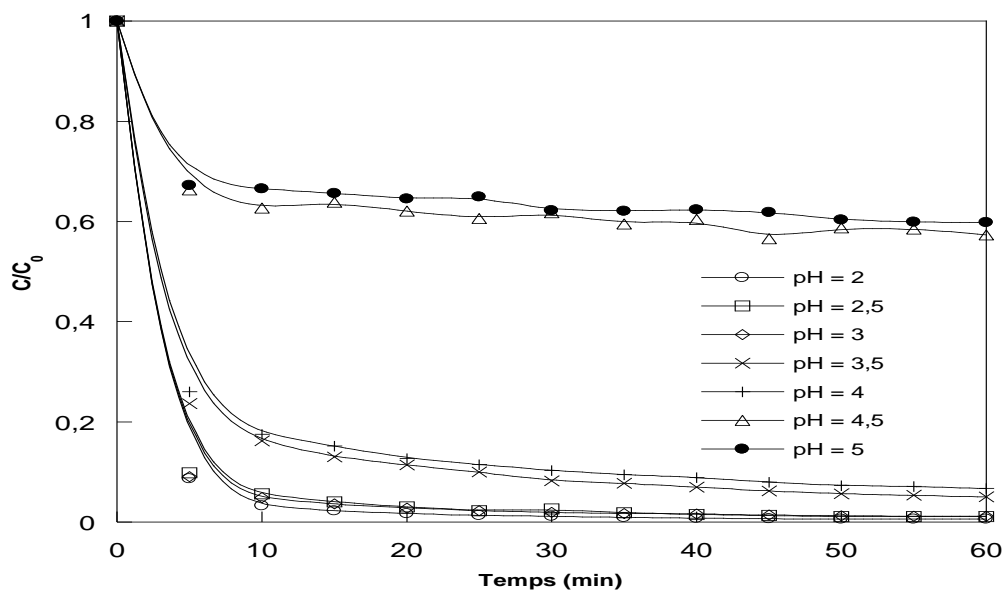


Les ions chlorures  $Cl^-$  influent le rendement et la cinétique de la réaction. Leur influence sera discutée dans l'étude de l'influence des sels. A partir de ces résultats nous pouvons conclure que l'acide nitrique  $HNO_3$  n'a pas d'effet et il sera utilisé dans la suite de l'étude.

### III.1.2. Influence du pH initial de la solution

Conventionnellement pour être efficace le procédé fenton nécessite, une zone de pH allant de 2,0 à 4,0, avec une valeur optimale à pH 2,8 déterminée par [12]. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 4,0, le fer ( $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique.

Pour étudier l'effet du pH sur la dégradation du NBB une série d'expériences a été réalisée a des pH allant de 2 jusqu'à 5, tandis que la  $[NBB] = 30 \text{ mg/L}$ ,  $[Fe^{2+}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{agit} = 250 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ C$  pour un temps de 60 min.

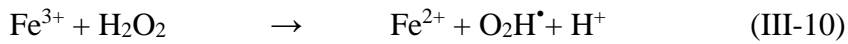
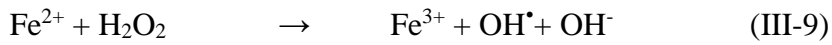


**Figure (III-2):** effet de la valeur du pH sur la cinétique de la dégradation du NBB ( $[NBB] = 30 \text{ mg/L}$ ,  $[Fe^{2+}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 2-5$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V_{agitation} = 250 \text{ tr/min}$ )

Dans la présente étude, l'effet du pH a été étudié entre 2 et 5. Il a été observé que le pH allant de 2 jusqu'à 3 est le pH optimal pour la dégradation rapide et complète du NBB dans les 20 minutes suivant le temps de réaction (figure III-2). La dégradation maximale est de l'ordre de 99 % environ. Bien que les pH 3,5 et 4 conduisent à une dégradation d'efficacité de l'ordre de 93 %, pour un temps de 50 minutes, ce qui était significativement plus long qu'à pH 3. Il a été rapporté que le pH de 3,0 était le plus efficace pour la dégradation de la matière organique [19,20]. En dehors de cela, les ions  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$  sont très stables à pH bas. La dégradation optimale d'autres polluants organiques par le procédé de Fenton a été obtenue à pH 3. Ces résultats ont été rapportés dans plusieurs autres études [21,22].

Pour des valeurs de pH allant de 4,5 jusqu'à 5 l'efficacité de la dégradation diminue significativement de 98 % jusqu'à 40 % et 43 % respectivement en un temps de 60 min. De nombreux résultats semblables ont révélé que la dégradation des colorants organiques par le procédé Fenton est principalement régulée par le pH. Il est efficace dans une plage de pH comprise entre 2 et 4, générant la quantité optimale de radicaux hydroxyles nécessaires à la dégradation. Une valeur de pH faible (inférieure à 2,0) entraîne la formation des complexes avec le fer, la formation d'ions oxonium ( $H_3O_2^+$ ) et le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions  $H^+$ . La formation d'ions oxonium est la principale raison de la baisse d'efficacité dans des solutions très acides. Cette réaction réduit la concentration en  $H_2O_2$  utile pour la génération de radicaux hydroxyles [20,23].

La quantité des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) produite selon la réaction (III-9) est importante à pH optimal à cause de la forte régénération des molécules de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, l'équilibre de solubilité est contrôlé par les ions ferreux et les hydroxydes ferriques [24].



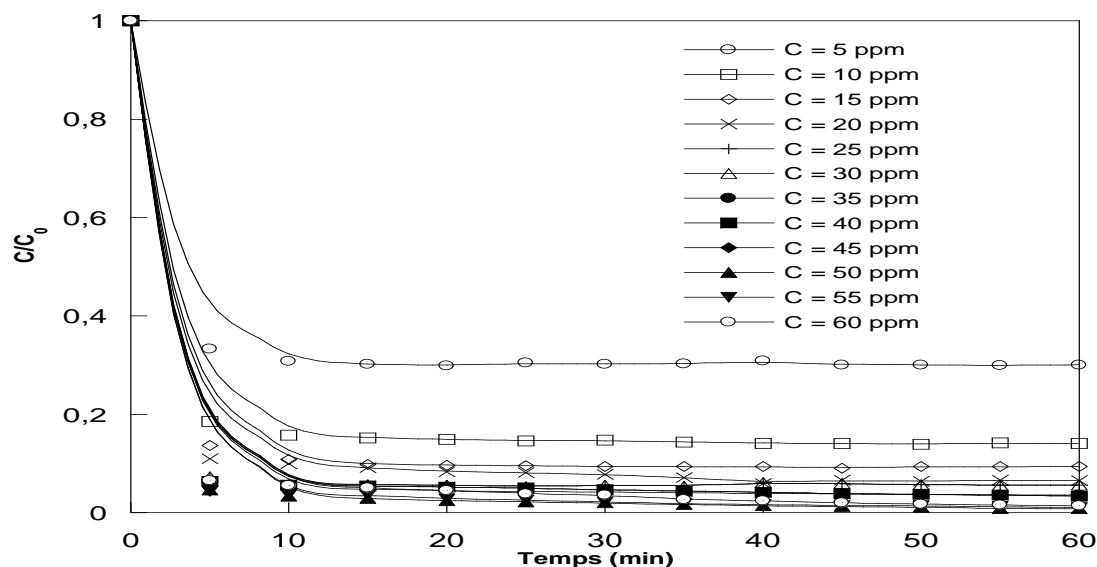
Cependant, à pH supérieur à 4, l'efficacité de la dégradation diminue d'une manière significative. Cela est dus d'une part, à la précipitation des cations ferriques par les ions hydroxyle en formant le complexe ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) et l'équilibre est contrôlé seulement par l'hydroxyde ferrique. Ce dernier réduit le taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène [24]. Pour des valeurs de pH plus élevées ( $\text{pH} > 5$ ), l'efficacité du procédé Fenton diminue encore plus. Le peroxyde d'hydrogène devient instable en solution et se décompose rapidement en oxygène moléculaire. Par conséquent, la formation des radicaux hydroxyles est réduite.

Certaines tentatives ont été faites pour augmenter la transformation de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  en utilisant des agents chélateurs ou réducteurs. L'hydroxylamine est un agent réducteur inorganique typique du  $\text{Fe}^{3+}$  et a une activité de réduction sur une large plage de pH. La présence de hydroxylamine facilitait la génération de  $\text{Fe}^{2+}$  dans un système de Fenton et de ce fait, augmentait la plage de pH de travail à 5,7 [7,25].

### III.1.3 Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

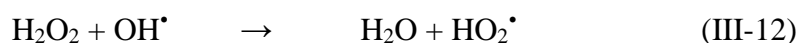
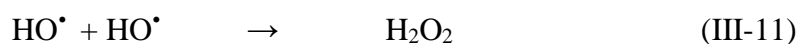
L'oxydation des colorants dans le procédé fenton s'effectue par les radicaux hydroxyles, ces derniers provient directement de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le fer. Pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur la dégradation du NBB une série d'expériences a été réalisée, les résultats sont illustrés dans la figure (III-3).

L'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] a augmenté l'efficacité du procédé Fenton. Après 10 minutes, l'efficacité de la dégradation augmente de 68,7% correspondant à une concentration du peroxyde égale à 5 mg/L jusqu'à 96,2 % pour une concentration du peroxyde égale à 50 mg/L. Cette accroissement de la concentration du peroxyde d'hydrogène accrue l'élimination du polluant car cette augmentation est principalement attribuée aux réactions accélérées de Fenton et aux générations de radicaux hydroxyles ultérieurs [26].



**Figure (III-3) :** effet de la concentration du  $H_2O_2$  sur la cinétique de la dégradation du NBB ( $[NBB] = 30 \text{ mg/L}$ ,  $[Fe^{2+}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 5\text{-}60 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ C$ ,  $V_{\text{agitation}} = 250 \text{ tr/min}$ )

on a observé une diminution de l'efficacité du processus de Fenton avec une augmentation supplémentaire de la concentration de peroxyde d'hydrogène à partir de 55 mg/L, en raison de réactions accrues entre le peroxyde d'hydrogène et les radicaux hydroxyles, comme dans la réaction (III-11) [26]. La recombinaison de radicaux hydroxyles à une concentration élevée en peroxyde d'hydrogène réaction (III-12) est similaire à l'autre réaction de piégeage qui réduit l'efficacité du procédé de Fenton. Un résultat similaire a été observé par [20,27,28].



Une tendance et des résultats similaires ont été trouvés [24,29], où l'efficacité de décoloration est passée de 26,6 % à 84,3 % en 15 minutes lorsque la concentration en  $H_2O_2$  est augmentée de 0,02 à 0,4 M.

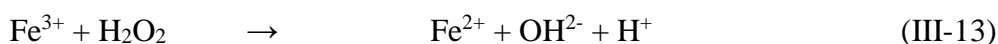
#### III.1.4. Influence de la concentration du fer

Pour arriver à déterminer l'impact de la concentration initiale du fer sur la dégradation du NBB, une série d'expériences a été réalisée avec des concentrations en solution fer allant de 1 mg/L jusqu'à 15 mg/L à un  $pH = 3$ . Les résultats sont représentés dans la figure (III-4).

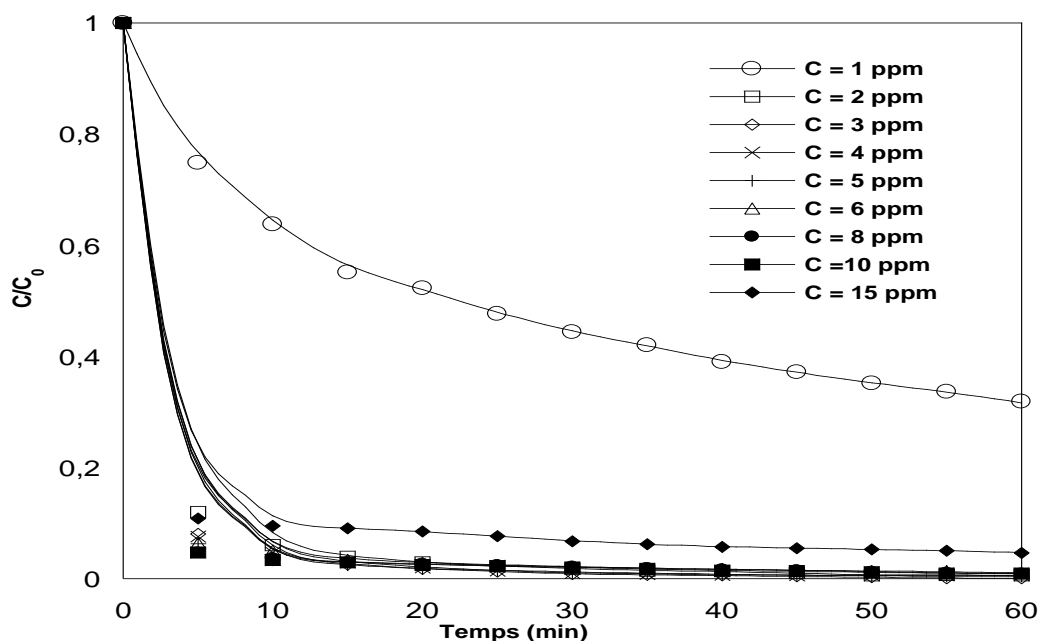
Il ressort de ces résultats que l'ajout des ions ferreux même à des faibles concentrations conduit à la dégradation du NBB avec une efficacité est de 78 % pendant 60 min de temps de contact

pour une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  de l'ordre de 1 mg/L. L'ajout des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à une concentration de 3 mg/L permet d'atteindre une efficacité de décoloration de l'ordre de 98 % après 20 min de traitement. En effet, l'ajout des ions ferreux favorise la génération des radicaux hydroxyles dans la solution selon la réaction de Fenton (équation III- 2) [30].

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



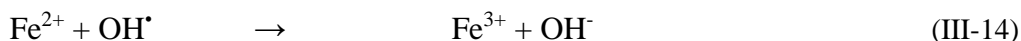
D'autre part, la figure (III-4) montre que la cinétique de dégradation du NBB varie en fonction de la concentration initiale du fer ferreux. En effet, l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de 1 jusqu'à 3 mg/L permet d'augmenter l'efficacité de la décoloration de 78 à 98 % après 20 min de traitement. Pour les valeurs allant de 3 jusqu'à 10 mg/L l'ajout du  $\text{Fe}^{2+}$  n'a plus d'influence ni sur la cinétique ni sur l'efficacité du traitement.



**Figure (III-4):** effet de la concentration des ions ferreux sur la cinétique de la dégradation du NBB ( $[\text{NBB}] = 30$  mg/L,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1-15$  mg/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50$  mg/L,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{agitation}} = 250\text{tr/min}$ )

Toutefois, l'ajout excessif du catalyseur agit négativement sur l'efficacité de dégradation du colorant. L'utilisation d'une concentration de 15 mg/L en ions  $\text{Fe}^{2+}$  diminue l'efficacité de la dégradation et cela de 98 à 90 % après 20 min de traitement. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux de recherche utilisant le procédé Fenton [31, 32, 33, 34]. Ce phénomène a été expliqué par la présence des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles. Ces

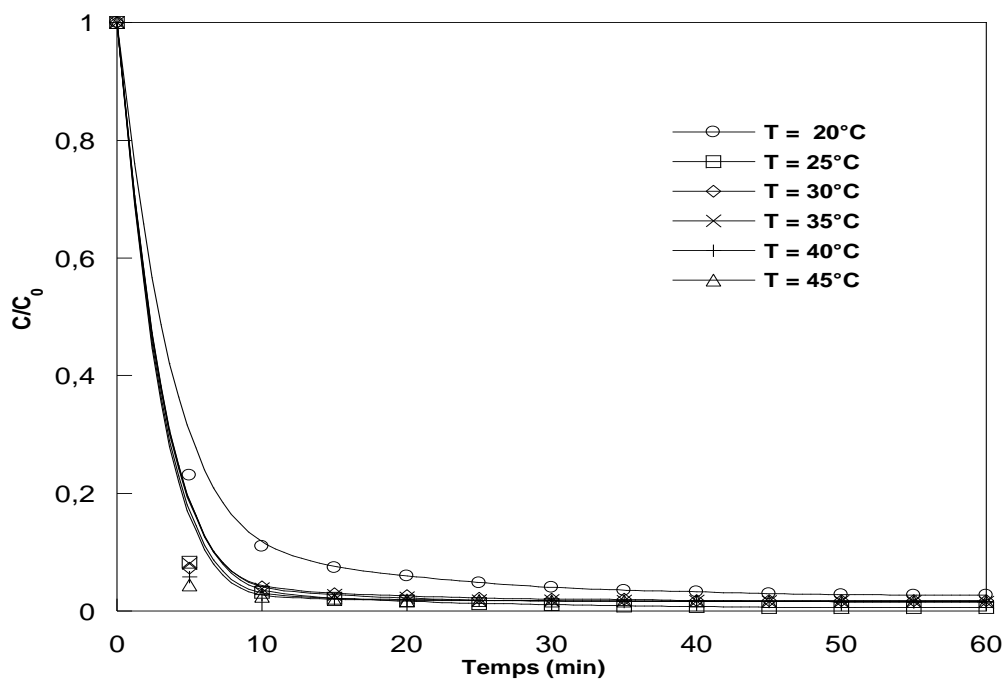
derniers réagissent avec les ions ferreux pour donner des ions ferriques selon la réaction (III-14). Les ions ferreux se comportent dans ce cas comme des piègeurs de radicaux hydroxyles



[35] a travaillé sur la dégradation des pesticides tels que le chlortoluron, le carbofurane et le bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés et a confirmé que l'utilisation d'une forte concentration en fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (III-14) qui a lieu entre  $\text{OH}^{\bullet}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Cependant, après les 5 premières minutes de réaction, le mécanisme réactionnel est indépendant du système choisi car  $\text{Fe}^{3+}$  prédomine dans les deux cas.

### III.1.5. Influence de la température

Généralement peu de travaux ont étudié l'influence du paramètre température sur le procédé fenton. La température affecte la réaction entre le fer et le peroxyde d'hydrogène et par conséquent elle va influencer la cinétique et l'efficacité de la dégradation des colorants, l'augmentation de la température accroît le nombre de collision entre les molécules et conduit donc à augmenter la vitesse de l'oxydation [32]. Pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur la dégradation du NBB une série d'expérience a été réalisée à des différentes valeurs de température, les résultats trouvés sont représentés dans la figure suivante :



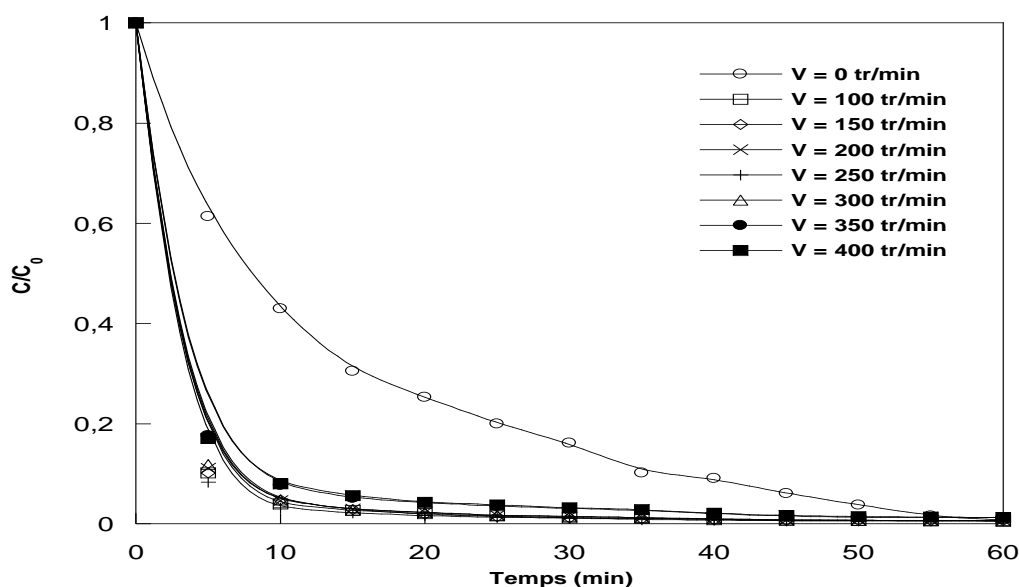
**Figure (III-5) :** effet de la température sur la cinétique de la dégradation du NBB ( $[\text{NBB}] = 30 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = (20-45) \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{agitation}} = 250 \text{tr/min}$ )

D'après la figure (III-5) on constate que plus la température augmente plus la cinétique de dégradation devient plus rapide. En effet l'augmentation de la température accélère la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux sous toutes ses formes, ce qui permet de produire plus des radicaux hydroxyles et par conséquent d'obtenir une cinétique plus rapide et une efficacité plus élevée [37, 38, 39].

La température donc, agit de manière positive sur la cinétique de dégradation. Une température Suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Ainsi, une étude a montré qu'une température de +4°C inhibait la minéralisation du benzo[a]pyrène [40]. Au-delà de 55 °C la température favorise la décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau ce qui influera sur la dégradation [38]. D'autres travaux ont trouvé que le Méthyl Violet se dégrade mieux à une température optimale de 50 °C [41] par contre pour l'acide Yellow 99, le rendement maximal est obtenu à une température comprise entre 60 et 70 °C [42]. En général des températures supérieures à 60°C ne sont plus utilisées [43], car le procédé devient énergivore.

### III.1.6. Influence de la vitesse d'agitation

Pour voir l'effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité et la cinétique de la dégradation pour le NBB a la concentration initiale de 30 mg/L, une série d'expériences a été réalisée à la température 25 °C sous les vitesses d'agitation suivantes : 0, 100, 150, 200, 250, 300, 350 et 400 tr/min. les résultats sont représentés dans la figure (III-6-).

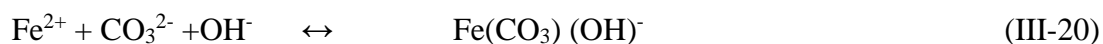
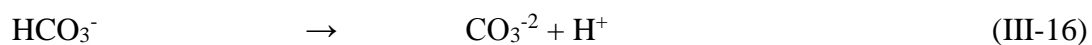
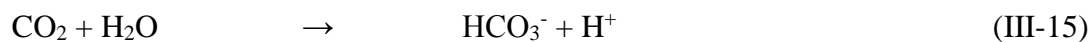


**Figure (III-6) :** effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de la dégradation du NBB ([NBB] = 30 mg/L,  $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg/L}$ , pH = 3,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{agitation}} = (250-400) \text{ tr/min}$ )

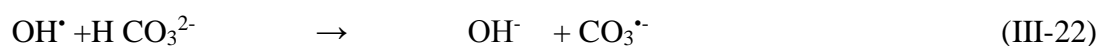
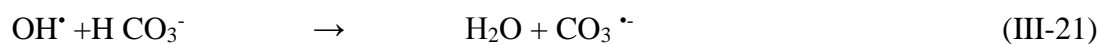
D'après la figure (III-6) on remarque que la vitesse d'agitation joue un rôle très important dans la cinétique de la réaction sans affecter le rendement final. Pour une vitesse nulle, on remarque que la cinétique est très lente comparativement aux autres vitesses. On obtient un rendement final supérieur à 98 % qu'après 55 min de temps de contact à vitesse nulle. Pour des vitesses supérieures ce rendement est obtenu uniquement après 20 min. On remarque aussi que plus la vitesse d'agitation augmente plus la cinétique est rapide et cela jusqu'à la vitesse de 250 tr/min qui sera prise comme une vitesse optimale dans tout le travail. Au-delà de cette valeur l'effet de la vitesse d'agitation n'a aucune influence.

En général la vitesse d'agitation améliore l'homogénéisation et le transfert de matière entre les différentes espèces chimiques. Lorsque la vitesse d'agitation augmente elle s'accompagne par l'accroissement rapide de la dégradation.

Les vitesses élevées conduisent à l'aspiration des gaz tels que CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sous l'influence de l'agitation. Le CO<sub>2</sub> dissout dans la solution produit les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (réaction III-15 et III-16). Ces ions sont capables de complexer le fer ferreux (réaction 16 à 19) [15].

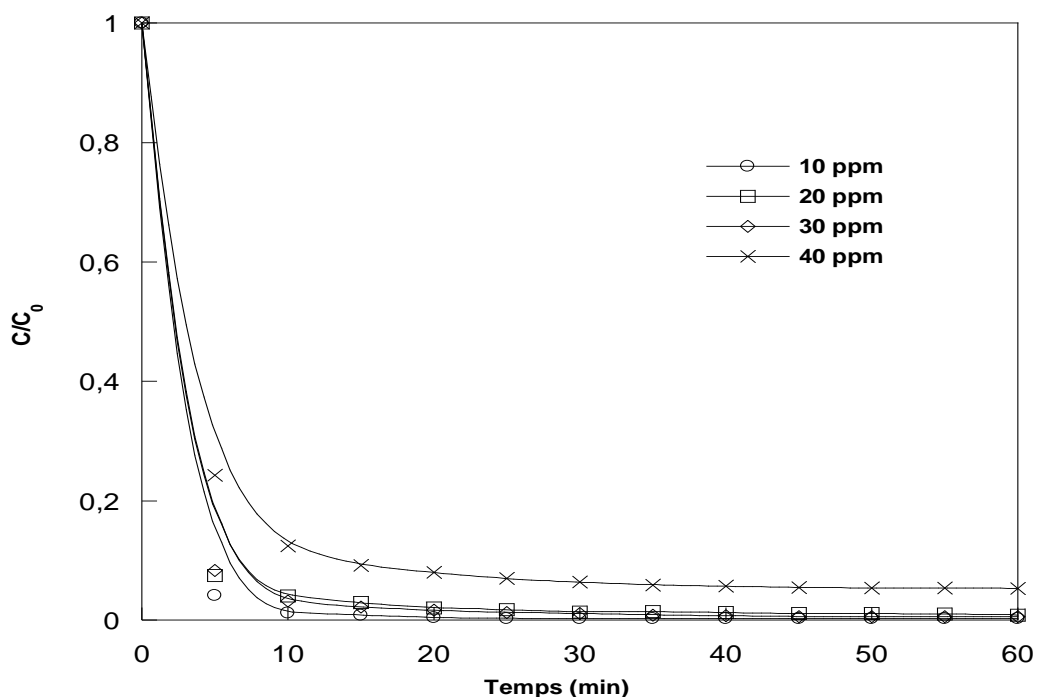


De même ils peuvent aussi piéger les radicaux hydroxyles et réduire l'efficacité du procédé selon les équations (III-21) et (III-22) [11]



### III.1.7. Influence de la concentration du colorant

La concentration initiale du colorant est un paramètre important dans les applications pratiques. Les effets des concentrations initiales de colorant de 10, 20, 30, 100, 40 mg/L sur l'efficacité de décoloration et d'élimination du NBB ont été évalués à 50 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de 3 mg/L en Fe<sup>2+</sup> à pH 3, les résultats sont représentés dans la figure suivante :



**Figure (III-7) :** effet de la concentration initiale du polluant sur la cinétique de la dégradation du NBB ( $[NBB] = 10\text{-}40\text{ mg/L}$ ,  $[Fe^{2+}] = 3\text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 50\text{ mg/L}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ C$ ,  $V_{agitation} = 250\text{tr/min}$ )

Comme le montre la figure (III-7), l'efficacité d'élimination de la couleur diminuait progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ceci est dû à la non disponibilité d'un nombre suffisant de radicaux hydroxyles. La raison présumée est que lorsque la concentration initiale du NBB est augmentée, la concentration en  $OH^\cdot$  n'est pas augmentée de manière correspondante. Cela pourrait être dû au fait que l'augmentation de la concentration en colorant veut dire une augmentation du nombre de molécules du colorant alors que le nombre d' $OH^\cdot$  est resté le même. Cependant, plus la concentration en colorant est faible mieux et rapidement il est décoloré. Dans notre cas un temps de 20 minutes est suffisant pour décolorer le colorant de concentration inférieure à 40 mg/L.

D'autres travaux ont montré la dépendance de l'efficacité de décoloration en fonction de la concentration initiale du colorant, dans la gamme comprise entre  $2 \cdot 10^{-5}$  et  $1 \cdot 10^{-4}$  M avec une concentration en peroxyde d'hydrogène  $[H_2O_2]$  égale à 0,2 M et une concentration du catalyseur égale à 0,1 g/L. L'efficacité diminue à mesure que la concentration du colorant augmente [29]. D'autres études ont obtenu une efficacité de 78,2 % après 10 min de temps de contact pour une

concentration en colorant égale à  $2 \cdot 10^{-5}$ . Une efficacité de 92,8 % après 60 min de temps de contact pour une concentration initiale de colorant égale à  $10^{-4}$  M [44].

D'autres résultats trouvés dans la littérature sont semblables à nos résultats trouvés. Hameed et al ont montré que pour des concentrations constantes en peroxyde d'hydrogène et de fer constantes et en raison d'une concentration élevée en polluant l'efficacité de dégradation a diminué considérablement [45]. Bouasla et Samar ont obtenu des résultats similaires lors de la dégradation de Methyl violet 6B par le procédé fenton [15]. Ce même résultat a été aussi rapporté par Lounis et Samar lors de la dégradation de l'acide orange par le même procédé [46].

[47] ont travaillé sur la dégradation des effluents textiles par les enzymes. Ils ont trouvé que pour toutes les concentrations initiales étudiées, le degré de décoloration était rapide au cours de la période initiale de temps de contact (40 heures), après quoi le taux de décoloration diminuait progressivement avec l'augmentation de la concentration du polluant. Cela peut être attribué au fait qu'à des concentrations plus élevées en colorant, l'efficacité des enzymes à reconnaître les molécules de colorant en tant que substrat diminue, ce qui diminue à son tour la vitesse de réaction.

### **III.1.8. Influence des matrices réelles**

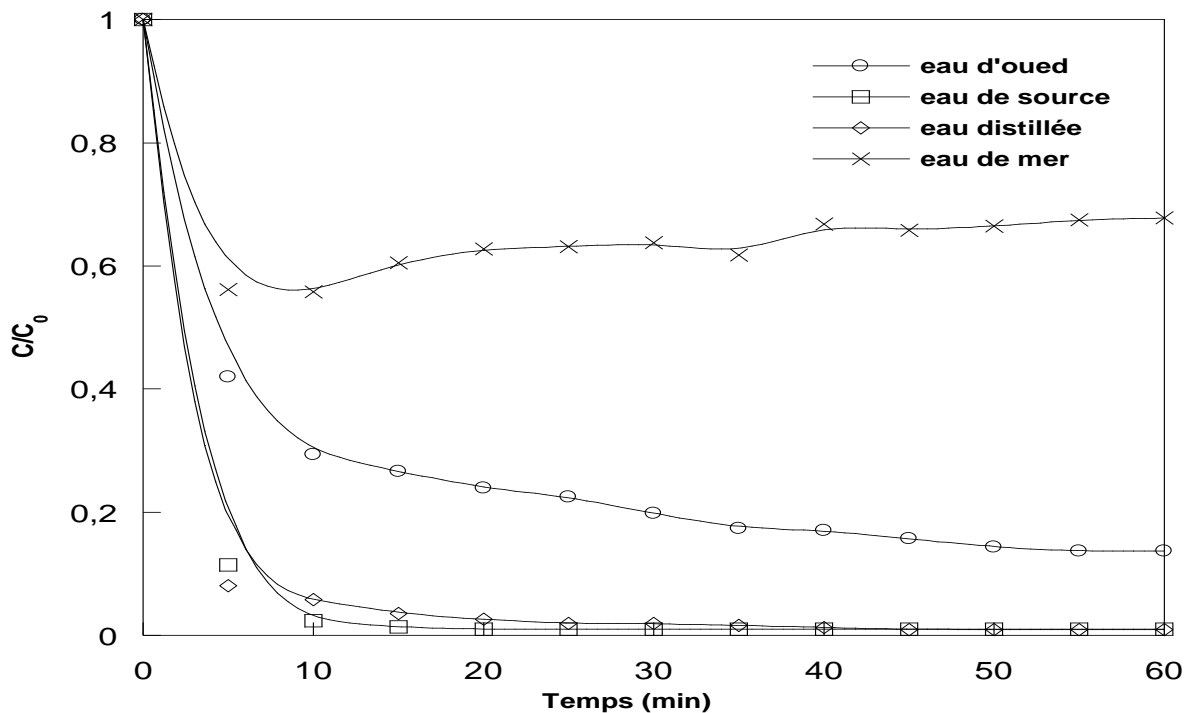
Ces dernières années, un certain nombre d'études ont été consacrées à diverses méthodes, notamment l'adsorption, la précipitation et la floculation chimique, la photolyse, l'oxydation et la réduction chimique, le traitement électrochimique et l'extraction de paires d'ions dans le traitement des eaux usées [43]. Cependant, la plupart de ces méthodes sont coûteuses, ont une applicabilité limitée, nécessitent des produits chimiques supplémentaires, ce qui entraîne une accumulation de boues et la production de polluants secondaires nécessitant un traitement supplémentaire [43]. La plupart des eaux usées de colorant rejetées par les usines textiles ont généralement un pH compris entre 8 et 9 [44].

Dans cette étude nous avons essayé d'appliquer le procédé fenton dans les conditions optimum trouvées dans le milieu naturel, pour cela nous avons choisi trois types d'eau qui existent dans la nature et qui peut être contaminés par le polluant NBB, il s'agit d'une eau de source qui se trouve sur le marché dont la composition est :  $\text{Ca}^{2+}$  : 99 mg/L,  $\text{Mg}^{2+}$  : 24 mg/L,  $\text{Na}^{2+}$  : 15,8 mg/L,  $\text{K}^{+}$  : 2,1 mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  : 68 mg/L,  $\text{HCO}_3^{-}$  : 265 mg/L,  $\text{Cl}^{-}$  : 72 mg/L,  $\text{NO}_3^{-}$  : 15 mg/L.

Une eau de mer dont la composition est la suivante :  $\text{Ca}^{2+}$  : 0,4 g/L,  $\text{Mg}^{2+}$  : 1,3 g/L,  $\text{Na}^{2+}$  : 11 g/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  : 3 g/L,  $\text{Cl}^{-}$  : 20 g/L avec une salinité de 35 g/L. et finalement l'eau d'oued

Seybouse dont les caractéristiques sont les suivantes : Acidité de 8,21, Saturation en oxygène 36,61 %,

DBO<sup>1</sup> : 18,33 DCO<sup>2</sup> : 124,3 : NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : 5,58 g/L, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> : 2,29 g/L, Ammonium 9,18 g/L. les résultats obtenus sont illustrés dans le graphe suivant :

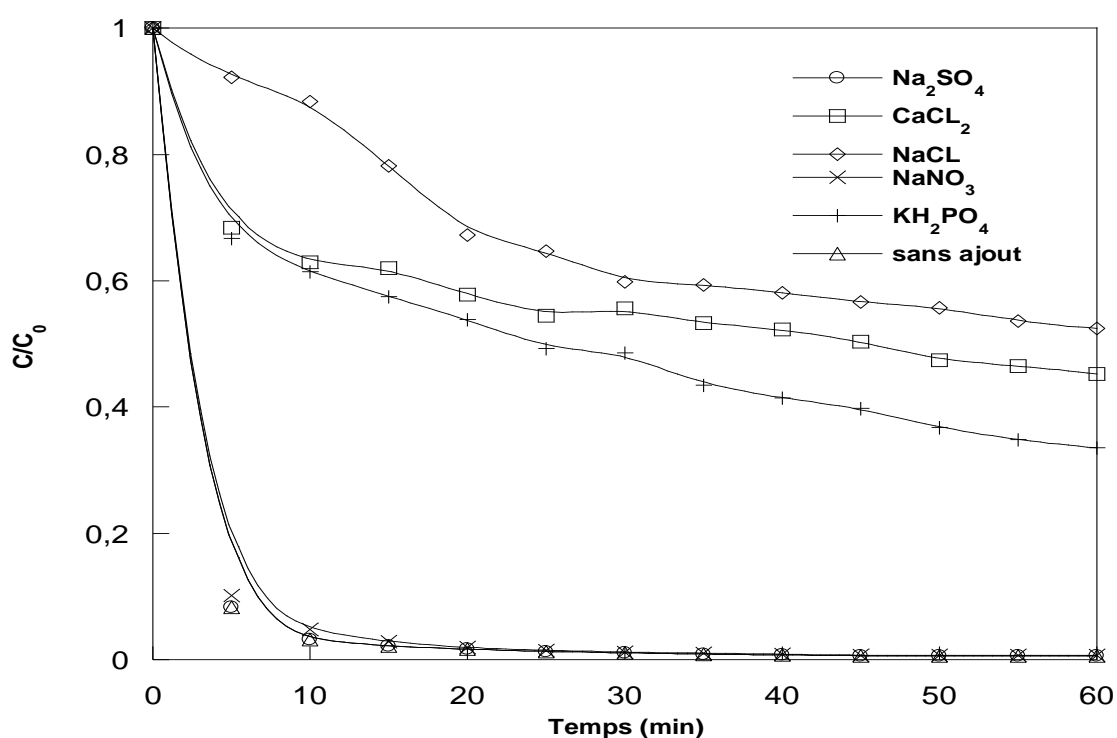


**Figure (III-8) :** effet de la dégradation du NBB dans les matrices réelles ([NBB] = 30 mg/L, [Fe<sup>2+</sup>] = 3 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mg/L, pH = 3, T = 25±2°C, V<sub>agitation</sub> = 250tr/min

D'après la figure (III-8) la dégradation du colorant dans l'eau de source n'a pas été influencée et on arrive à avoir une efficacité supérieure à 90 % dans les 20 premières minutes, chose prometteuse pour que ce procédé soit appliqué réellement dans la décontamination des eaux de source. Pour l'eau de l'oued on remarque que la dégradation a été inhibée et qu'à partir de 20 minutes la cinétique devient lente, on atteint une efficacité de 72 % seulement, alors que pour l'eau de source et l'eau distillée on a obtenu une efficacité supérieure à 90 %, avec un rendement final égale à 81,6 %, cela peut être expliqué par la présence des ions phosphatés dans l'eau de l'oued. Pour l'eau de mer la dégradation est inhibée dès les premières minutes, seulement 32 % du colorant a été éliminé, cette inhibition de la dégradation peut être expliquée par la présence des sels qui peuvent complexer le fer et piéger les radicaux hydroxyles [48]. Pour bien expliquer cette inhibition de la dégradation du NBB dans l'eau de mer et l'eau de l'oued, l'étude de l'influence des sels et des métaux s'avère nécessaire

### III.1.9. Influence de l'ajout des sels

Pour arriver à bien comprendre la cause de l'inhibition de la dégradation du NBB dans l'eau de mer par le procédé fenton, une série d'expérience a été réalisée par l'ajout de différents sels à une solution d'eau distillée contaminée par le NBB. Les sels en question sont les sulfates, les nitrates et les chlorures de sodium, le dihydrogénophosphate, ces sels lors de leurs dissociation fournissent les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et finalement  $\text{PO}_4^{3-}$  présents dans le milieu naturel. La concentration des sels choisis pour ces expériences est de 2 g/L, les résultats trouvés sont représentés dans la figure (III-9-).



**Figure (III-9)** : effet de l'ajout des sels sur la cinétique de la dégradation du NBB ( $[\text{NBB}] = 30 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{agitation}} = 250 \text{ tr/min}$ )

La figure (III-9) montre qu'en présence de NaCl l'efficacité de dégradation du colorant a diminué de façon spectaculaire en raison de l'ajout de 2 g/L de NaCl. Ce comportement peut être attribué au piégeage des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par l'ion  $\text{Cl}^-$ .

On sait que  $\text{Cl}^-$  réagit avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  formant ainsi le radical  $\text{OHCl}^\bullet$  suivant la réaction (III-23) avec une constante de vitesse rapportée de  $3,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à pH compris entre 2 et 3 [49,50]. Le radical  $\text{OHCl}^\bullet$  généré est moins réactif que le radical  $\text{OH}^\bullet$ , ce qui entraîne une dégradation plus lente du colorant NBB.

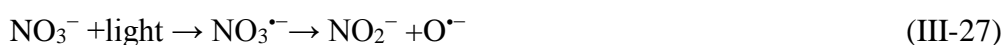


Les ions  $\text{Cl}^-$  peuvent aussi diminuer l'efficacité de dégradation en complexant le fer et en formant des complexes suivant les réactions :



D'après la figure (III-9) on constate que les effets des ions nitrates sur l'efficacité de dégradation du NBB par le procédé fenton sont négligeables. Des rapports antérieurs ont montré les mêmes résultats [52, 41,46]. Ceci est dû à ce que les ions nitrates ne réagissent pas avec le fer ferreux pour former des complexes ni avec les radicaux hydroxyles [52].

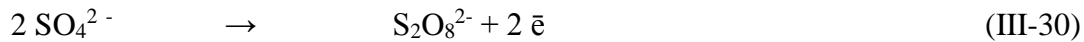
Taha M. Elmorsi et al [53] lors de la décoloration du colorant azoïque rouge 73 Mordant dans l'eau sous traitement  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV et photo-Fenton, leur résultats indiquaient qu'en présence de 0,05 g/L de  $\text{NO}_3^-$ , la constante de vitesse diminuait d'environ 50 % c'est-à-dire de 0,081 (en l'absence de  $\text{NO}_3^-$ ) à 0,041  $\text{min}^{-1}$ . Cela peut être attribué au piégeage des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par les ions  $\text{NO}_3^-$  réduisant ainsi la disponibilité des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  pour le processus de photodégradation. Cependant, en augmentant la concentration de  $\text{NO}_3^-$  de 0,05 à 1 et de 1 à 2 g/L, le taux de photodégradation constant a augmenté de à 0,057 et à 0,053  $\text{min}^{-1}$  respectivement. L'irradiation de l'ion  $\text{NO}_3^-$  peut produire des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dus à la protonation rapide de  $\text{O}^{\bullet-}$  produit comme suit :



Il semble qu'à une faible concentration en  $\text{NO}_3^-$  l'effet de piégeage (III-29) par le  $\text{NO}_3^-$  généré photo chimiquement (III-27) est prédominant tandis que, à des concentrations plus élevées, les réactions de compétition deviennent prédominantes conduisant à la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (III-28) qui contribuent à améliorer les taux de décoloration.

D'après la figure (III-9) on remarque aussi que même l'ajout des ions sulfate n'influe pas sur l'efficacité de dégradation du NBB. Ce résultat est confirmé par plusieurs travaux dans la

littérature [15, 46, 42]. Dans des milieux très acides (pH 3), les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  peuvent se transformer en  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [51] suivant les réactions ci-dessous :



Leurs pouvoir d'oxydation est de 2,60 V [46]

Dans des conditions neutres ou basiques (pH de 7,0 et 9,0), les radicaux sulfates peuvent se convertir en radicaux hydroxyles grâce à l'équation



Dans le cas des ions hydrophosphate, l'oxydation est clairement inhibée, et l'efficacité de la dégradation diminue d'une manière significative. L'effet inhibiteur des anions sur les taux de dégradation des composés organiques dépend non seulement du phénomène de piégeage des radicaux  $\text{OH}^{\cdot}$  mais aussi de la complexation des ions ferreux, les ions qui interviennent dans la génération de radicaux  $\text{OH}^{\cdot}$ . A  $\text{pH} \leq 3$ , le phosphate existe principalement sous forme de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et peut également donner des réactions complexes avec des ions ferreux et ferriques, réactions (III-7) et (III-8). Ces complexes retardent la réaction, ce qui empêche la production de radicaux hydroxyles et la diminution du taux d'oxydation [54].

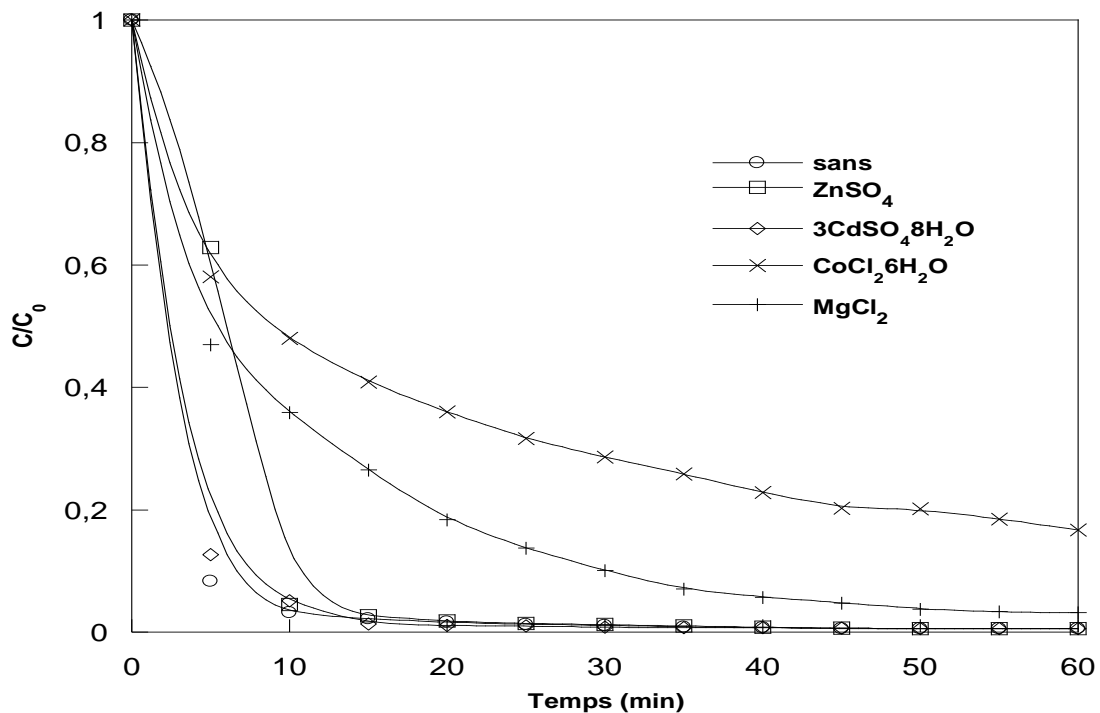
### III.1.10. Influence de l'ajout des métaux

Dans les rejets textiles plusieurs types de sels et de métaux sont présents, pour arriver à déterminer l'influence des ions métalliques une série d'expérience a été réalisée en utilisant les sels de métaux suivants :  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{COCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  avec une concentration de 2 g/L. les résultats sont représentés dans la figure (III-10). D'après cette figure il apparaît clairement que la diminution de la cinétique et le rendement de dégradation du colorant dépendent du métal utilisé. Les effets des métaux sur la dégradation des colorants sont négligeables [15]. Cette inhibition est due aux ions de chlorure et sulfate libérés dans la solution. Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène [55].



Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont les suivants : Fe, Cr

(VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium [56].

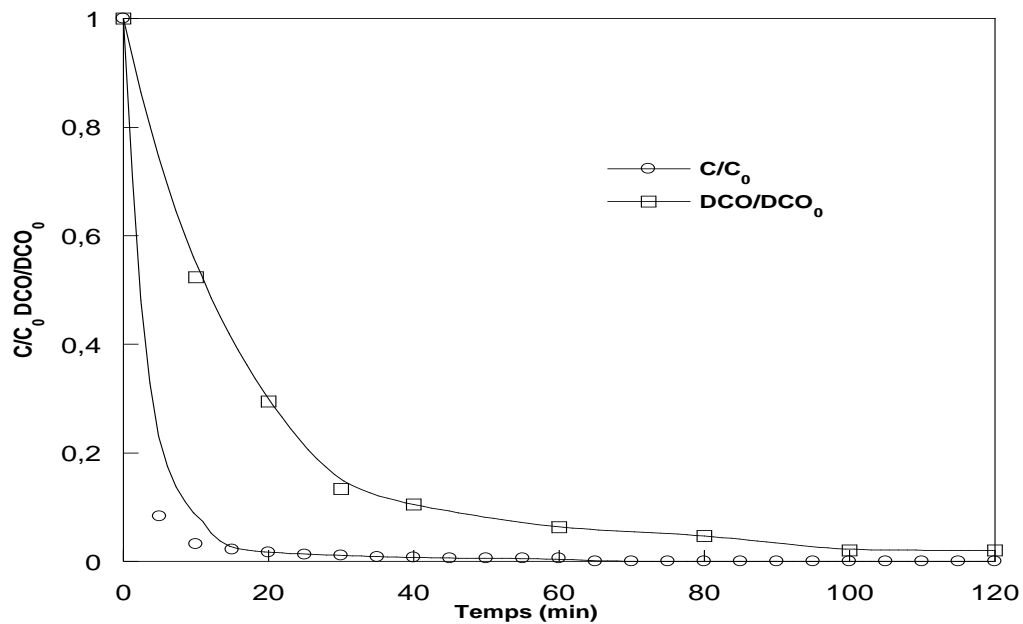


**Figure (III-10)** : effet de l'ajout des métaux sur la cinétique de la dégradation du NBB ([NBB] = 30 mg/L,  $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg/L}$ , pH = 3,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{agitation}} = 250 \text{ tr/min}$ )

### III.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

Après avoir fait l'étude de la dégradation du colorant NBB par le procédé fenton et l'optimisation des paramètres qui influent l'efficacité, le rendement était de 99 % au bout de 40 min seulement. On réalise dans ce cas on parle d'une décolorisation et oxydation de la molécule du polluant, pour confirmer nos résultats et pouvoir dire que c'est une dégradation, une étude de la DCO s'avère nécessaire

Les résultats représentés sur la figure (III-11) montrent clairement que l'utilisation du procédé fenton avec les paramètres optimaux pour la dégradation du NBB conduit à un abattement de 94,78 % de la DCO après 120 min de traitement. La cinétique de l'abattement de la DCO est relativement lente comparée à la cinétique de la décolorisation, cela peut être expliqué par la formation des produits intermédiaires qui nécessitent plus de temps pour qu'ils soient oxydés. De nombreux travaux ont démontré l'aptitude du procédé fenton à dégrader une large variété de colorants azoïques [15,46].



**Figure (III-11) :** évolution de la DCO et de la dégradation du NBB ([NBB] = 30 mg/L, [Fe<sup>2+</sup>] = 3 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mg/L, pH = 3, T = 25±2°C, V<sub>agitation</sub> = 250tr/min)

### III.3. Plan de Plackett-Burman

Le plan de Plackett-Burman est très fréquemment utilisé pour étudier les effets des paramètres opératoires. C'est un double facteur (c'est-à-dire -1 et +1) qui identifie des variables significatives pour la dégradation du NBB en sélectionnant «n» variables dans les expériences. A partir des résultats trouvés auparavant neuf facteurs seront choisis dans la présente enquête, La conception matricielle de Plackett-Burman est représentée dans le tableau (1). L'effet principal a été calculé essentiellement comme une différence entre la moyenne mesurée de chaque variable effectuée à un niveau haut (+1) et à un niveau bas niveau (-1). Cette conception a filtré les variables basées sur un modèle de premier ordre [57]

**Tableau (III-1)** les variables et les intervalles choisis pour tous les facteurs

	C <sub>0</sub> NBB (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	T (°C)	V <sub>agitation</sub> (tr/min)	pH	Nature acide	CaCl <sub>2</sub> (g/L)	NaCl (g/L)
<b>Min</b>	10	1	1	20	100	1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0
<b>Max</b>	30	3	50	30	300	4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	2

Le design de Plackett-Burman est un outil essentiel dans la sélection des effets des variables du processus fenton sur le rendement. Il peut réduire considérablement le nombre d'expériences répétitives.

### **III.3.1. Matrice d'expérience**

Beaucoup de travaux qui utilisent les plans de surface optent pour une matrice PLACKETT-BURAMAN pour étudier l'influence des paramètres expérimentaux, notamment dans notre étude pour évaluer l'influence des facteurs choisis sur l'efficacité de la dégradation du NBB. Les plans PLACKETT-BURMAN sont les plus simples et les plus utiles, ces plans permettent de calculer l'effet moyen et les effets principaux des facteurs, leurs interaction 2 à 2, 3 à 3 ect. Dans notre travail le plan est composé de 9 facteurs et de deux niveaux, ce qui nous donne une série de 12 expériences en double, les résultats sont représentés dans le tableau (III-2).

### **III.3.2. Diagramme de Pareto**

Dans une large majorité des situations, un petit nombre de facteur à une influence majeure sur le résultat. C'est la loi dite de Pareto qui permet de distinguer les facteurs importants de ceux qui le sont moins. Le diagramme de Pareto permet d'observer la valeur et l'importance d'un effet. Ce diagramme affiche la valeur absolue des effets des facteurs et traces une ligne de référence sur le graphique. Tout effet qui s'étend au-delà de la ligne de référence peut être un effet important [58]. D'après l'analyse graphique de Pareto, pour un seuil de 5 %, nous constatons que les effets de pH, l'acide utilisé pour ajuster le pH, le  $\text{CaCl}_2$ , le peroxyde d'hydrogène, la concentration du NBB et la température s'étendent au-delà de la ligne de référence. Donc d'après le diagramme de Pareto ce sont les paramètres qui ont les effets les plus significatifs et qui peuvent influencer sur le rendement de dégradation du polluant.

Le diagramme de Pareto montre que les facteurs qui ont une influence importante sur la dégradation du NBB sont le pH, la concentration en peroxyde d'hydrogène [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ], la présence des chlorures, la nature de l'acide utilisé, et la température. Les autres paramètres ont une influence plus ou moins importante.

Tableau (III-2) matrice d'expériences et résultats pour les plans PLACKETT-BURMAN

Run Order	[NBB] (mg/L)	T(C°)	V (Tr/min)	Acide	CaCL <sub>2</sub> (mg/L)	NaCL (mg/L)	Fer (mg/L)	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Rdt %
1	10	20	300	HNO <sub>3</sub>	2	0	3	4	1	61,49
2	30	30	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	2	1	4	1	16,80
3	30	20	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	3	4	50	37,61
4	30	20	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	3	4	50	37,11
5	10	30	300	HNO <sub>3</sub>	0	2	3	1	50	68,84
6	30	30	100	HNO <sub>3</sub>	2	0	3	1	1	14,61
7	30	30	100	HNO <sub>3</sub>	2	0	3	1	1	14,37
8	10	30	300	HNO <sub>3</sub>	0	2	3	1	50	68,32
9	30	20	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	2	3	1	50	15,66
10	30	30	100	HNO <sub>3</sub>	0	0	1	4	50	96,95
11	30	30	100	HNO <sub>3</sub>	0	0	1	4	50	96,39
12	30	20	300	HNO <sub>3</sub>	0	2	1	1	1	7,656
13	10	20	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	1	1	1	27,26
14	10	30	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	0	1	1	50	20,39
15	10	30	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	2	3	4	1	51,96
16	30	20	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	2	3	1	50	15,66
17	10	20	100	HNO <sub>3</sub>	2	2	1	4	50	42,67
18	10	20	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	1	1	1	27,55
19	30	20	300	HNO <sub>3</sub>	0	2	1	1	1	7,656
20	10	30	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	0	1	1	50	20,39
21	30	30	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	2	1	4	1	17,33
22	10	30	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	2	3	4	1	51,65
23	10	20	100	HNO <sub>3</sub>	2	2	1	4	50	42,56
24	10	20	300	HNO <sub>3</sub>	2	0	3	4	1	61,11

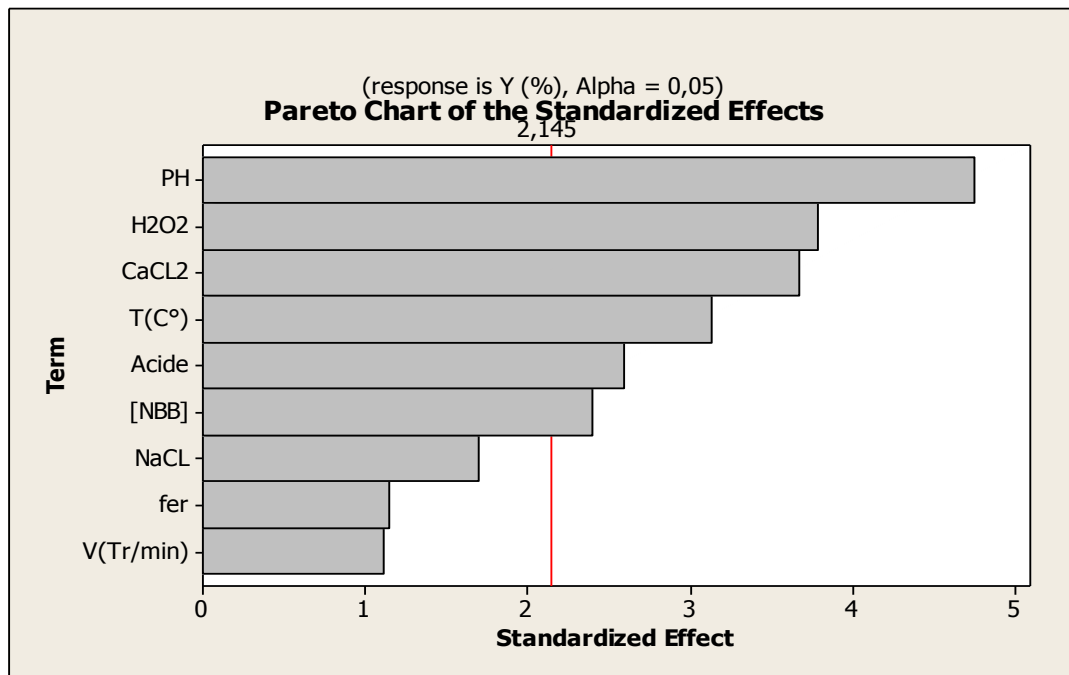


Figure (III-12) : diagramme de Pareto

### III.3.3. Les effets principaux

Le graphique des principaux effets est le plus utile quand nous avons plusieurs facteurs. Le Changement dans le niveau moyen peut être comparé pour déduire les facteurs qui influent le plus sur la réponse. Pour un facteur avec deux niveaux la réponse augmente ou diminue du plus bas au plus haut niveau. Cette différence est un effet principal. On parle d'un effet significatif si la probabilité est élevée (95, 99 et 99,9%), ce qui signifie que l'effet est «réel» [58].

Pour interpréter ces résultats suggérés par ce type de graphique, il suffit de comparer entre elles les pentes de chacun des segments de droite dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés aux niveaux -1 et +1. L'effet moyen d'un facteur est en effet défini par la variation observée ou modélisée de la réponse caractérisant le phénomène à étudier, entre deux états distincts correspondant aux modalités du facteur. Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grand, plus l'influence du facteur est grande.

D'après le tracé de cette figure on peut faire sortir les facteurs qui ont un impact important. Le pH, la concentration du peroxyde d'hydrogène, la nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH de la solution initiale ont un effet positif sur la dégradation du NBB, par contre la concentration des sels et du polluant ont un effet négatif. Les autres facteurs ont tous un effet moyen ou faible, soit positif ou négatif sur le rendement de la dégradation du NBB.

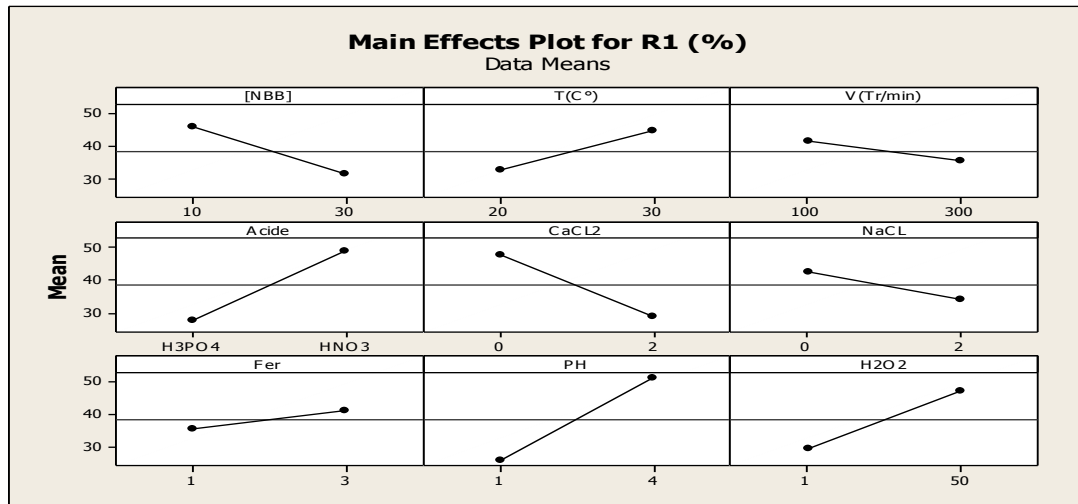


Figure (III-13) : diagramme des effets principaux

### III.3.4. Analyse de la variance

Une analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel pour déterminer la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Les facteurs les plus significatifs peuvent être déterminés en utilisant un paramètre statistique, qui est la valeur P (tableaux 3). Cette valeur a été comparée à une autre valeur Alpha qui représente le risque du modèle. Généralement, Alpha est égal à 5% du risque. Il ressort de ces résultats que les effets du pH de la solution ainsi que l'acide utilisé pour le fixer, la température, la présence des sels et la concentration du peroxyde et celle du colorant sont les facteurs les plus importants et les plus significatifs pour l'efficacité d'élimination du NBB. Les autres facteurs sont moins importants. Les modèles Mathématiques d'efficacité en fonction des paramètres de processus codés et non codés ont été déterminés avec les coefficients de régression dans le tableau (3).

Tableau (III-3) : valeurs de l'analyse de la variance

Term	effet	Coef codé	Coef (non codé)	T	P
constante		38,545	6,2975	14,48	0
[NBB]	-14,417	-7,207	-0,72083	-2,71	0,017
T (°C)	12,022	6,011	1,20217	2,26	0,04
V (Tr/min)	-6,138	-3,069	-0,0306	-1,15	0,268
Acide	21,255	10,627	10,627	3,99	0,001
CaCl <sub>2</sub>	-18,875	-9,438	-9,437	-3,54	0,003
NaCl	-8,417	-4,208	-4,208	-1,58	0,136
Fer	5,828	2,914	2,914	1,09	0,292
pH	25,485	12,743	8,495	4,79	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17,925	8,962	0,3658	3,37	0,005

S = 13,0431

R-carrée = 85,14 %

R-carrée (adj) = 75,58%

A partir de ce tableau on peut distinguer les facteurs qui ont un effet positif ou négatif sur le rendement de la dégradation du NBB. Si la valeur de la réponse P est inférieure à 0,05 l'effet de ce facteur est significatif sur la réponse [55].

D'après ces résultats on remarque que la concentration du NBB, la température, la nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH de la solution initiale, la concentration de CaCl<sub>2</sub>, le pH et la concentration du peroxyde d'hydrogène ont une influence relativement très significative sur la réponse (le rendement de la dégradation du NBB), car la valeur absolue de leur effet et de leur coefficient sont relativement élevés et que la valeur de P est inférieure à 0,05. Ce tableau montre aussi que le pH a l'effet le plus significatif sur le rendement de la dégradation, en effet son augmentation diminue le rendement. Pour traduire la variance des réponses expérimentales étudiées, nous utilisons le modèle mathématique suivant :

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + \dots + A_nX_n \quad (\text{III-34})$$

Avec Y : la réponse expérimentale

$X_n$  : variable codée (-1 ou +1) ou non codé

$A_n$  : estimation de l'effet principale du facteur n pour la réponse Y

D'après nos résultats représentés dans le tableau précédent la modélisation des réponses s'écrit de la manière suivante :

➤ **Pour les unités codées**

$$Y = 38,545 - 7,207 [\text{NBB}] + 6,011 * T - 3,069 * V_{\text{agit}} + 10,627 * [\text{acide}] - 9,438 * [\text{CaCl}_2] - 4,208 * [\text{NaCl}] + 2,914 * [\text{fer}] + 12,743 * \text{pH} + 8,962 * [\text{H}_2\text{O}_2]$$

➤ **Pour les unités non codées**

$$Y = 6,2975 - 0,72083 * [\text{NBB}] + 1,20217 * T - 0,0306 * V_{\text{agit}} + 10,627 * [\text{acide}] - 9,437 * [\text{CaCl}_2] - 4,208 * [\text{NaCl}] + 2,914 * [\text{fer}] + 8,495 * \text{pH} + 0,3658 * [\text{H}_2\text{O}_2]$$

### III.4. Composite centrée

Une méthodologie de surface de réponse avec une conception composite centrale à quatre facteurs (fer, pH, NBB et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et à deux niveaux a été réalisée pour améliorer l'efficacité de la dégradation du NBB selon la conception du logiciel statistique «Minitab 16», conduisant à 31 expériences différentes aléatoires, dont 7 répétitions au centre. Les autres paramètres, y compris la température de 25 ° C, la vitesse d'agitation = 250 tr/min, l'acide utilisé pour fixer le pH, ont été maintenus constants, toutes les expériences ont été effectuées en triple. Les différents niveaux de variables avec leurs valeurs réelles et le rendement ont été reportés dans

le tableau (III-4). Le programme de «Minitab 16» a été utilisé pour analyser le modèle expérimental et les résultats.

**Tableau (III-4)** matrice d'expériences pour la méthode composite centrée

StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	peroxyde	fer	pH	NBB	Rdt %
25	1	0	1	33,5	2,5	3	22,5	100
21	2	-1	1	33,5	2,5	1	22,5	97,37
1	3	1	1	17	2	2	15	100
14	4	1	1	50	2	4	30	99,07
23	5	-1	1	33,5	2,5	3	7,5	100
5	6	1	1	17	2	4	15	100
19	7	-1	1	33,5	1,5	3	22,5	95,38
8	8	1	1	50	3	4	15	93,48
11	9	1	1	17	3	2	30	95,92
15	10	1	1	17	3	4	30	95,46
2	11	1	1	50	2	2	15	100
4	12	1	1	50	3	2	15	100
31	13	0	1	33,5	2,5	3	22,5	100
3	14	1	1	17	3	2	15	99,73
12	15	1	1	50	3	2	30	99,86
27	16	0	1	33,5	2,5	3	22,5	99,97
26	17	0	1	33,5	2,5	3	22,5	99,89
13	18	1	1	17	2	4	30	95,44
17	19	-1	1	0,5	2,5	3	22,5	70,26
16	20	1	1	50	3	4	30	96,51
7	21	1	1	17	3	4	15	99,94
30	22	0	1	33,5	2,5	3	22,5	100
10	23	1	1	50	2	2	30	99,92
9	24	1	1	17	2	2	30	99,86
28	25	0	1	33,5	2,5	3	22,5	100
22	26	-1	1	33,5	2,5	5	22,5	70,78
29	27	0	1	33,5	2,5	3	22,5	100
24	28	-1	1	33,5	2,5	3	37,5	98,27
18	29	-1	1	66,5	2,5	3	22,5	100
6	30	1	1	50	2	4	15	98,3
20	31	-1	1	33,5	3,5	3	22,5	100

### III.4.1. Analyse de la variance

De même pour cette méthode l'analyse de la variance est calculée afin de comparer la signification relative de chaque paramètre et pour développer un modèle polynôme pour la réponse objective qui est le rendement de la dégradation du NBB dans notre étude. Les résultats trouvés sont introduits dans le tableau suivant :

**Tableau (III-5) :** analyse de la variance pour la centrale composite

term	Coef (non codé)	coef (codé)	T	P
contant	88,6413	59,5689	1,488	0
peroxyde	0,7457	0,751	0,993	0,156
fer	-9,0275	30,239	-0,299	0,589
pH	16,2624	13,08	1,243	0,0532
NBB	-1,0096	1,744	-0,579	0,391
peroxyde*peroxyde	-0,0095	-0,0095	0,0047	0,024336
fer*fer	2,2671	5,0981	0,445	0,346921
pH*pH	-2,837	1,2745	-2,226	0,00283024
NBB*NBB	0,0165	0,0227	0,728	0,152881
peroxyde*fer	-0,0242	0,2065	-0,117	0,091884
peroxyde*pH	-0,0294	0,1033	-0,284	0,0082992
peroxyde*NBB	0,0084	0,0138	0,608	0,060996
fer*pH	-0,3938	-0,116	-0,116	0,0313348
fer*NBB	-0,0232	-0,051	-0,051	0,230299
pH*NBB	-0,0089	-0,039	-0,039	0,0208012

S = 6,81549

R-carré = 53,48%

R-carré (adj) = 12,77%

Le modèle contient trois effets linéaires, carrée et effet d'interaction, pour la linéarité qui correspond aux facteurs [fer], pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [NBB] on remarque que les valeurs de P sont toutes supérieures à 0,05 sauf celle du pH, donc on peut constater que ce dernier à un effet significatif sur le rendement de la dégradation du NBB. L'effet carré est utilisé pour évaluer l'existence des courbures dans la surface de réponse. À partir des résultats du tableau (5) on peut dire que pour l'effet carré uniquement le pH et la concentration du peroxyde d'hydrogène ont un effet

significatif sur le rendement de la dégradation du NBB. La variation du rendement en fonction du pH et la concentration du peroxyde d'hydrogène suivra une courbe au lieu d'une ligne droite. Pour les interactions, on remarque l'existence de trois effets qui ont une influence sur le rendement de la dégradation du NBB. Ces interactions sont entre : la concentration du peroxyde d'hydrogène et le pH, la concentration du fer et le pH, la concentration du polluant et le pH. Ces interactions sont représentées dans les figures (III-14) et (III-15)

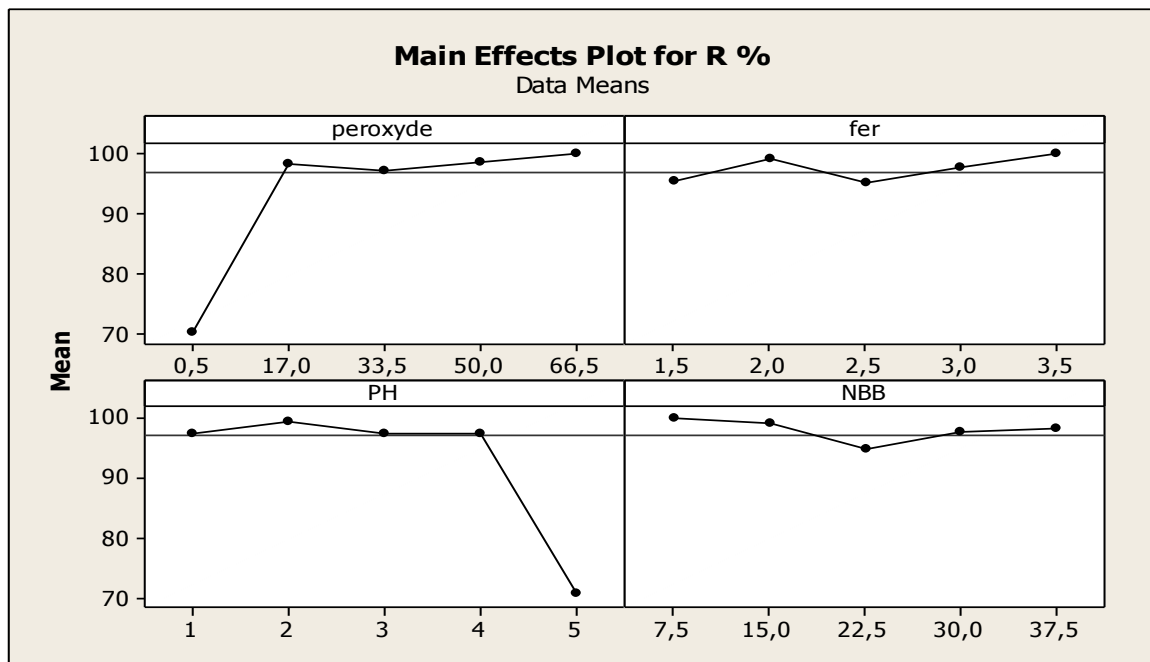


Figure (III-14) : diagrammes des effets principaux

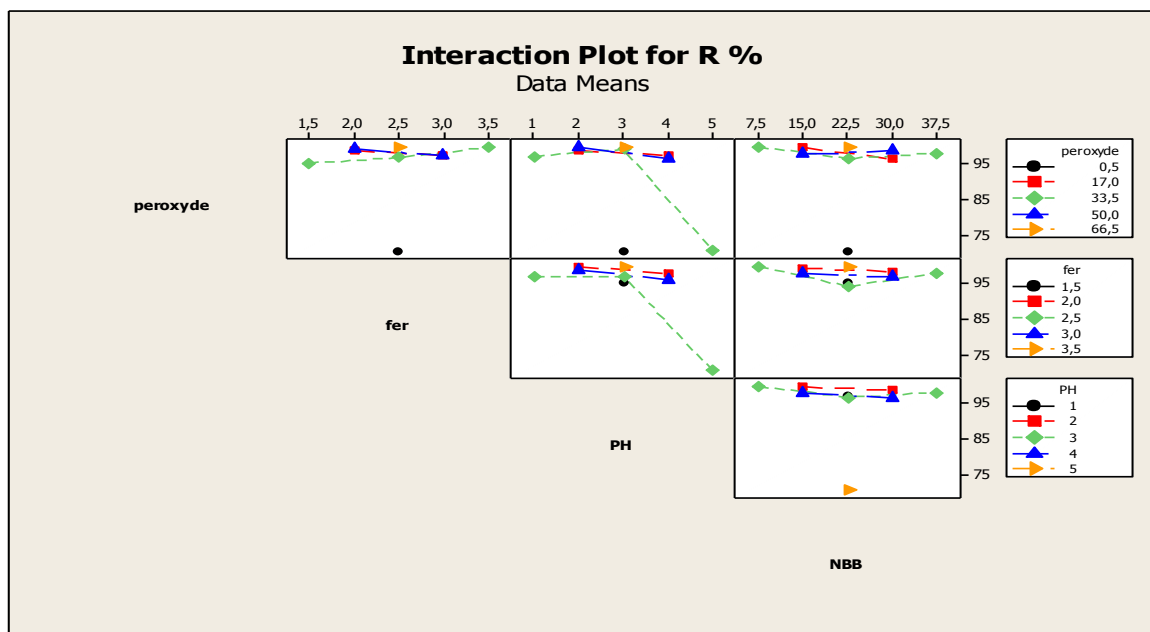


Figure (III-15) : diagrammes des effets d'interactions

A partir des différentes valeurs des coefficients déterminées pour chaque paramètre opératoire, pris seul ou combiné, nous avons pu écrire les équations des différents modèles du rendement :

➤ **Unité non codée**

$$Y = 88,6413 + 0,7457*[H_2O_2] - 9,0275*[fer] + 16,2624*pH - 1,0096*[NBB] - 0,0095*[H_2O_2] * [H_2O_2] + 2,2671*[fer]*[fer] - 2,837*pH*pH + 0,0165*[NBB]*[NBB] - 0,0242*[H_2O_2]*fer - 0,0294*[H_2O_2] *pH + 0,0084*[H_2O_2]*[NBB] - 0,3938*[fer]*pH - 0,0232*[fer]*[NBB] - 0,0089*pH*[NBB].$$

➤ **Unité codée**

$$Y = 59,5689 + 0,751*[H_2O_2] + 30,239*[fer] + 13,08*pH + 1,744*[NBB] - 0,0095*[H_2O_2] * [H_2O_2] + 5,0981*[fer]*[fer] + 1,2745*pH*pH + 0,0227 * [NBB]*[NBB] - 0,2065*[H_2O_2]*fer - 0,1033*[H_2O_2]*pH + 0,0138*[H_2O_2]*[NBB] - 0,116 * [fer]*pH - 0,051 * [fer]*[NBB] - 0,039 *pH*[NBB].$$

### III.5. Surface de réponse

Afin de déterminer les conditions opératoires donnant un rendement de dégradation supérieur à 90 %, nous avons utilisé la méthode graphique dite la méthode des contours. Ces contours ou surface isoréponses sont tracés en fonction de deux paramètres opératoires à savoir :  $pH*[H_2O_2]$ ,  $[NBB]*[fer]$ ,  $[NBB]*pH$ ,  $[fer]*[H_2O_2]$ ,  $[NBB]*[H_2O_2]$ ,  $[fer]*pH$ .

Le diagramme de surface, qui est une grille graphique en trois dimensions représente la relation fonctionnelle entre la réponse et les facteurs expérimentaux. Pour tracer ces contours nous avons procédé de la manière suivante : pour chaque paire de paramètres opératoires, exemple le  $[fer]*pH$ , nous avons tracé trois graphes. Le premier graphe est tracé en fonction du  $[fer]*pH$  et les autres paramètres tels que la concentration du colorant  $[NBB]$ , la concentration du peroxyde d'hydrogène  $[H_2O_2]$ , leur valeur est fixée à un niveau +1 ou valeur maximale. Le deuxième graphe, les valeurs des autres paramètres sont fixées au niveau moyen 0. Le troisième graphe les valeurs des autres paramètres sont fixées au niveau minimal ou inférieur à -1. Le traçage des graphes de cette façon nous permet le balayage assez large pour chaque paramètre opératoire, voir les figures suivantes :

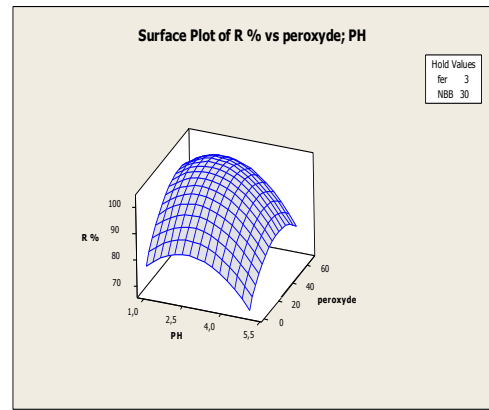
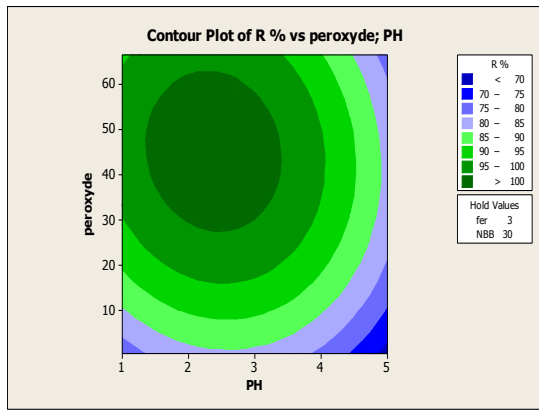


Figure (III-16) : contour et surface de réponse de l'influence du pH et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le rendement au niveau +1

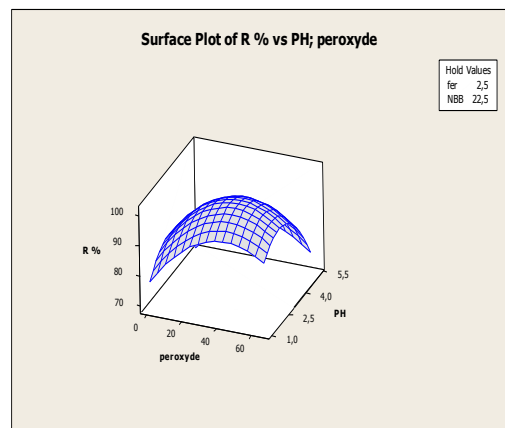
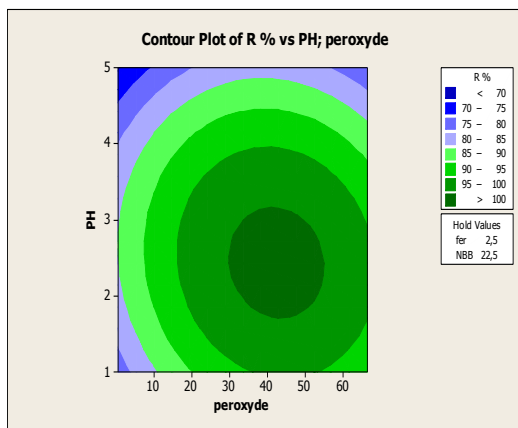


Figure (III-17) : contour et surface de réponse de l'influence du pH et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le rendement au niveau 0

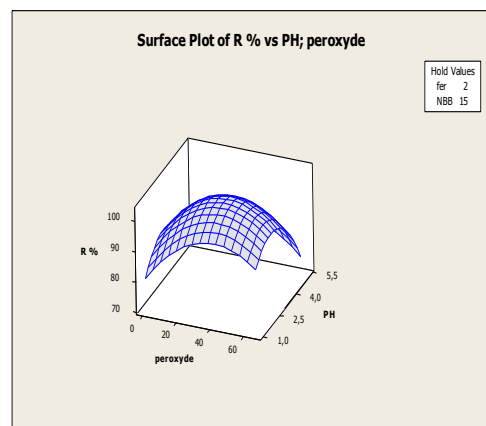
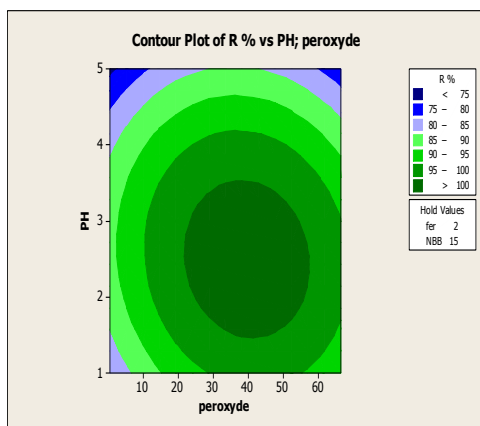


Figure (III-18) : contour et surface de réponse de l'influence du pH et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le rendement au niveau -1

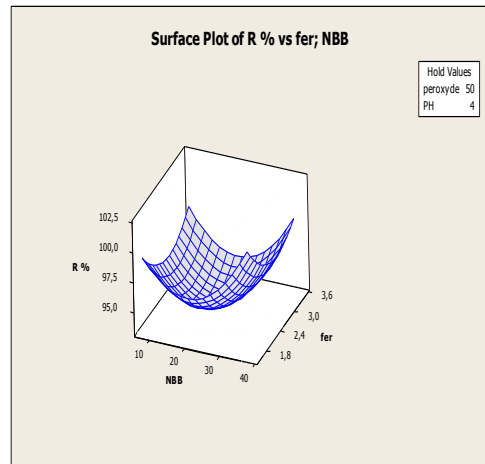
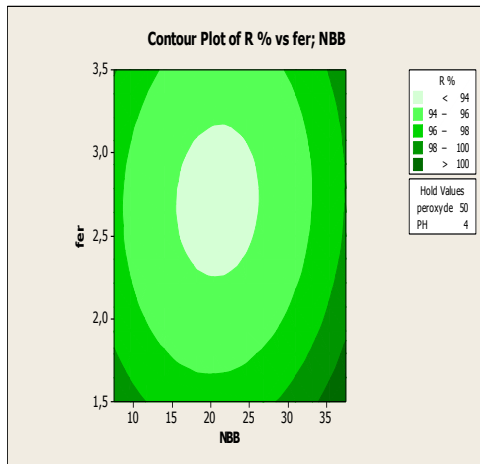


Figure (III-19) : contour et surface de réponse de l'influence du fer et NBB sur le rendement au niveau +1

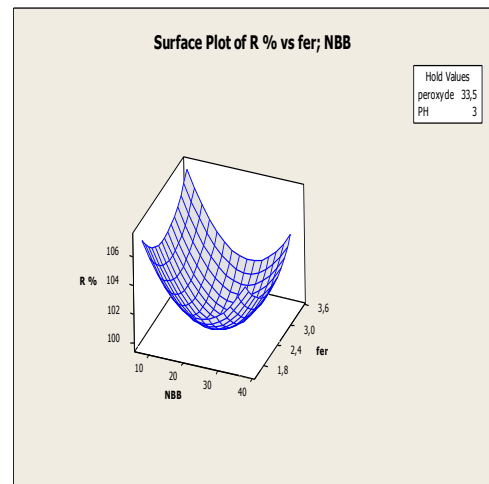
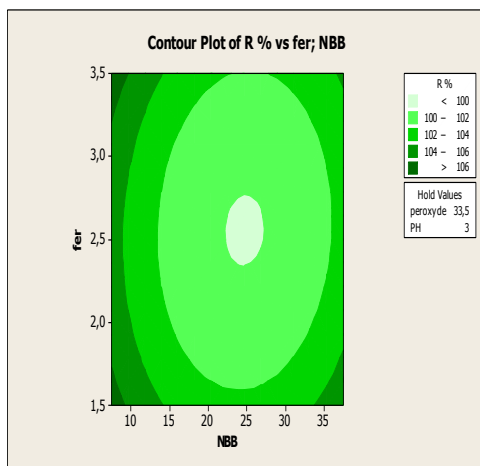


Figure (III-20) : contour et surface de réponse de l'influence du fer et NBB sur le rendement au niveau 0

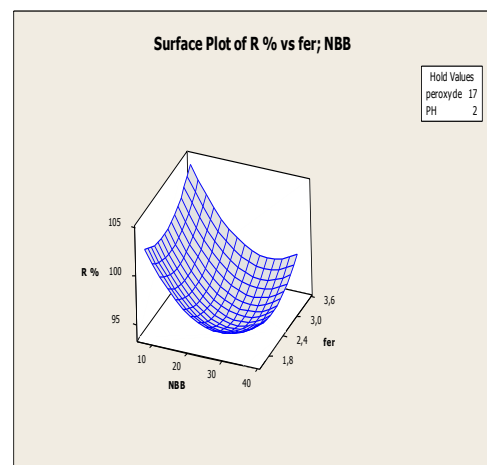
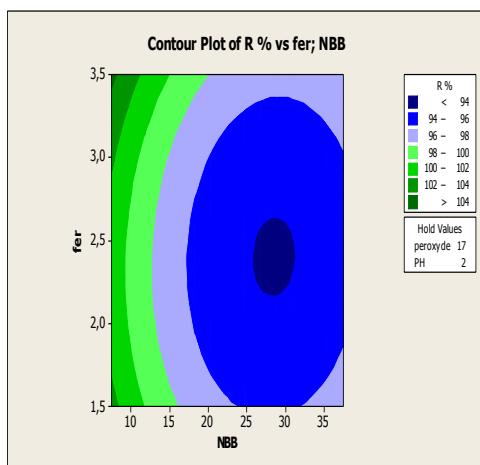


Figure (III-21) : contour et surface de réponse de l'influence du fer et NBB sur le rendement au niveau -1

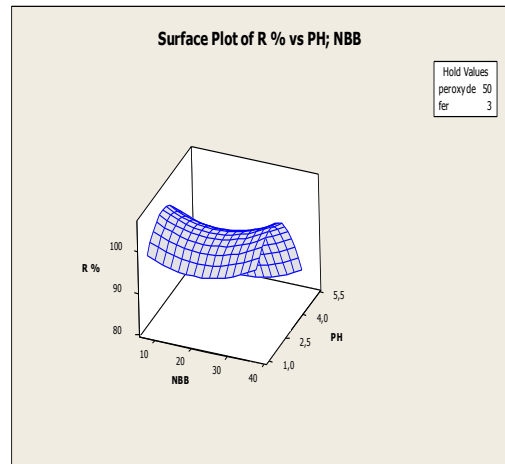
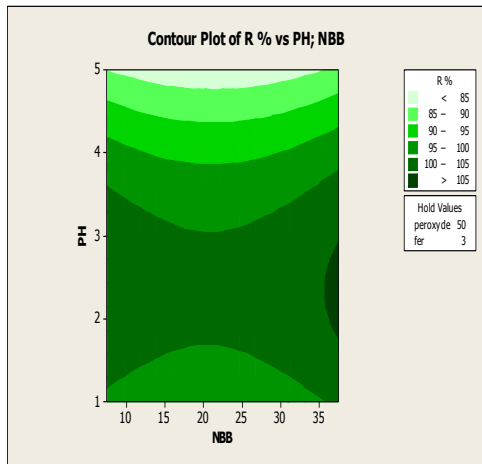


Figure (III-22) : contour et surface de réponse de l'influence du pH et NBB sur le rendement au niveau +1

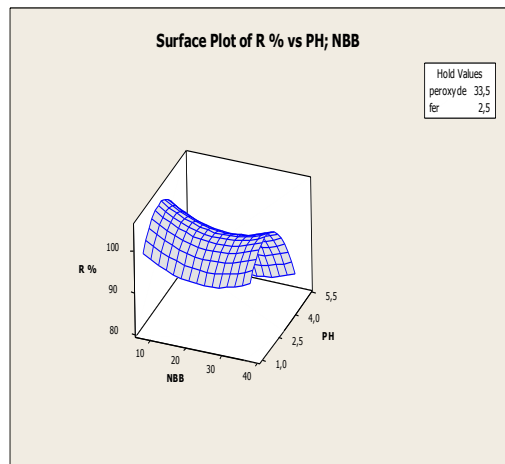
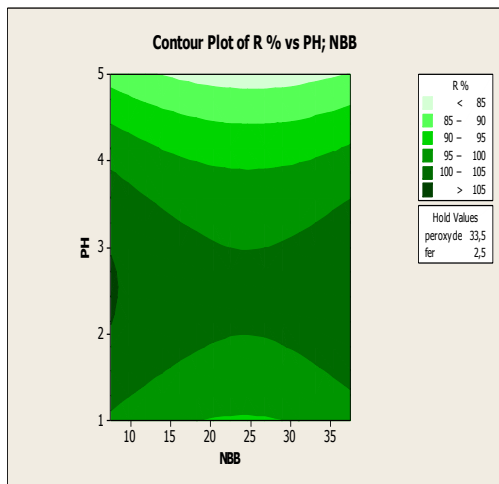


Figure (III-23) : contour et surface de réponse de l'influence du pH et NBB sur le rendement au niveau 0

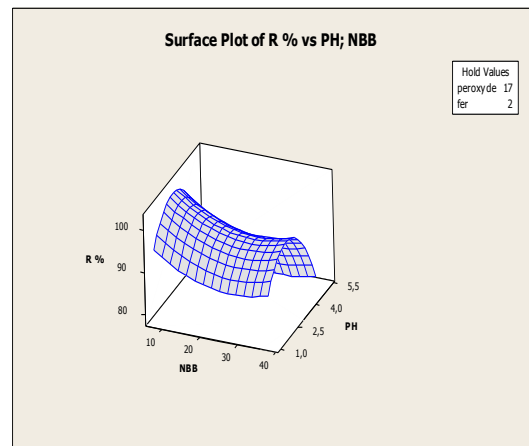
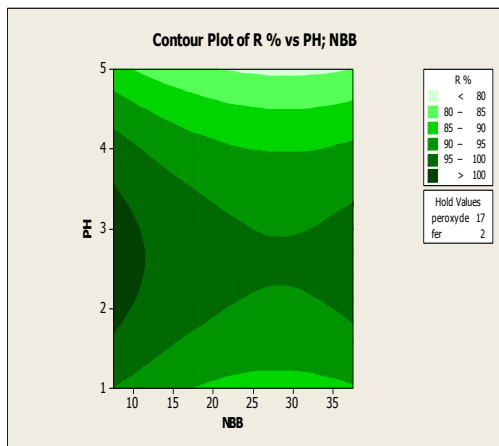


Figure (III-24) : contour et surface de réponse de l'influence du pH et NBB sur le rendement au niveau -1

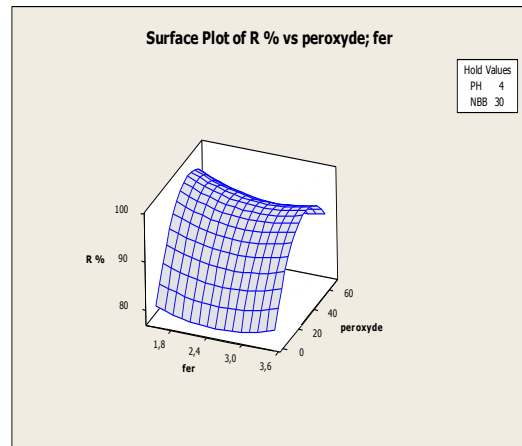
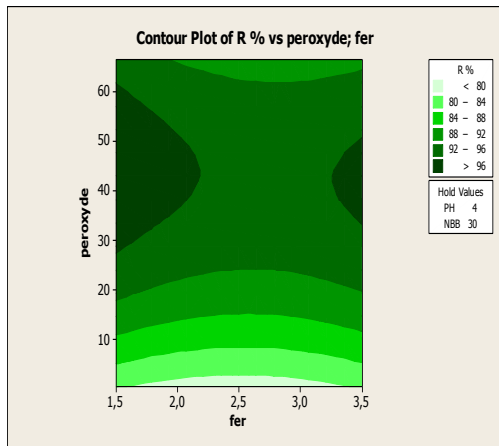


Figure (III-25) : contour et surface de réponse de l'influence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et fer sur le rendement au niveau +1

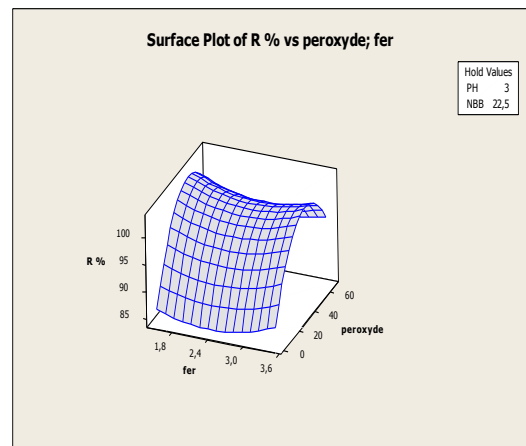
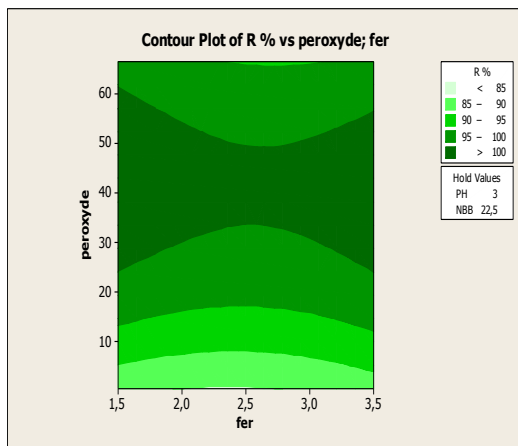


Figure (III-26) : contour et surface de réponse de l'influence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et fer sur le rendement au niveau 0

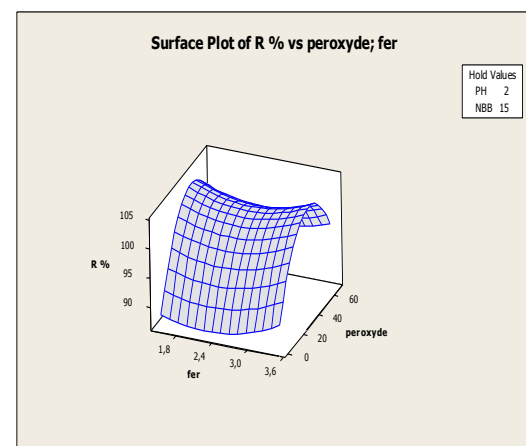
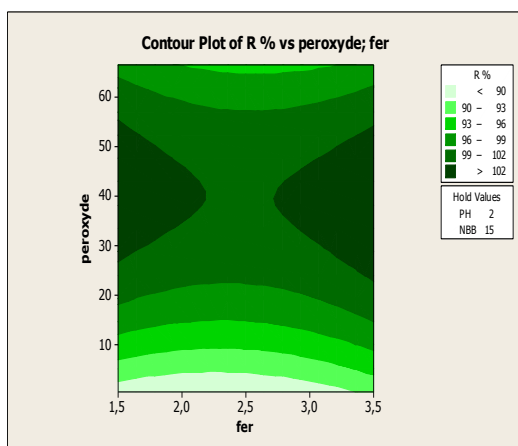


Figure (III-27) : contour et surface de réponse de l'influence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et fer sur le rendement au niveau -1

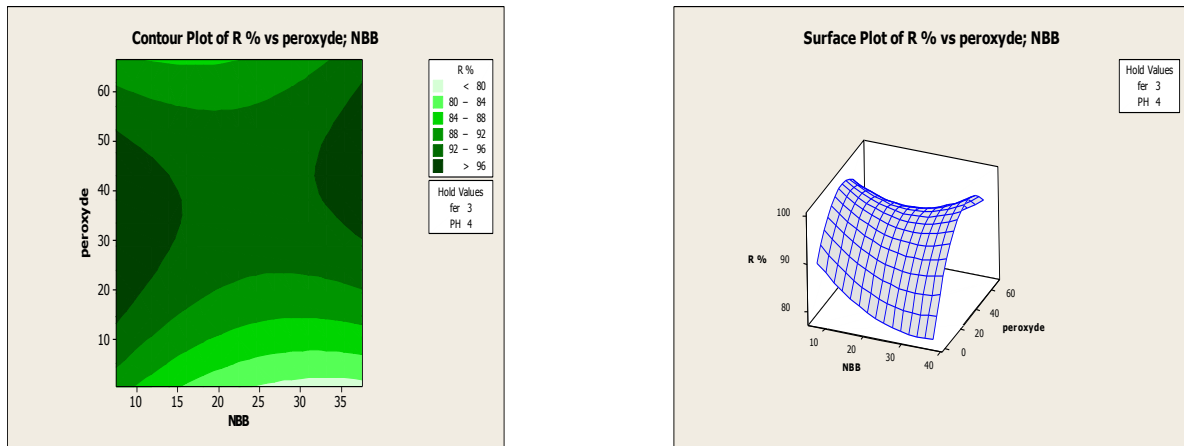


Figure (III-28) : contour et surface de réponse de l'influence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NBB sur le rendement au niveau +1

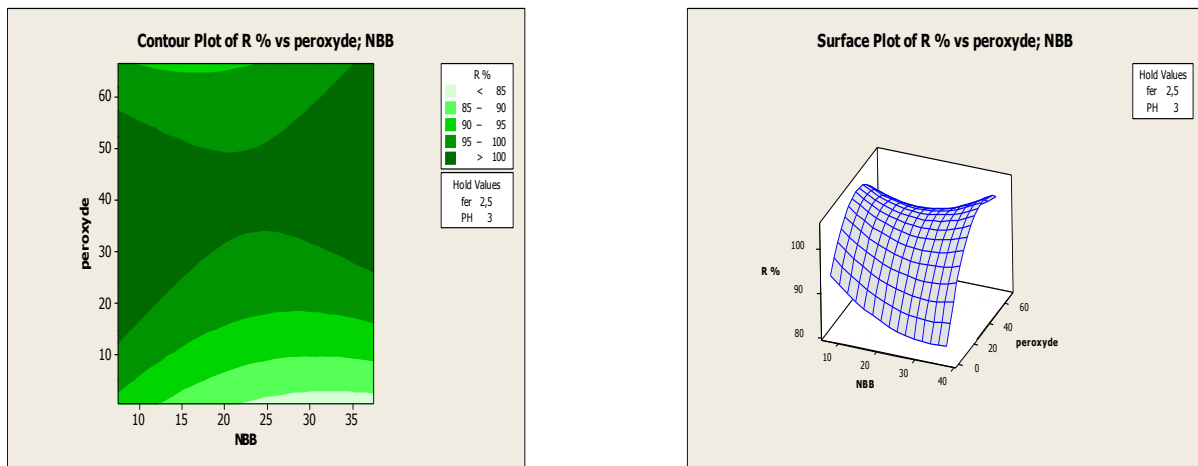


Figure (III-29) : contour et surface de réponse de l'influence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NBB sur le rendement au niveau 0

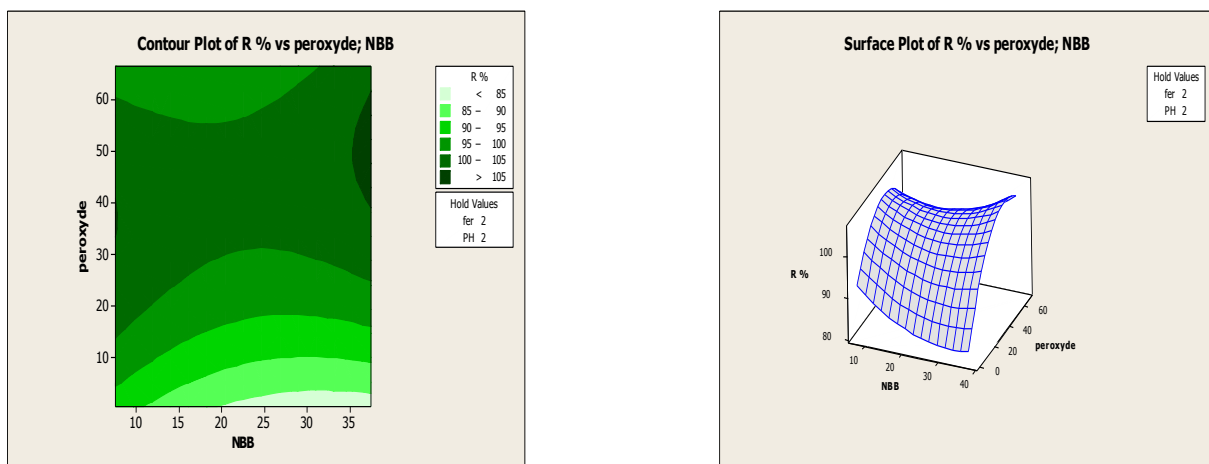


Figure (III-30) : contour et surface de réponse de l'influence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NBB sur le rendement au niveau -1

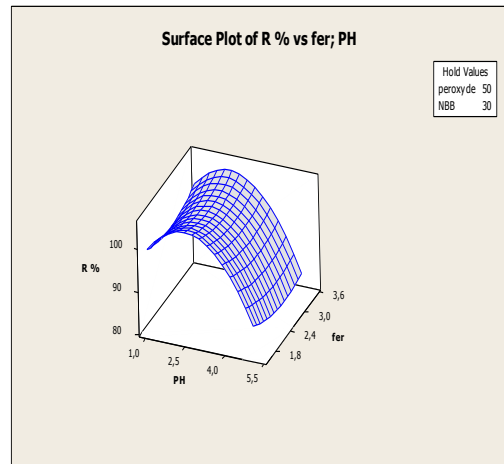
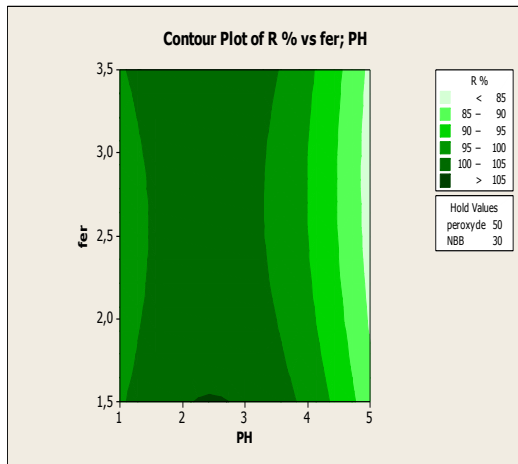


Figure (III-31) : contour et surface de réponse de l'influence du pH et fer sur le rendement au niveau +1

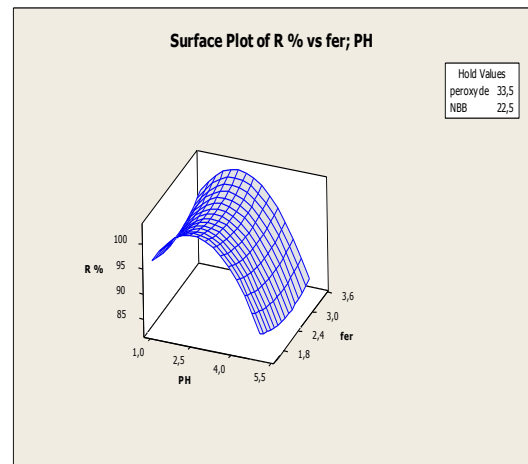
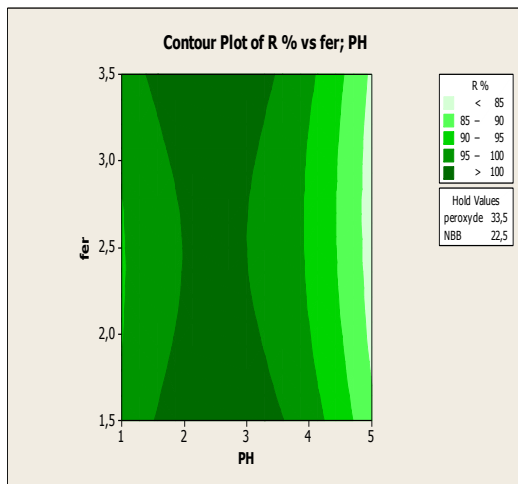


Figure (III-32) : contour et surface de réponse de l'influence du pH et fer sur le rendement au niveau 0

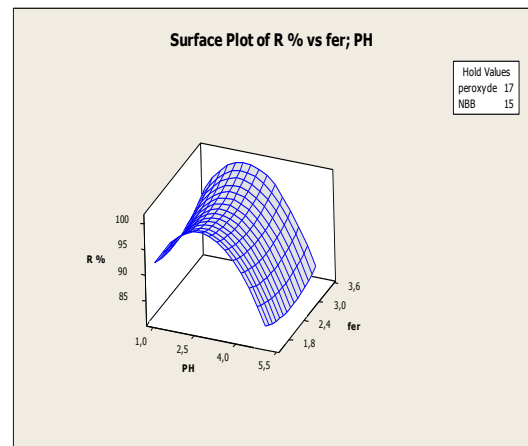
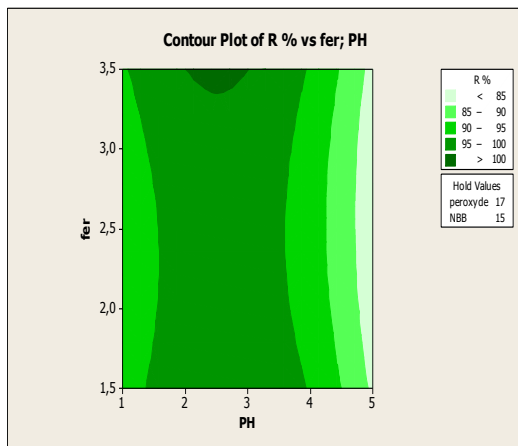


Figure (III-33) : contour et surface de réponse de l'influence du pH et fer sur le rendement au niveau -1

Concernant chaque niveau, les figures précédentes représentent six cas, à partir de ces figures nous allons déterminer les meilleures conditions opératoires donnant le meilleur rendement  $R_{dt} > 90\%$ .

Pour le niveau +1 les meilleures expériences sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- $[\text{fer}] = 3$ ,  $[\text{NBB}] = 30$ ,  $2,5 < \text{pH} < 4$ ,  $30 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 60$ .
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $10 < [\text{NBB}] < 30$ ,  $1,5 < [\text{fer}] < 3,5$ .
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50$ ,  $[\text{fer}] = 3$ ,  $10 < [\text{NBB}] < 35$ ,  $1,5 < \text{pH} < 3,5$ .
- $[\text{NBB}] = 30$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $17 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 60$ ,  $1,5 < [\text{fer}] < 3,5$ .
- $[\text{fer}] = 3$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $10 < [\text{NBB}] < 35$ ,  $5 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 60$ .
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50$ ,  $[\text{NBB}] = 30$ ,  $1 < \text{pH} < 3,8$ ,  $1,5 < [\text{fer}] < 3,5$ .

Pour le niveau moyen 0 les meilleures expériences sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- $[\text{fer}] = 2,5$ ,  $[\text{NBB}] = 22,5$ ,  $1 < \text{pH} < 3,8$ ,  $20 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 60$ .
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 33,5$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $22 < [\text{NBB}] < 27$ ,  $2,2 < [\text{fer}] < 2,7$ .
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 33,5$ ,  $[\text{fer}] = 2,5$ ,  $10 < [\text{NBB}] < 35$ ,  $2 < \text{pH} < 3$ .
- $[\text{NBB}] = 22,5$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $25 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 60$ ,  $1,5 < [\text{fer}] < 3,5$ .
- $[\text{fer}] = 2,5$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $10 < [\text{NBB}] < 35$ ,  $15 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 55$ .
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 33,5$ ,  $[\text{NBB}] = 22,5$ ,  $1,5 < \text{pH} < 3,5$ ,  $1,5 < [\text{fer}] < 3,5$ .

Pour le niveau inférieur -1 les meilleures expériences sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- $[\text{fer}] = 2$ ,  $[\text{NBB}] = 15$ ,  $1 < \text{pH} < 4$ ,  $15 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 60$ .
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 17$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $25 < [\text{NBB}] < 30$ ,  $2,2 < [\text{fer}] < 2,7$ .
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 17$ ,  $[\text{fer}] = 2$ ,  $10 < [\text{NBB}] < 35$ ,  $2,5 < \text{pH} < 3$ .
- $[\text{NBB}] = 15$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $17 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 60$ ,  $1,5 < [\text{fer}] < 3,5$ .
- $[\text{fer}] = 2$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $10 < [\text{NBB}] < 35$ ,  $15 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 60$ .
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 17$ ,  $[\text{NBB}] = 15$ ,  $1,5 < \text{pH} < 3,8$ ,  $1,5 < [\text{fer}] < 3,5$ .

Les meilleures réponses obtenues sont celles qui sont représentées en fonction des paramètres opératoires pH et peroxyde d'hydrogène. Les valeurs des autres paramètres  $[\text{NBB}]$  et le  $[\text{fer}]$  sont prises à leur niveau maximal.

La présentation en trois dimensions est plus explicite car elle nous permet de voir clairement comment s'oriente la surface de réponse en fonction des conditions opératoires. On prend n'importe quelle surface de réponse tracée en fixant deux paramètres et en variant les autres facteurs à trois niveaux. On remarque que la représentation de l'orientation de la surface de réponse change en fonction des niveaux des valeurs des paramètres opératoires.

### III.6. L'optimisation

L'intérêt de l'optimisation est d'avoir un rendement maximum pour la dégradation du NBB. À partir des quatre facteurs étudiés on cherche à trouver un intervalle optimal pour lequel le rendement sera maximum. Pour cela l'optimisation est appliquée sous contrainte. On choisit différents points de départ dans la zone fenêtre de dialogue (réponse optimisée) et une contrainte sur la réponse ciblée. Les résultats de l'optimisation indiquent les valeurs optimales pour chaque facteur, ainsi que la valeur optimale du rendement de dégradation du NBB.

La figure (III-34) représente deux exemples d'optimisation sous différentes contraintes. Dans la première pour arriver à un rendement de dégradation de 100 % pour une [NBB] = 37,5 mg/L, il faut que [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 60 mg/L, le pH = 3,4, [fer] = 3,5 mg/L. Dans la deuxième pour un rendement de 100 % avec une [NBB] = 7,5 mg/L il faut que la [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 33,5 mg/L, [fer] = 2,5 mg/L et un pH = 2,9.

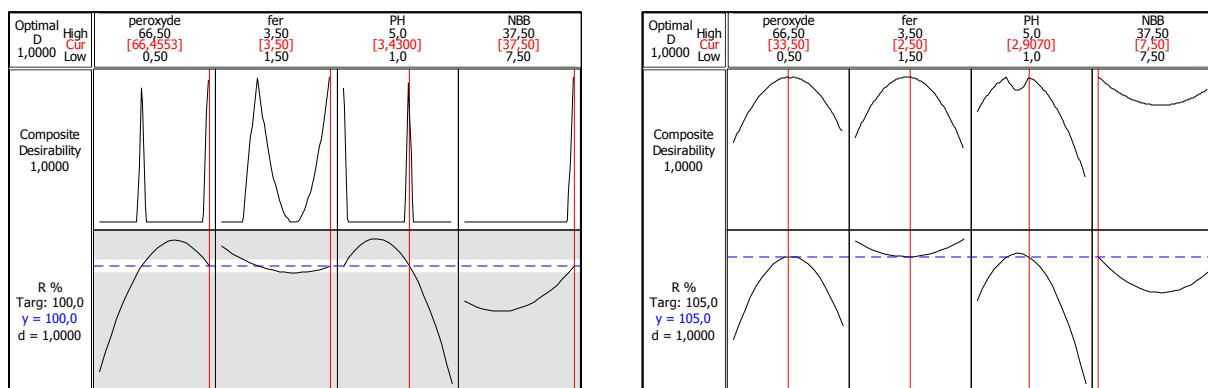


Figure (III-34) : diagramme d'optimisation

## Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique et l'efficacité de l'oxydation d'une solution contaminée par un colorant azoïque qui est le Naphtol Bleu Black par le procédé d'oxydation avancé fenton. Les résultats trouvés ont indiqué que certains paramètres influent d'une façon significative sur la dégradation. Pour une température de  $25 \pm 2$  °C et un pH = 3, une concentration en peroxyde d'hydrogène égale à 50 mg/L, et une concentration en fer est de 3 mg/L plus de 98 % du colorant a été éliminé.

Le choix de l'acide utilisé pour fixer le pH de la solution est très important suite aux ions qu'ils fournissent dans le milieu réactionnel et qui peuvent inhiber la réaction de fenton soit par la complexation des ions  $Fe^{2+}$  ou par piégeage des radicaux hydroxyles.

La valeur du pH joue un rôle très important dans le procédé fenton, pour des valeurs de pH inférieurs à 2 il y a formation de complexes de fer ou des ions oxonium ( $H_3O_2^+$ ), ces derniers réduisent la concentration nette du peroxyde d'hydrogène et donc la génération des radicaux hydroxyles. Un pH supérieur à 4 conduit à la précipitation des cations ferrique par les ions hydroxyle en formant le complexe ( $Fe(OH)_3$ ). Pour des valeurs de pH plus élevées (pH > 5), le procédé devient inefficace. Le peroxyde devient instable en solution et se décompose rapidement en oxygène moléculaire.

La température agit de manière positive sur la cinétique de la réaction. La vitesse d'agitation nous permet d'avoir une bonne homogénéisation de la solution et améliore aussi le transfert de matière entre les différentes espèces chimiques ce qui se traduit par l'augmentation du rendement.

La concentration du peroxyde joue un double rôle dans le procédé fenton, une faible concentration conduit à une faible dégradation en raison de la faible quantité des radicaux hydroxyles générés. Un excès de concentration de peroxyde d'hydrogène influe négativement sur l'efficacité de dégradation en raison de réactions accrues entre le peroxyde d'hydrogène et les radicaux hydroxyles.

Les ions chlorure et de phosphate inhibent énormément la dégradation du colorant par le procédé fenton. Ces ions forment des complexes avec le fer et piègent les radicaux d'hydroxyles par contre l'effet des métaux est négligeable et se traduit par les ions associés.

Cependant, le modèle de Plackett-Burman est un élément fondamental. Le modèle de régression peut être utilisé comme première étape pour déterminer les paramètres de fonctionnement les plus importants.

L'effet d'interaction des paramètres et une optimisation de ces paramètres peuvent être effectués en utilisant une conception expérimentale de second ordre comme la composite centrée et la surface de réponse. Les résultats trouvés mathématiquement sont très proche de celles trouvés expérimentalement ce qui donne une validité au modèle proposé.

**Références Bibliographiques**

- [1] J.-S. Bae, H.S. Freeman, (2007). Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*, *Dyes Pigments*. 73 : 126–132.
- [2] C.-S. Liao, C.-H. Hung, S.-L. Chao, (2013). Decolorization of azo dye reactive black B by *Bacillus cereus* strain HJ-1, *Chemosphere*. 90 : 2109–2114.
- [3] A. Das, S. Mishra, (2017). Removal of textile dye reactive green-19 using bacterial consortium: Process optimization using response surface methodology and kinetics study, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 : 612–627.
- [4] S. Kuppusamy, M. Sethurajan, M. Kadarkarai, R. Aruliah, (2017). Biodecolourization of textile dyes by novel, indigenous *Pseudomonas stutzeri* MN1 and *Acinetobacter baumannii* MN3, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 : 716–724.
- [5] R. Wangpradit, P. Chitprasert, Chitosan-coated *Lentinus polychrous* Lév, (2014). Integrated biosorption and biodegradation systems for decolorization of anionic reactive dyes, *Int. Biodeterior., Biodegrad.* 93:168–176.
- [6] H. Sudrajat, S. Babel, (2016). Rapid photocatalytic degradation of the recalcitrant dye amaranth by highly active N-WO<sub>3</sub>, *Environ. Chem. Lett.* 14: 243–249.
- [7] Chen, L., Ma, J., Li, X., Zhang, J., Fang, J., Guan, Y., Xie, P., (2011). Strong 452 Enhancement on Fenton Oxidation by Addition of Hydroxylamine to Accelerate the 453 Ferric and Ferrous Iron Cycles. *Environ Sci Technol* 45 : 3925-3930.
- [8] Abhilasha Jain, Marazban Kotwal and Saima Khan, (2016). Greener and Expedient Approach for the Wastewater Treatment by Fenton and Photo-Fenton Processes: A Review, *Asian Journal of Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, Vol 1(1):1-22.
- [9] Yingying Long et al, (2019). Removal of diclofenac by three-dimensional electro-Fenton-persulfate (3D electro-Fenton-PS), *Chemosphere*, 219: 1024-1031.
- [10] E. Ebrahiem, Mohammed noor.N. Al-Maghrabi, A.R. Mobarki, (2017). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 10, Supplement 2, , Pages S1674-S1679
- [11] James P. Kehrer , (2000). The Haber–Weiss reaction and mechanisms of toxicity, , *Toxicology* 149 : 43–50.
- [12] F.C. Moreira, A.R.B. Rui, E. Brillas, V.J.P. Vilar, (2016). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B: Environ.* 202: 217-261
- [13] Asharf S. et al, (2006). Degradation of methyl red using fenton's reagent and the effect of various salts. *Dyes and pigments* 69 : 74-78.
- [14] J. de laet et al, (2004). A comparative study of the effects of chloride sulfate, and nitrate ions on the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *chemosphere*, 55 : 715-723.

- [15] Chafia Bouasla, Mohamed el-Hadi Samer, Fadhel Ismail, (2010). Degradation of methyl Violet 6B by the fenton process, Contents lists available at ScienceDirect, desalination 254: 35-41.
- [16] Pignatello J.J., (1992). Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol. 26: 944-951.
- [17] Hammami s, oturan N, bellakhel N, dachraoui m, otutan M. (2007). An oxidative degradation of direct orange 61 by electro-fenton process using a carbon felt electrode. Application of the experimental desing methodology. J electronal. Chem, 610: 75-84.
- [18] Gulkaya i, surucu G.A, dilek F B, (2006). Importance of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ration in fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. J hazardous materials, 136: 763-769,.
- [19] J. Kochany, E. Lipczynska-Kochany,(2009). Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation—a comparative study, J. Hazard. Mater. 166:248–254.
- [20] Laiju, A.R., Sivasankar, T., Nidheesh, P. V., (2014). Iron-loaded mangosteen as a 3 heterogeneous Fenton catalyst for the treatment of landfill leachate. Environ. Sci. Pollut. 4 Res. 21: 10900–10907.
- [21] M.G. Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, (2014). Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process : Kinetics and costs estimation, J. Environ. Chem. Eng. 3 : 46–51.
- [22] V. Kavitha, K. Palanivelu, (2005). Destruction of cresols by Fenton oxidation process. Water Res. 39 : 3062–3072.
- [23] B.G. Kwon, D.S. Lee, N. Kang, J. Yoon, (1995). Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, Water Res. 29 : 2206–2210.
- [24] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, Environmental Science and Pollution Research 20 : 2099–2132
- [25] Ding, Y., Huang, W., Ding, Z., Nie, G., Tang, H., (2016). Dramatically enhanced 457 Fenton oxidation of carbamazepine with easily recyclable microscaled  $\text{CuFeO}_2$  by 458 hydroxylamine: Kinetic and mechanism study., Sep Purif Technol 168 : 223-231.
- [26] Panda, N., Sahoo, H., Mohapatra, S., (2011). Decolourization of Methyl Orange using Fenton- 7 like mesoporous  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  composite. J. Hazard. Mater. 185 : 359-365.
- [27] Nidheesh, P. V., Rajan, R., (2016). Removal of rhodamine B from a water medium using 21 hydroxyl and sulphate radicals generated by iron loaded activated carbon., RSC Adv. 6, 22 : 330–5340.
- [38] Xavier, S., Gandhimathi, R., Nidheesh, P.V., Ramesh, S.T., (2015). Comparison of 17 homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye 18 magenta MB from aqueous solution., Desalin. Water Treat. 53: 109–118.

- [29] Dulman V, Cucu-Man SM, Olariu RI, Buhaceanu R, Dumitras M, Bunia I. (2012). A new heterogeneous catalytic system for decolorization and mineralization of Orange G acid dye based on hydrogen peroxide and a macroporous chelating Polymer., *Dyes Pigments*, 95:79-88.
- [30] Vorontsov AV, (2019). Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design, 2010, *Journal of Hazardous Materials*, 372:103-112.
- [31] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J. (1998). Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 : 31-42.
- [32] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., (2001). Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *J. Electroanal. Chem.* 507: 96-102.
- [33] Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., (1995). Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulse corona discharge in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 41: 3-30.
- [34] S. Karthikeyan, et al, (2011). Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes, *Desalination*, 281: 438-445
- [35] Grymonpré David R., Sharma Amit K., Finney Wright C., Locke Bruce R., (2001). The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors, *Chem. Eng. J.* 82 : 189-207.
- [36] P. Atkins, the elements of physical chemistry, 3<sup>ème</sup> édition, presse de l'Université oxford, 2000.
- [37] J-H. Sun, s-p. sun, G-L wang, L-P qiao, (2007). Degradation of azo dye amido black 10 B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *dyes and pigments*, 74: 647-652.
- [38] Y. Wu, S. Zahou, F Qin, et al, (2010). Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of hemic acid, *journal of hazardous materials*, 179: 533-539.
- [39] Nese Ertugay , Filiz Nuran Acar, (2013). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study, *Arabian Journal of Chemistry*
- [40] Vanina Flotron, thèse de doctorat, (2014). Vers un procede fenton heterogene pour le traitement en continu d'eau polluee par des polluants pharmaceutiques l'Institut National Agronomique Paris-Grignon
- [41] Merçi S, Seluck H, et al, (2005). Decolourisation and detoxifying of remazol red dye and its mixture using Fenton's reagent. *Desalination*, 173 :239-248,.
- [42] Malik P.K, SAHA S .K, (2003). Oxidation of direct dyes whit hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. , *Separation and purification technology*, 98: 33-55.

- [43] Khamaruddin P.F., Bustam M.A., Omar A.A., (2011). Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE 12: 12-17.
- [44] Ibrahim A. Salem a, Hoda A. El-Ghamry a,b, Marwa A. El-Ghobashy( 2014 ). Catalytic decolorization of acid blue 29 dye by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a heterogeneous catalyst, Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Science 1: 1 -7
- [45] T Randrianantoandro et al, (2014). Etude des répercussions de la pollution industrielle sur la riziculture dans la plaine de Laniera à Antananarivo, Madagascar, Afrique Science, 10 : 45-60.
- [46] Lounis Manel, these de doctorat, université Badji Mokhtar Annaba, Algérie 2017.
- [47] Wycliffe C et al, (2019). Effective biotransformation of Reactive Black 5 Dye Using Crude Protease from Bacillus Cereus Strain KM 2014 28, Energy Procedia 157: 815-824.
- [48] S. Tunç T. Gurkan, O. Duman, (2012). On line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of acid red 66 and direct blue 71 from aqueous solution by Fenton process, , Chemical Engineering Journal, 181-182, 431-442.
- [49] A.E. Grigorév, I.E. Makarov, A.K. Pikaev, (1987). Formation of Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> in the bulk solution during the radiolysis of concentrated aqueous solutions of chlorides, , High Energy Chem. 21 99-102.
- [50] I. Arslan-Alaton, G. Tureli, T. Olmez-Hanci, (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology, J. Photochem. Photobiol. A 202 :142-153.
- [51] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam,(2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresour. Technol. 77: 247-255.
- [52] C. Ratanatamskul et al, (2010). Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed fenton process, , Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 331, and, 101-105.
- [53] Taha M. Elmorsi, Yasser M. Riyad, Zeinhom H. Mohamed, Hassan M.H. Abd El Bary, (2010). Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photo-Fenton treatment, Journal of Hazardous Materials 174: 352-358
- [54] Mohammad Alizadeh Fard, Brian Barkdoll,(2018). Effects of oxalate and persulfate addition to ElectroFenton and ElectroFenton-Fenton processes for oxidation of Ketoprofen: Determination of reactive species and mass balance analysis, Electrochemical Acta 265: 209 - 220
- [55] Ewa M. Siedlecka, Anna Więckowska, Piotr Stepnowski,(2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent, Journal of Hazardous Materials 147: 497-502.

[56] François zaviska et al,(2009). Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment Application to degradation of refractory pollutants, *Revue des Sciences de l'Eau* 22(4): 535-564

[57] Abdel-Fattah, Y.R., Soliman, N.A., Gaballa, A.A., Sabry, S.A., Ei-Diwany, A.I.N.,(2002). Lipase production from a novel thermophilic *Bacillus* sp: application of Plackett-Burman design for evaluating culture conditions affecting enzyme formation. , *Acta Microbiol.* 51: 353–366.

[58]. Lamya Bouziane , Farida Bendebane , Fadhel Ismail & Rachid Delimi,(2012). Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: application of Plackett–Burman design, *Desalination and Water Treatment*, 49:1-3, 189-199

## *Chapitre IV*

## Introduction

Les effluents d'eaux usées des industries utilisant des colorants et des pigments contiennent une forte concentration en matières organiques qui présente un impact dévastateur sur les écosystèmes aquatiques et la santé des êtres humains [1]. La croissance démographique rapide et le développement industriel ont entraîné la libération de nombreux composés organiques synthétiques dans les ressources en eau potable. Au cours des dernières décennies, l'existence de contaminants émergents dans les milieux aquatiques a été signalée comme un grave problème environnemental. Des composés tels que les pesticides, les herbicides, les produits pharmaceutiques et les hormones peuvent causer des problèmes toxicologiques dans les écosystèmes aquatiques et, par conséquent, pour la santé humaine [2]. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont de puissantes technologies de traitement d'élimination des contaminants organiques réfractaires. Ils utilisent des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) pour oxyder les polluants organiques. Le développement des POA au cours des dernières décennies permet aux scientifiques et aux ingénieurs d'acquérir une compréhension approfondie de leurs mécanismes d'oxydation et d'améliorer leurs performances d'élimination des contaminants. Parmi les POA, le procédé EF, issue de la réaction de Fenton traditionnelle, a été largement utilisé comme nouveau traitement de l'eau polluée. Les avantages de ce procédé sont l'électro-génération in situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à partir de la réaction de réduction de l'oxygène (équation IV-1) et la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  (équation IV-2) sur la cathode. Les  $\text{OH}^\bullet$  fortement oxydants ( $E^0 = 2,8 \text{ V} / \text{SHE}$ ) sont formés via le Fenton classique (équation IV-3) [3].

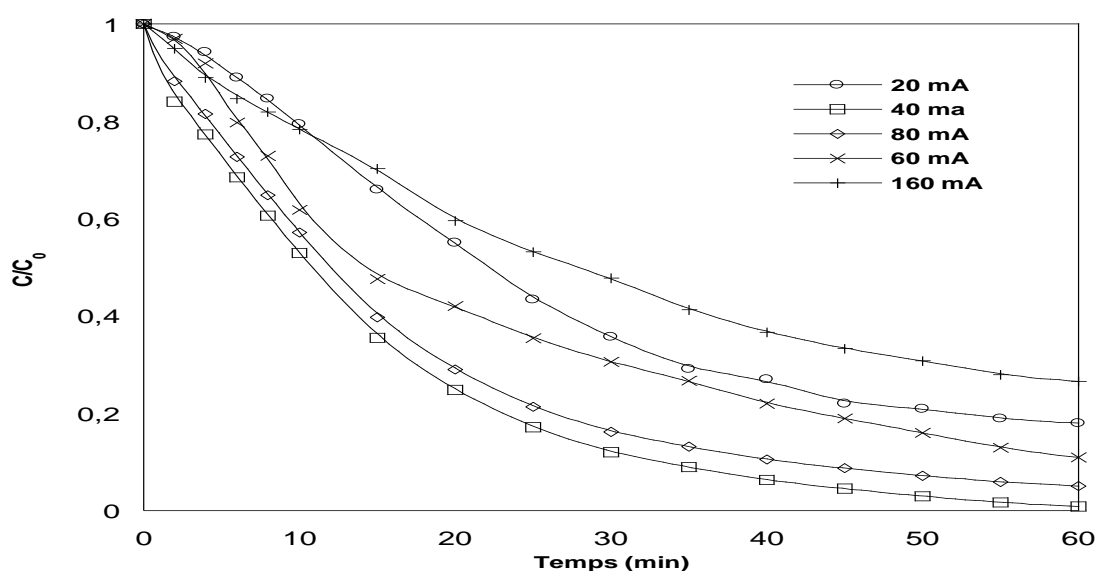


L'utilisation de l'irradiation lumineuse pourrait accélérer la dégradation des polluants organiques en raison de la capacité de la lumière à réduire le  $\text{Fe}^{3+}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$ . La réaction de dégradation des polluants supportées par ultrasons pourrait également être améliorée en créant un pourcentage d' $\text{OH}^\bullet$  supplémentaire par cavitation et aussi accélérer la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ . De plus, une combinaison de l'irradiation UV avec l'irradiation par ultrasons dans la réaction de Fenton est devenue prometteuse [4]. Dans ce travail nous avons choisi trois procédés innovant pour l'élimination du NBB, l'électro Fenton, les US, les UV. L'effet des paramètres opératoires qui influencent chaque procédé sera étudié ainsi que la combinaison de ces trois procédés entre eux afin d'arriver à la meilleur cinétique et la meilleure efficacité de dégradation.

## IV.1. Procédé Electrofenton

### IV.1.1. Effet de L'intensité du courant

Les performances du procédé électro-Fenton sont considérablement affectées par la densité du courant appliquée, qui est la force motrice du transfert d'électrons et correspond au taux de génération de  $H_2O_2$ . Pour pouvoir déterminer l'effet de la densité du courant appliqué sur le procédé électro-Fenton une série d'expériences a été réalisée pour la dégradation de 30 mg/L du NBB. L'électrolyte utilisé est le  $Na_2SO_4$  avec une concentration de 50 mM, et une température de 25 °C. La concentration en  $Fe^{2+}$  est de 0,5 mg/L, le pH égale à 3. Les valeurs de l'intensité du courant choisies sont : 20, 40, 60, 80 et 160 mA. Les résultats de ces expériences sont illustrés sur la figure suivante



**Figure (IV-1) :** effet de l'intensité du courant sur l'efficacité de la dégradation du NBB

D'après la figure (IV-1) on remarque que pour une augmentation de l'intensité du courant de 20 à 40 mA une amélioration dans la dégradation du NBB est constatée et le rendement passe de 85 à plus de 98 %. Au-delà de la valeur de 40 mA l'efficacité de l'élimination du NBB diminue et atteint 75 % pour une intensité égale à 160 mA. Ces résultats sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [5, 6].

Une densité de courant élevée augmente la quantité de radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  produite dans la solution et physisorbée sur les électrodes. En outre, une densité du courant plus élevée conduit à une régénération plus rapide de  $Fe^{2+}$  (équation IV-5) et augmente l'efficacité des réactions en chaîne de Fenton [7].



Comme l'ont indiqué Zhang et al, l'efficacité d'abattement de la DCO s'est améliorée de près de 40% lorsque l'intensité du courant est passée de 100 mA à 250 mA [8]. De même, dans une autre étude une augmentation de l'efficacité de 20,9 % de la minéralisation a été observée lorsque la densité du courant est passée de 10 mA / cm<sup>2</sup> à 24 mA / cm<sup>2</sup> [9]. Le taux de dégradation amélioré, le temps de réaction est réduit lorsque la densité du courant est plus élevée, mais il convient de noter que le gain de temps devient moins important si la densité de courant appliquée est trop élevée [7].

L'efficacité de dégradation peut diminuer lorsque la densité de courant appliquée est très élevée (effet inverse) [7, 8, 9], car une densité de courant très élevée accélère également l'apparition de réactions secondaires, telles que la décharge d'oxygène anodique (Equation IV-6), dégagement d'hydrogène cathodique et réactions d'élimination de OH<sup>•</sup> (Equation IV-7). Dans une étude sur le traitement du lixiviat, l'efficacité d'abattement de la DCO était de 89,2 % lorsque la densité du courant était égale à 250 mA, mais se réduit à 79,3 % à 300 mA [8]. Dans la minéralisation de la desmétryne, l'efficacité d'élimination du COT s'est améliorée de 42 % lorsque le courant appliqué est passé de 100 mA à 300 mA, mais de 10 % seulement lorsque l'intensité de courant atteint 450 mA [7]. Selon Shin et al, la vitesse cinétique dans le procédé électro-Fenton atteint son maximum lorsque la densité de courant est de 28,5 mA / cm<sup>2</sup>. Aucune augmentation de l'efficacité supplémentaire n'a été observée au-delà de cette valeur de densité de courant en raison de réactions secondaires possibles entre les substrats organiques et les OH<sup>•</sup>, réduisant ainsi la quantité d'agent oxydant [10].



Dans le cas des POAE basés sur la réaction de Fenton, la densité du courant définit l'étendue de la régénération cathodique de Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup>. Parallèlement elle régule l'électro-génération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et en conséquence détermine la quantité d'OH<sup>•</sup> produite dans la masse par la réaction de Fenton. En général, le rendement de dégradation des polluants augmente avec l'évolution de la densité du courant pour tous les POAE, car cette évolution favorise la formation d'espèces oxydantes. Cependant, ce paramètre ne peut pas être augmenté indéfiniment car des réactions parasites sont également favorisées, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de dégradation des polluants [11].

### VI.1.2. Effet de la valeur du pH

Il a été démontré que le pH est un paramètre important influençant la performance du procédé électrofenton [12]. Dans la littérature l'efficacité d'élimination de ce procédé diminue aux valeurs de pH supérieures à 3. Pour pouvoir déterminer l'effet de la valeur du pH sur le procédé électro-Fenton une série d'expériences a été réalisée en utilisant 30 mg/L du NBB, le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comme électrolyte avec une concentration de 50 mM, une température de 25 °C, la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  0,5 mg/L, l'intensité du courant égale à 40 mA. Les valeurs du pH choisies pour cette étude sont : 2, 3, 4, 5 Les résultats trouvés sont représentés dans la figure suivante

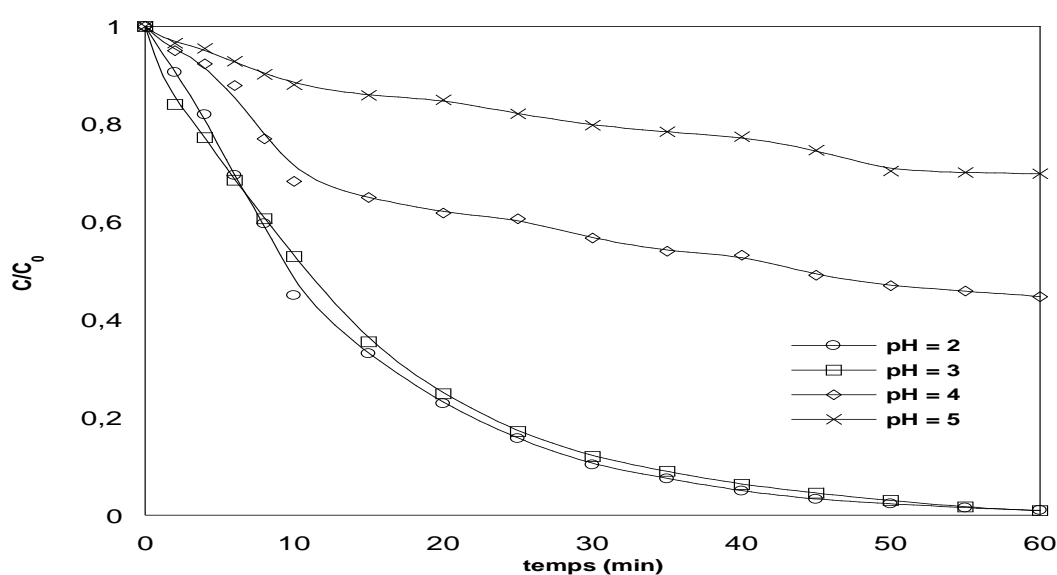
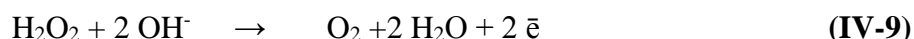


Figure (IV-2) : effet du pH sur l'efficacité de la dégradation du NBB

A partir de la figure (IV-2) on constate que nos résultats sont en accord avec celles trouvés par d'autres chercheurs. Pour des valeurs de pH égales à 2 et 3 plus de 98 % du NBB ont été éliminés. Pour des pH égales à 4 et 5, l'efficacité diminue significativement jusqu'à atteindre 55 % et 30 % respectivement. Cela pourrait être due à la domination de l'hydroxyde ferrique et d'autres espèces d'ions ferriques. La génération de ces espèces provoque une décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène, ce qui réduit la capacité d'oxydation du procédé [13]. En outre, la précipitation de  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , peut empêcher la réaction entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce qui entrave par conséquent la régénération des ions ferreux [12]. À une valeur de pH égale à 9,  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  devient prédominant entre les espèces ferriques, conduisant à la génération des flocons qui diminuent la capacité d'oxydation [13].

Le milieu acide est préféré car le pH basique nuit à l'efficacité globale du traitement. Le pH optimal se situait autour de la valeur 3 dans plusieurs études, et cela quelque soient le type de contaminant ciblé [14,15]. Dans une autre étude, un pH égal à 2 était considéré comme la valeur optimale [7]. De plus, certaines études ont indiqué que la génération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était maximale à pH neutre [16]. L'incohérence entre ces études pourrait être attribuée à la variabilité des polluants étudiés et des conditions expérimentales. Certaines études antérieures ont montré que le procédé Fenton ne dégradait pas efficacement les contaminants à pH élevé en raison de l'oxydation, de l'hydrolyse et de la précipitation des ions de fer [17,18]. En outre, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne génère pas d'OH<sup>•</sup> dans des milieux basiques, à cause de la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par OH<sup>-</sup> (Equation IV-9) [16]. Dans les solutions acides, la présence de protons peut favoriser la conversion de l'oxygène dissous en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equation IV-8). Sedlak et Andren ont expliqué que la production d'OH<sup>•</sup> était élevée dans une gamme de pH comprise entre 2 et 4, en raison de réactions impliquant le complexe organométallique dans lequel le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était régénéré [7].



En outre, une augmentation du pH contribue à diminuer le potentiel d'oxydation de OH<sup>•</sup> et donc à réduire le seuil de génération de OH<sup>•</sup> [19]. Le potentiel d'oxydation du couple rédox OH<sup>•</sup><sub>aq</sub>/H<sub>2</sub>O se réduit de 2,59 V/SHE à pH 0 à 1,64 V/SHE à pH 14,0 [7]. L'efficacité globale du traitement par le procédé d'électro-Fenton diminué à la fois pour les valeurs de pH supérieures à 3 et inférieures à 2. Il convient donc d'optimiser le pH pour améliorer les performances du procédé électro-Fenton.

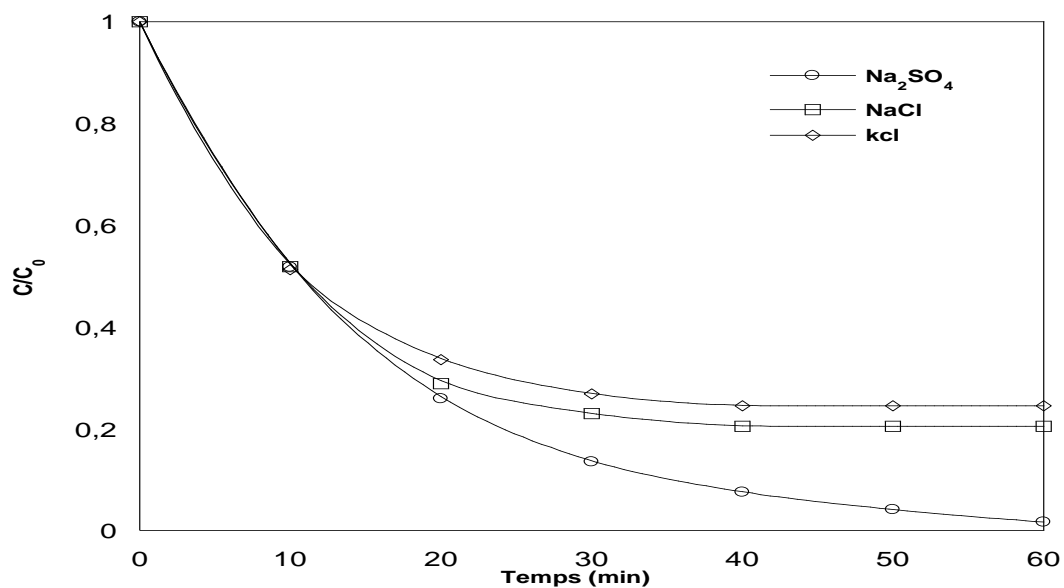
Il convient de noter que l'efficacité du procédé électro-Fenton peut être affectée par l'utilisation de solutions tampons pour maintenir un pH stable pendant les expériences. Dans une étude de traitement de l'hydroxy phényle acétique par électro-Fenton, un tampon d'acide acétique a permis d'obtenir des performances d'oxydation optimales tandis qu'avec un tampon d'acide phosphorique ou sulfurique l'efficacité d'élimination est réduite, ce qui est probablement dû à la formation de complexes de fer avec le tampon ce qui diminue la réactivité de Fe<sup>2+</sup> [7,20]. L'emploi des tampons de réaction, les coûts de traitement et par conséquent, la sélection des tampons doit être testée avec l'efficacité du traitement [21].

Dans une autre étude le tétra poly phosphate de sodium (Na<sub>6</sub>TPP) a été utilisé pour améliorer les processus de réduction de l'oxygène dans le processus EF (Equation IV-10), montrant une efficacité élevée dans une plage de pH comprise entre 4 et 10 [22].



### VI.1.3. Effet de la nature et la concentration de l'électrolyte

Les électrolytes de support sont utilisés dans les procédés électro fenton afin de faciliter la circulation du courant électrique. En outre, l'efficacité des POAE pour la dépollution des effluents réels peut être améliorée par l'addition d'ions, non seulement pour améliorer le passage du courant électrique, mais également pour l'électro-génération d'agents oxydants puissants [11]. Afin de mettre en évidence les effets de la nature et de la concentration du support sur l'efficacité et la cinétique de dégradation du NBB par le procédé électro fenton, trois supports ont été choisis. Après la détermination du meilleur électrolyte ce dernier sera mis à l'épreuve en testant l'influence de sa concentration sur le procédé électro fenton, pour cela on a testé cinq concentrations. Les électrolytes testés sont le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$ . Les concentrations du meilleur support seront testées dans la deuxième étape et sont : 10 mM, 30 mM, 50 mM, 70 mM et 90 mM. La dégradation est réalisée à la température de 25 °C, une intensité du courant égale à 60 mA, la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,5 mg/L, le pH égale à 3. Les résultats de ces expériences sont illustrés sur la figure suivante :



**Figure (IV-3) :** effet de la nature de l'électrolyte sur l'efficacité de la dégradation du NBB

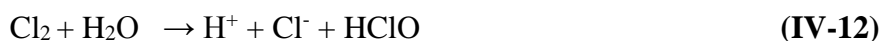
D'après ces résultats représentés sur la figure (IV-3) on constate que dans les dix premières minutes la cinétique est la même pour les trois supports choisis, au-delà de ce temps la différence commence à se concrétiser et la meilleure dégradation du NBB par le procédé

électro fenton est obtenue avec le support  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  qui nous permet d'obtenir un rendement supérieur à 98 %.

Un électrolyte est nécessaire car il améliore la conductivité des solutions. Différents types d'électrolytes ont été utilisés dans les systèmes électro-Fenton. Le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) est l'électrolyte le plus utilisé dans les procédés électro-Fenton en raison de sa force ionique élevée et de sa faible interférence en solution aqueuse. D'autres électrolytes tels que  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{NaClO}_4$  ont également été adoptés [7]. Dans une étude l'efficacité de dégradation en présence du  $\text{KCl}$ , du  $\text{NaCl}$  et du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à la même concentration (0,05 M) a été comparée et  $\text{SO}_4^{2-}$  a donné le meilleur taux de décoloration du jaune couché du soleil [23]. Il a également été signalé que le taux d'élimination du colorant Orange suivait l'ordre suivant :  $\text{ClO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  [7].

L'efficacité des EF et des PEF utilisant des électrolytes  $\text{NaClO}_4$  et  $\text{NaCl}$  a atteint des résultats divergents. L'utilisation de  $\text{NaClO}_4$  a montré une supériorité sur  $\text{NaCl}$ , puisque l'ion  $\text{ClO}_4^-$  ne forme pas de complexes avec  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  et ne réagit pas avec  $\text{OH}^\bullet$  [24]. Les ions  $\text{ClO}_4^-$  sont toxiques et causent des dommages à l'environnement et aux organismes vivants. À leur tour, Fan et al. [25] ont trouvé une capacité de décoloration classée dans l'ordre suivant :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaNO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$  pour EF, qui a été attribué aux carbonates qui peuvent piéger les  $\text{OH}^\bullet$ .

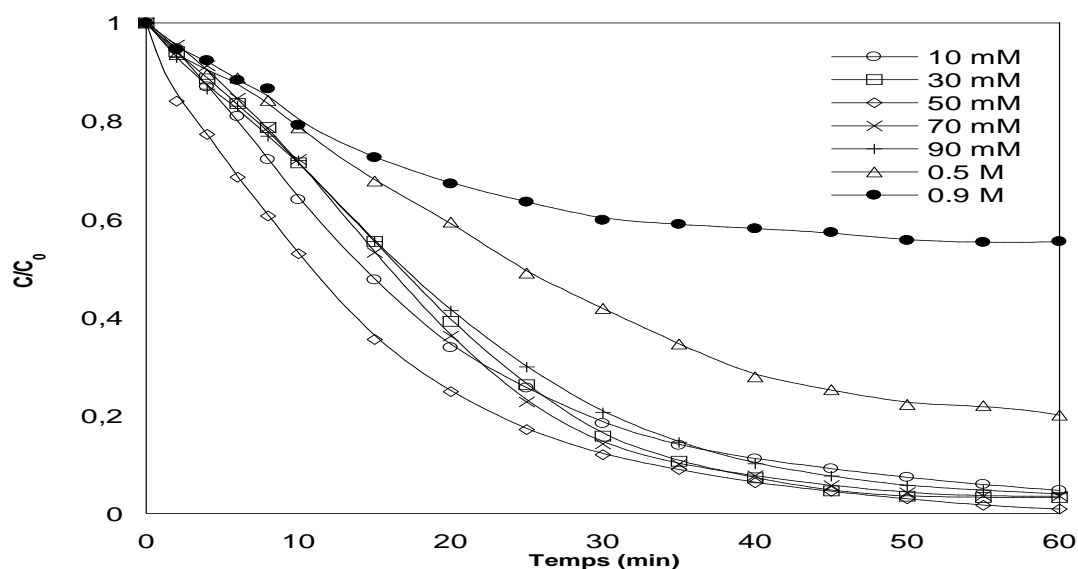
Lorsque les sels de chlorures sont utilisés comme électrolyte, il est probable que leur présence peut favoriser l'efficacité de la dégradation et raccourcir le temps de réaction en produisant du chlore ( $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ ) ou de l'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ), qui sont également des agents très oxydants dans des solutions aqueuses (équations IV-11 et IV-12) [26].



$\text{Cl}^-$  a été bien démontré en tant que piègeur d' $\text{OH}^\bullet$  (Equations IV-13 et IV-14). Le rendement en  $\text{OH}^\bullet$  diminue avec l'augmentation de la concentration en  $\text{NaCl}$ . Les anions chlorure peuvent être oxydés pour former des atomes de chlorure ( $\text{Cl}^\bullet$ ), qui forment ensuite des radicaux anions dichlorure ( $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ) [26,7].



$\text{OH}^\bullet$  est plus réactif que  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{Cl}_2^\bullet$  [24] et par conséquent, la concentration à l'état d'équilibre de  $\text{OH}^\bullet$  est bien inférieure à celle de  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{Cl}_2^\bullet$ . Dans un autre cas, l'oxydation du tétra méthyl benzidine a augmenté de 50 % en présence de 0,1 M de NaCl. Cette découverte corrobore la théorie selon laquelle  $\text{Cl}^\bullet$  pourrait améliorer l'efficacité de l'élimination, mais dans ces systèmes, les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  peuvent être les agents oxydants dominants pour l'élimination des contaminants [26].



**Figure (IV-4) :** effet de la concentration de l'électrolyte sur l'efficacité de la dégradation du NBB

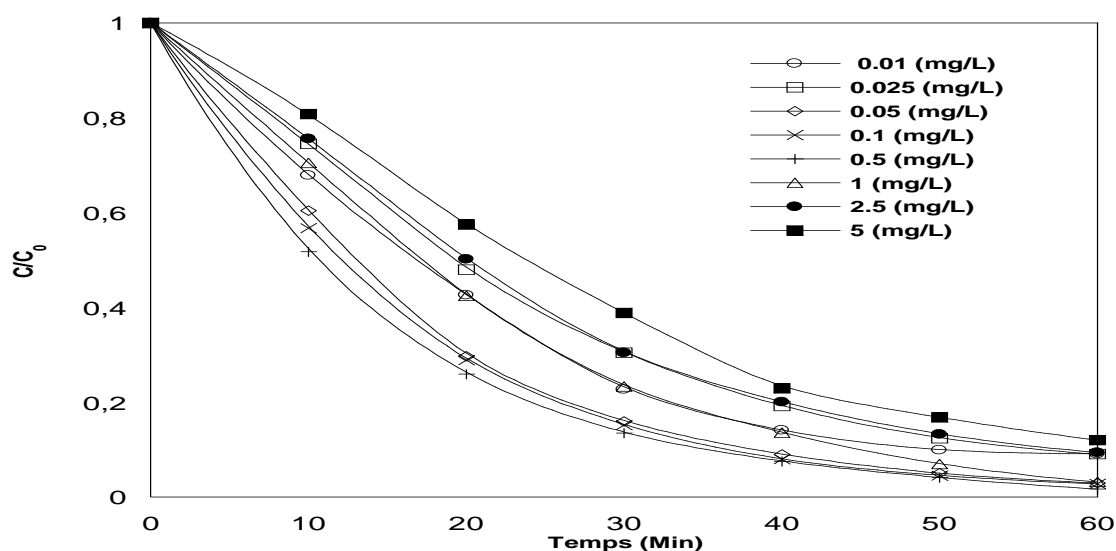
Les concentrations d'électrolytes jouent également un rôle important dans l'efficacité de l'électro-Fenton. De faibles concentrations d'électrolytes pourraient ne pas fournir une conductivité suffisante, tandis que de fortes concentrations d'électrolytes pourraient provoquer une corrosion des électrodes et raccourcir la réactivité des espèces de Fenton [27]. D'après les résultats illustrés dans la figure (IV-4) on remarque que la meilleure dégradation du NBB est obtenue pour une concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  égale à 50 mM. On remarque aussi que pour les concentrations 0,5 et 0,9 M l'efficacité de la dégradation diminue considérablement. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature. Les chercheurs ont rapporté qu'une forte densité de courant dans les solutions à forte concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , engendre un taux de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et une efficacité accrue, de même qu'une consommation d'énergie réduite. L'efficacité d'élimination du rouge de méthyle est passée de 56,8 % en présence de 0,05 M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à près de 80 % à 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Cette concentration est considérée comme concentration optimale. L'augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  jusqu'à 0,2 M a entraîné une baisse significative de l'efficacité d'élimination, ce qui peut être dû à la consommation d' $\text{OH}^\bullet$  par  $\text{SO}_4^{2-}$  (équations IV-15 et IV-16) [7].



Cependant, la corrélation entre l'efficacité due aux électrolytes dans le procédé l'électro-Fenton n'était pas toujours évidente. Dans une étude, une augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 0,05 M à 0,1 M n'a pas eu d'incidence sur la génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu réactionnel [28]. Dans une autre étude, l'élimination de formaldéhyde n'était pas influencée par la concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comprise entre 0 et 0,5 M [29]. D'autres produits chimiques présents dans les eaux usées pourraient être utilisés comme électrolytes auxiliaires pour la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur site [30].

#### VI.1.4. Effet de la concentration du fer

La disponibilité de  $\text{Fe}^{2+}$  est une condition préalable et essentielle dans un procédé électro-Fenton. Dans certains systèmes d'électro-Fenton,  $\text{Fe}^{2+}$  est électro-régénéré à partir de  $\text{Fe}^{3+}$ . Par conséquent, la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  a un impact significatif sur l'efficacité globale du traitement. Pour étudier l'effet de la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  sur la cinétique de la dégradation du NBB par le procédé électro fenton, nous avons réalisé une série d'expériences à différentes concentrations du catalyseur ferreux dont les valeurs sont : 0,01 ; 0,025 ; 0,5 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2,5 et 5 mg/L. La concentration initiale du polluant est de 30 mg/L, la concentration de l'électrolyte support  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est de 50 mM, la température est maintenue à 25 °C, le pH de la solution est fixé à 3 par l'ajout de gouttelette d'acide sulfurique concentré à 98 %. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure (IV-5). D'après cette figure on constate que la cinétique de la dégradation est accélérée avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'intervalle allant de 0,1 jusqu'à 0,5 mg/L et cela nous permet d'éliminer plus de 98 % du NBB, pour des concentrations supérieures à cette valeur la cinétique et l'efficacité diminuent. Habituellement, l'efficacité et le taux de dégradation d'un processus d'électro-Fenton augmentent sous une forte concentration d'espèces de fer, car le  $\text{Fe}^{2+}$  favorise la génération des radicaux hydroxyles [1]. Dans une autre étude le taux d'élimination du diclofenac est soudainement passé de 22,3 % à 31,5 %, parallèlement à l'augmentation de l'addition de sulfate ferreux. Mais lorsque la concentration de sulfate ferreux a augmenté jusqu'à 2 mM, le taux d'élimination du diclofenac a chuté à 24,4 %. La raison était que  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  produit du  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , mais si la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  était trop grande  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  réagirait avec le  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et entraînerait une diminution de radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  [31]



**Figure (IV-5) :** effet de la concentration du fer sur l'efficacité de la dégradation du NBB

Une partie du  $\text{Fe}^{2+}$  va réagir avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire les radicaux hydroxyles, par contre l'autre partie va être oxydée au niveau de l'anode pour donner les ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui vont être réduits en ions  $\text{Fe}^{2+}$  au niveau de la cathode [5, 6,32]. Dans d'autres études le  $\text{Fe}^{2+}$  augmentait le pouvoir oxydant de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour détruire les grosses molécules, telles que celles des colorants, dans de réelles eaux usées de teinture. L'efficacité d'élimination de la DCO augmentait de 19,8 % à 43,1 % en présence d'une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,33 mM [33]. Dans une autre étude une réduction très rapide du COT a été obtenue lorsque la teneur en  $\text{Fe}^{2+}$  est passée de 0,20 à 0,50 mM, au-delà d'une concentration égale à 2 mM en  $\text{Fe}^{2+}$  le COT a subi une chute progressive après 360 min d'électrolyse. Le COT a été réduit de 61 % au minimum en présence de 0,50 mM en  $\text{Fe}^{2+}$ . L'amélioration de la minéralisation de 0,20 à 0,50 mM de  $\text{Fe}^{2+}$  peut s'expliquer par une production plus élevée en oxydant  $\text{OH}^\bullet$  à partir de la réaction de Fenton en raison de la présence importante en  $\text{Fe}^{2+}$ . En revanche, l'inhibition progressive de la minéralisation à partir de 0,50 à 2 mM en  $\text{Fe}^{2+}$  peut être liée à l'attaque progressive et très rapide de cet ion sur l' $\text{OH}^-$  généré dans la masse par la réaction parasite [34]. Panizza et Cerisola ont constaté que l'existence de  $\text{Fe}^{2+}$  accélérât le taux d'oxydation du rouge d'alizarine et que la minéralisation finale atteignait 93 % avec une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  égale à 1 mM [7]. D'un autre côté, une concentration plus élevée d'espèces à base de fer augmente la force ionique de la solution et améliore donc l'efficacité actuelle du système électro-Fenton. Des concentrations élevées en  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  conduisent à la précipitation du fer pour des valeurs de pH supérieures à 2,5 et donc diminuent l'efficacité actuelle. Une énorme augmentation des espèces à base de fer diminue également la concentration en radicaux hydroxyles, augmente la conductivité

électrique des effluents et contribue à la problématique des effluents turbides chargés en solides en suspension [21]. Par conséquent, la concentration optimale d'ions ferreux ou ferriques doit être déterminée préalablement dans des essais à l'échelle du laboratoire pour maximiser l'efficacité du procédé électro-Fenton avant les applications à grande échelle.

#### IV.1.5. Effet de la température

La température à laquelle se déroule une réaction est un paramètre important car elle est significativement corrélée à la vitesse de réaction. Une augmentation de la température de fonctionnement accélère probablement la vitesse de réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , augmentant ainsi la production de  $\text{OH}^\bullet$  et la dégradation des contaminants. Une température inférieure à  $18,3^\circ\text{C}$  peut ralentir la cinétique initiale et affecter négativement la vitesse de réaction et l'efficacité d'élimination [7]. Pour étudier l'effet de la température sur la cinétique de la dégradation du NBB par le procédé électro fenton, nous avons réalisé une série d'expériences à différentes valeurs : 15, 25, 35 et  $45^\circ\text{C}$ . La concentration initiale du polluant est de  $30\text{ mg/L}$ , la concentration de l'électrolyte support  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est de  $50\text{ mM}$ , la concentration du fer est de  $0,5\text{ mg/L}$ , le pH de la solution est fixé à 3 par l'ajout de gouttelettes d'acide sulfurique concentré à 98 %. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure suivante :

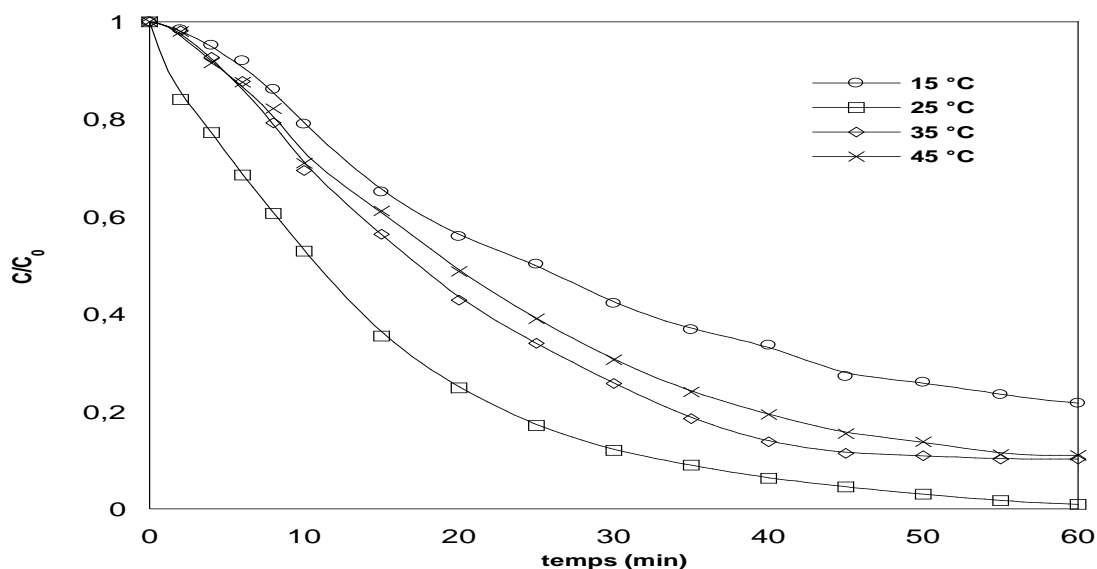


Figure (IV-6) : effet de la température sur l'efficacité de la dégradation du NBB

A partir de la figure (IV-6) on remarque clairement l'effet de la température. Pour une basse valeur de la température égale à  $15^\circ\text{C}$  l'efficacité de la dégradation du NBB est de 79 % seulement alors qu'elle passe à 98 % pour une température ambiante de  $25^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette dernière le rendement diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature. Les différents effets de la température sur

l'efficacité du procédé électro-Fenton peuvent s'expliquer par une diminution de la solubilité de l'oxygène dans l'eau et par la décomposition élevée de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en espèces inactives à des températures élevées (Equation IV-17) [35]. En fait, une augmentation de la température de 10 °C accélérerait la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 2,3 fois et une température supérieure à 50 °C contribuerait à une diminution significative de l'efficacité d'abattement de la DCO [7]. Wang et al ont observé que l'abattement de la DCO a chuté de 75,2 % à 68,1% lorsque la température est passée de 20 °C à 40 °C [33].



Il convient de noter que l'effet de la température est moins significative relativement à d'autres facteurs et que la température ambiante a été fréquemment utilisée dans de nombreux systèmes d'électro-Fenton donnant de bons rendements. Si une température supérieure à 40 °C est susceptible de se produire lors de réactions exothermiques, un refroidissement est recommandé pour ralentir la décomposition accélérée de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7]

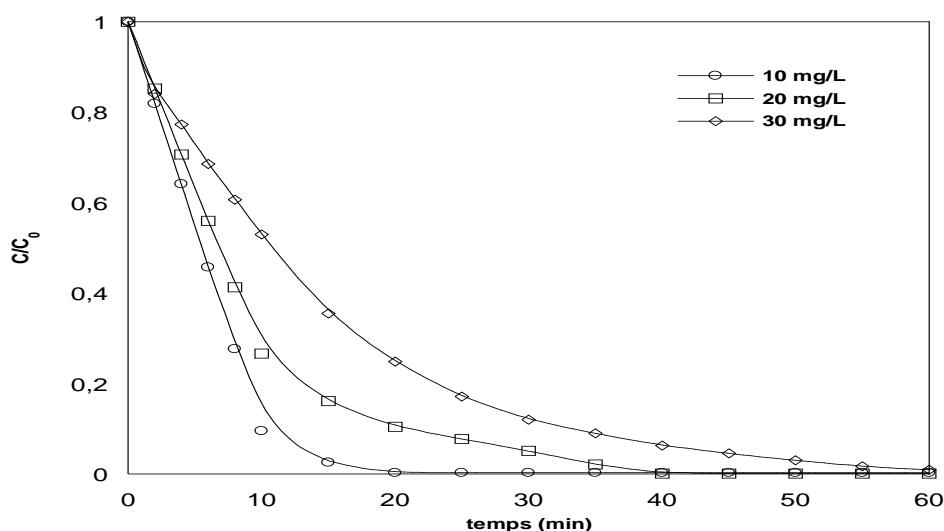
L'influence de la température sur les processus AO et AO- $\text{H}_2\text{O}_2$  est plutôt faible [36], bien qu'une température élevée améliore le transfert de masse des réactifs vers / depuis les électrodes. Les constantes de vitesse cinétique dépendent de manière exponentielle de la température (loi d'Arrhenius). En outre de ces deux effets, les POA basés sur la réaction de Fenton peuvent également compter sur une régénération plus rapide de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  à une température plus élevée, ce qui a été rapporté comme cause principale de l'augmentation de la cinétique de dégradation [36]. La fraction molaire des espèces photo-actives changeait avec la température. En conséquence, l'influence de la température sur le comportement du système dépend de sa composition et de son pH.

La température peut également être un paramètre limitant pour les POA avec électro-génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en raison de la diminution de la concentration en oxygène dissous à des températures plus élevées, avec pour conséquence une chute du taux de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pour cette raison, les processus avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  électro généré sont généralement réalisés à température ambiante (20–30 °C). Les températures supérieures à 35 °C doivent être prises avec précaution [36].

#### **IV.1.6. Effet de la concentration du NBB**

La concentration initiale de polluant affecte l'efficacité globale du procédé électro-fenton. Les dosages des réactifs de Fenton doivent être déterminés en fonction de la concentration initiale du polluant à traiter. Habituellement, les faibles concentrations initiales sont préférables [9].

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du polluant sur la cinétique de la dégradation par le procédé électro fenton, nous avons réalisé une série d'expériences à différentes concentrations 10, 20 et 30 mg/L. La concentration du fer 0,5 mg/L, la concentration de l'électrolyte support  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est de 50 mM, la température est maintenue à 25 °C le pH de la solution est fixé à 3 par l'ajout de gouttelettes d'acide sulfurique concentré à 98 %. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure suivante



**Figure (IV-7) :** effet de concentration du colorant sur l'efficacité de la dégradation du NBB

D'après la figure (IV-7) on remarque que l'augmentation de la concentration du polluant s'accompagne par une diminution de la vitesse cinétique. Pour une concentration plus grande que 30 mg/L, on obtient une efficacité d'élimination supérieure à 98 % après 60 min de traitement alors que pour des concentrations égales à 20 et 10 mg/L le même rendement est obtenu après 40 et 20 min de temps de contact respectivement. Une augmentation supplémentaire de la concentration provoque un ralentissement de la vitesse de réaction car le nombre de collisions entre les molécules de colorant augmente alors que les collisions entre le colorant et les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  diminuent. En conséquence, la vitesse de réaction est ralentie [5].

Malgré une faible efficacité d'élimination possible à des concentrations élevées en polluant, la quantité à éliminer peut encore être améliorée. Cependant, les concentrations initiales ne peuvent pas toujours avoir des impacts significatifs. Pour tous les POA, le résultat logique est que les solutions ayant une concentration initiale élevée en produits organiques nécessitent un traitement plus long pour atteindre un degré de dégradation ciblé, comme le rapportent de nombreux auteurs [36]. Ce résultat est souvent appelé l'atteinte de pourcentages ou d'efficacités d'élimination de polluant, plus faibles pour des concentrations en matières organiques initiales

plus importantes [39]. De plus, il est logique que l'utilisation d'une plus grande quantité initiale de polluants implique l'élimination de masses importantes de polluants par unité de temps, c'est-à-dire des taux d'élimination de polluants plus élevés [37].

En termes de constantes de vitesse cinétiques de pseudo-premier ordre pour l'élimination des polluants et leur minéralisation, il est théoriquement attendu que ces valeurs soient indépendantes de la quantité du substrat. Toutefois et de manière expérimentale, pour des concentrations croissantes en polluants, les constantes de vitesse cinétiques de pseudo-premier ordre faibles ont été observées [37]. Ceci peut être attribué à [11] :

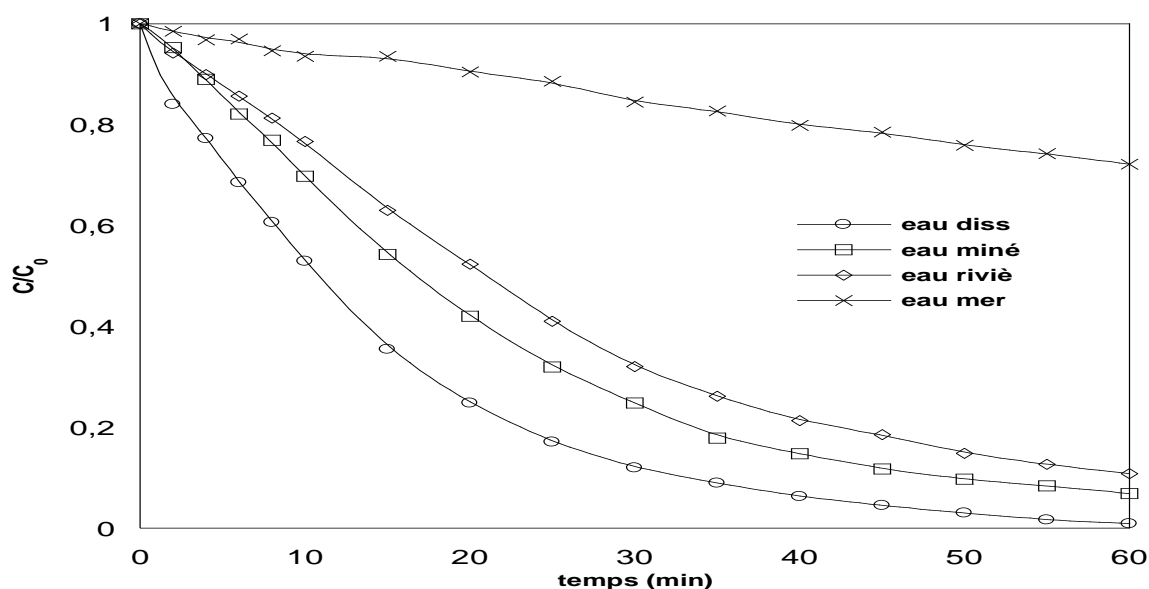
- au décalage de l'étape déterminante à partir du processus de diffusion jusqu'au processus de transfert de charge sur l'électrode, ce qui entraîne le passage de la cinétique du pseudo-premier ordre à la cinétique du zéro et à faible constante cinétique apparente du pseudo-premier ordre.
- A une diminution de la diffusion et/ou transport de masse inférieurs vers/depuis les électrodes des d'espèces  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$  en présence de grandes quantités de matières organiques, avec formation simultanée de plus grandes quantités de complexes  $Fe^{3+}$  avec la matière organique, diminuant ainsi la production d' $OH^\bullet$ .
- A une certaines limites du modèle cinétique décrivant précisément les profils de décroissance, étant donné qu'un modèle cinétique peut inclure toutes les réactions chimiques, photo catalytiques et électrochimiques. se produisant pour chaque contact en solution, impliquant en particulier ses produits d'oxydation.

#### IV.1.7. Effet des matrices

Les eaux usées textiles résultent de plusieurs activités différentes impliquées dans le processus de teinture, telles que le prétraitement, la teinture, l'impression et la finition de la matière textile. Elles sont composées de divers colorants à structure organique complexe, de tensioactifs, de détergents et de sels inorganiques, ce qui constitue un risque pour l'environnement et les écosystèmes lorsqu'elles sont libérées dans l'environnement [11].

Notons que toutes les considérations précédentes ont été réalisées pour les eaux usées synthétiques contaminées par des colorants. La matrice des eaux usées peut être un facteur crucial lors du choix de la méthode de traitement. Par conséquent, il était extrêmement important de savoir en quoi cela pouvait influencer les POA parce que la décharge de la teinture industrielle est un mélange de plusieurs colorants et de quelques auxiliaires textiles. À cette fin, la dégradation du NBB dans différentes solutions aqueuses simulées a été étudiée par le procédé

Electrofenton. Au cours de ce processus, la concentration initiale de colorant était de 30 mg / L et le pH de 3. La concentration du fer 0,5 mg/L, la concentration de l'électrolyte support  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est de 50 mM, la température est maintenue à 25 °C. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure suivante



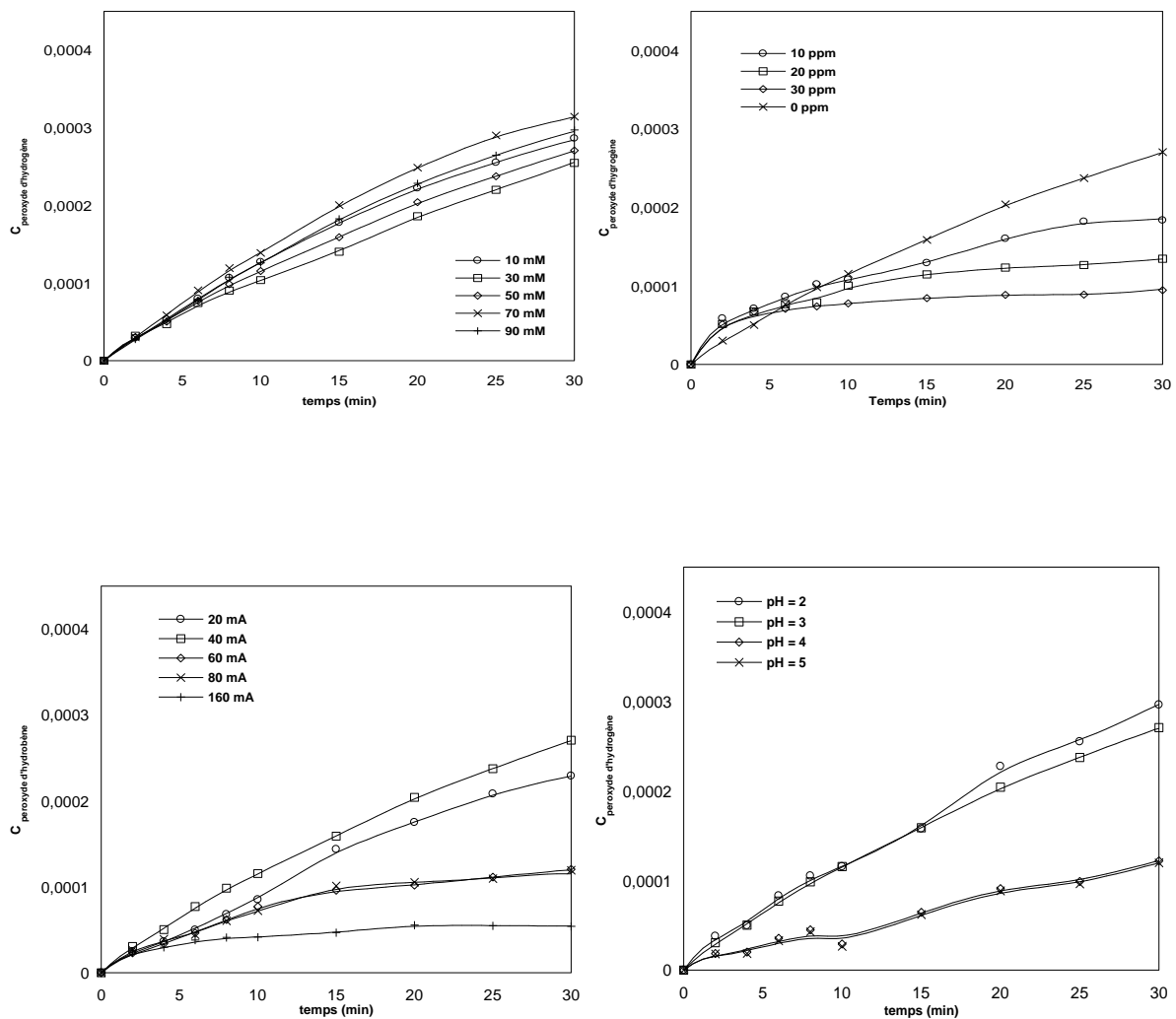
**Figure (IV-8) :** application du procédé Electrofenton sur des matrices réelles

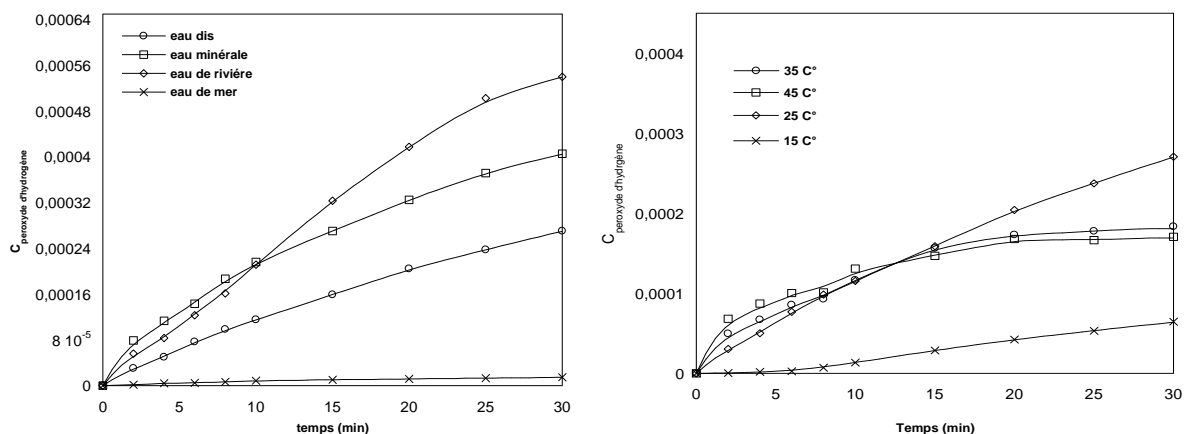
A partir de la figure (IV-8) on remarque que l'efficacité de dégradation suit l'ordre suivant : l'eau distillée plus de 98 %, eau minérale 95 %, eau de rivière 92 % et finalement l'eau de mer 38 %. Les eaux de rejet textile contiennent différents sels et métaux, tels que les sulfates et les ions chlorures. On sait que  $\text{Cl}^-$  réagit avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  formant ainsi le radical  $\text{OHCl}^\bullet$  [18,40]. Le radical  $\text{OHCl}^\bullet$  généré est moins réactif que le radical  $\text{OH}^\bullet$ , ce qui entraîne une dégradation plus lente du colorant NBB. Les ions  $\text{Cl}^-$  peuvent aussi diminuer l'efficacité de dégradation en complexant le fer. La présence des ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  et nitrates  $\text{NO}_3^-$  a un effet négligeable sur l'efficacité de dégradation. Par contre la présence des ions phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  influe sur le rendement et la cinétique de la réaction [19,41].

#### IV.1.8. Génération du peroxyde d'hydrogène

L'efficacité du procédé EF dépend en grande partie de la nature de la cathode, ce qui affecte grandement la production de peroxyde d'hydrogène. Le feutre de carbone (CF) et le feutre de graphite (GF) sont les cathodes les plus courantes et les plus pratiques pour la dégradation des antibiotiques. La surface électrochimiquement active (ECSA) de CF / GF est considérable et la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  pourrait être réalisée instantanément. Ainsi, l'efficacité de production de

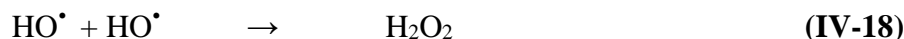
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est une caractéristique importante de la cathode, faisant apparaître de nombreuses recherches sur la méthode de modification et d'activation. Il est intéressant de noter que les GF à haute ECSA ont été utilisés comme anode pour la dégradation de la SMT. Ils ont révélé une grande constante de vitesse apparente à faible courant (50 mA). Cependant, le GF peut brûler avec un courant plus élevé (> 100 mA), tandis qu'avec l'utilisation de l'anode on peut atteindre une élimination plus complète du COT avec un courant plus élevé [22]. Dans notre travail l'anode utilisée est en acier inoxydable et pour avoir une information correcte sur le processus de dégradation et les phénomènes qui se déroulent en solution, nous avons effectué une série de dosage du peroxyde d'hydrogène pour chaque paramètre étudié. Les résultats trouvés sont représentés dans la figure suivante :





**Figure (IV-9) :** suivi du profil de concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généré en fonction du temps

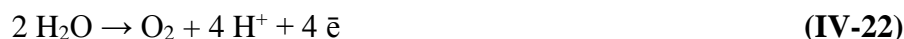
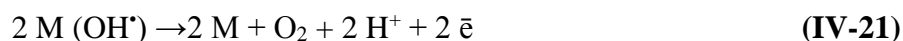
A partir de la figure (IV-9) on remarque que pour toutes les expériences réalisées il y a eu une production du peroxyde d’hydrogène et cela confirme nos résultats, la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> joue un rôle important dans l’efficacité du procédé électro-Fenton, car elle influe directement sur la quantité maximale d’OH<sup>•</sup> théoriquement produite [7]. Une augmentation de la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore généralement l’efficacité globale en raison de l’augmentation des OH<sup>•</sup> [32]. De nombreuses études ont démontré cette corrélation. Par exemple, l’augmentation de la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0 mg/L à 1600 mg/L a significativement augmenté l’efficacité d’abattement globale de la DCO et l’efficacité d’oxydation [27]. Ceci concorde avec les résultats d’autres études d’oxydation des polluants [42,43]. Cependant, de grandes quantités de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réduisent l’efficacité d’élimination en piégeant ou en recombinant l’OH<sup>•</sup> généré (Equations IV-18 et IV-19) En outre, une quantité excessive de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est toxique pour de nombreux organismes et diminue considérablement l’efficacité globale dans les cas où la technologie Fenton sert de prétraitement aux processus biologiques. Une concentration appropriée en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doit être déterminée pour maximiser l’efficacité dans un système d’électro-Fenton tout en minimisant les inconvénients concomitants [44,45,46].



Le peroxyde d’hydrogène n’est pas le seul moyen de produire des radicaux hydroxyles. Pour le procédé EF, le matériau de l’électrode (M) utilisé pour l’oxydation de l’eau a un effet vital sur la génération de radicaux hydroxyle hétérogènes (M (OH<sup>•</sup>)), selon l’équation (IV-20)



En règle générale, une intensité de courant élevée augmenterait la quantité de  $M(OH^\bullet)$ , tandis que l'électricité supplémentaire entraînerait une évolution inattendue d' $O_2$  sur l'anode, le  $H_2O_2$  serait également oxydé en  $HO_2^\bullet$  considéré comme un oxydant faible et enfin converti en  $O_2$  à l'anode [22].



## IV.2. Elimination du NBB par irradiation Ultra violette

La pollution de l'eau est devenue plus grave qu'auparavant en raison de la présence de certains polluants organiques toxiques dans les rejets. Ces derniers sont néfastes non seulement sur l'environnement mais aussi sur la santé humaine. Pour le traitement des eaux usées, le processus Photo-Fenton commence par une réaction classique pour générer les  $OH^\bullet$ . Les processus d'oxydation avancés basés sur les UV pourraient être utilisés dans diverses applications telles que la décomposition de composés organiques dangereux et de matières organiques naturelles (NOM) ainsi que le traitement de composés qui donnent un goût et une odeur à l'eau [47]. À cette fin, la dégradation du NBB dans différentes solutions aqueuses simulées a été étudiée par le procédé photo-fenton ainsi que l'influence de quelques paramètres. Au cours de ce processus, la concentration initiale de colorant était de 30 mg / L et le pH de 3. La concentration du fer 0,5 mg/L, la concentration de l'électrolyte support  $Na_2SO_4$  est de 50 mM, la température est maintenue à 25 °C. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure suivante

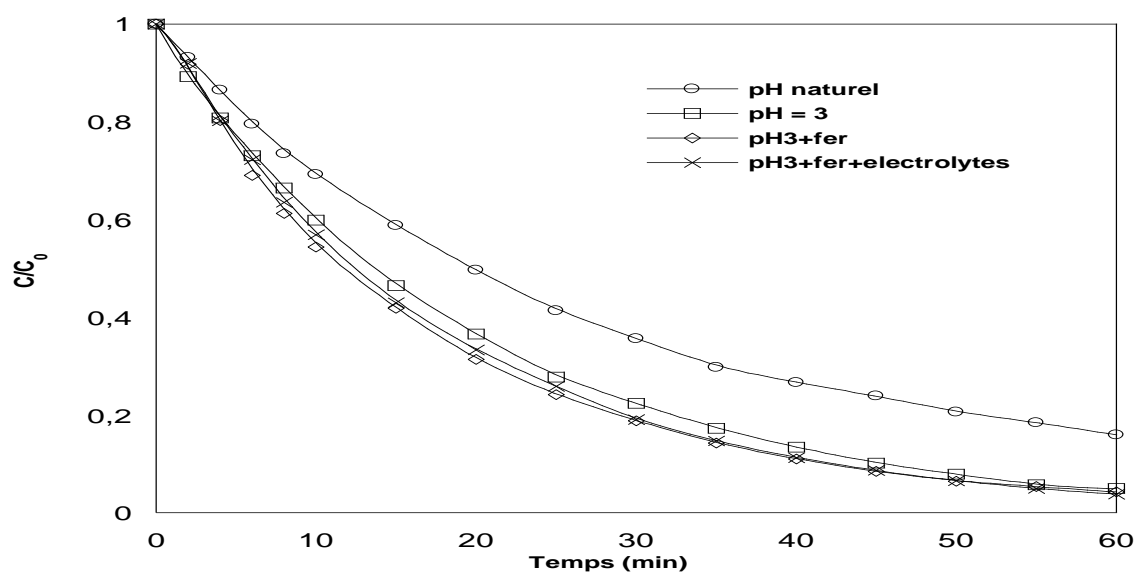
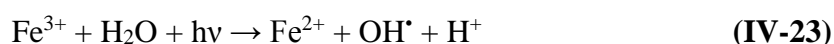


Figure (IV-10) : dégradation du NBB par le procédé photo Fenton

D'après la figure (IV-10) on voit clairement l'effet bénéfique de l'utilisation des UV pour la dégradation du NBB et on arrive à un rendement égale à 84 % à pH naturel et sans addition de produits chimiques. Pour un pH de 3 l'efficacité d'élimination du NBB est de 95 % avec l'ajout du fer et de l'électrolyte, cela entraîne une légère amélioration. L'irradiation UV conduit non seulement à la formation de radicaux hydroxyles, mais également à un recyclage du catalyseur ferreux par réduction de  $\text{Fe}^{3+}$ . La photo réduction de différentes espèces ferriques contribue à la production d'ions ferreux et d'espèces radicalaires. La concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  augmente et alors la réaction (IV-23) est accélérée



La valeur du pH a un effet déterminant sur le potentiel d'oxydation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . En outre, la valeur du pH influe fortement sur la concentration du carbone inorganique et de la spéciation hydrolytique d'espèces ferriques. Les systèmes photo-Fenton ont une activité catalytique maximale à un pH compris entre 2,8 et 3. La valeur du pH influe sur la génération de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et donc sur l'efficacité d'oxydation. Pour les pH supérieurs à 6, la dégradation diminue fortement puisque le fer précipite sous forme d'hydroxyde, ce qui réduit la disponibilité de  $\text{Fe}^{2+}$  et la transmission du rayonnement. Dans une étude les abattements maximaux de la DCO de 95,5 et 91,4 % ont été obtenus avec les systèmes UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{Fe}^{2+}$  et UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{Fe}^{3+}$  respectivement à un pH = 3 et pour un temps d'irradiation de 40 min. Pour un pH de 6, l'efficacité d'abattement de la DCO chute fortement à 75,2 et 69,7 % respectivement par le processus photo-Fenton, car à pH supérieure à 3, le fer précipite sous forme d'hydroxyde, ce qui réduit la transmission du rayonnement [48].

Le fer sous la forme ferreuse et ferrique joue le rôle de photo catalyseur et nécessite un pH de travail inférieur à 4. Le taux de dégradation des polluants organiques augmente nettement avec l'augmentation de la quantité de sel de fer ajoutée jusqu'à atteindre une valeur limite en  $\text{Fe}^{2+}$  ou en  $\text{Fe}^{3+}$  de telle manière qu'une addition plus élevée en sel de fer va provoquer une turbidité de couleur brunâtre qui va gêner l'absorption de la lumière UV requise pour la photolyse et a provoqué aussi la recombinaison des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . De même que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  vont réagir avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  en les piégeant [48].

En fait, la capacité du processus de PF est toujours limitée même si le  $h\nu$  favorise la photo-réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  et la photolyse directe de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [22]. Il est intéressant de noter que l'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en tant que réactif n'est pas nécessaire dans le procédé de photodégradation des antibiotiques et que certains catalyseurs hétérogènes permettraient de réaliser le processus de

type Fenton attribué à la génération de  $O_2^{\bullet-}$  avec génération in-situ de  $H_2O_2$ . Huang et al ont proposé une réaction inter faciale du  $Fe_3O_4$  et de l'oxalate sous irradiation UV pour la dégradation de NOR. Le résultat trouvé indique que le complexe de  $Fe_3O_4$  et d'oxalate améliore l'utilisation de l'énergie optique en générant l' $O_2^{\bullet-}$  pour la génération in situ de  $H_2O_2$  sans excès de réactions radicalaires [22]



La source de lumière pour l'irradiation des eaux usées contenant des antibiotiques en combinaison avec le procédé PF est généralement réalisée par une lampe UV. Le photo-courant de la lampe UV nécessite de l'énergie électrique externe car le solaire ne puisse pas atteindre une minéralisation satisfaisante. Le processus combiné (PF, solaire) à un coût énergétique négligeable par contre la lumière UV disponible dans la lumière naturelle est limitée [49].

La photolyse directe des polluants peut avoir lieu lorsque la source lumineuse émet un rayonnement de longueurs d'onde identiques à celle absorbées efficacement par les contaminants. L'application de la lumière UVC en présence de peroxydes symétriques tels que  $H_2O_2$  peut conduire à la production d' $OH^{\bullet}$  supplémentaires par le clivage homolytique de la liaison peroxyde via l'équation (IV-25). Cette équation survient que sous les rayons UVC. De nombreux chercheurs signalent que cela se produit pour tout type de lumière UV. De plus, des quantités élevées en  $H_2O_2$  sont nécessaires pour générer de grandes quantités d' $OH^{\bullet}$  via l'équation (IV-25) (en raison du faible coefficient d'absorption) [47,11].



De plus, l'irradiation lumineuse d'autres espèces peut conduire à la production d'autres agents oxydants. Par exemple, le persulfate peut conduire à la production de radical sulfate ( $SO_4^{\bullet-}$ ) selon l'équation (IV-26). Les ions  $ClO^-$  peuvent générer des radicaux chlore ( $Cl^{\bullet}$ ) et  $OH^{\bullet}$  à partir des équations (IV-27) et (IV-28), respectivement [11].

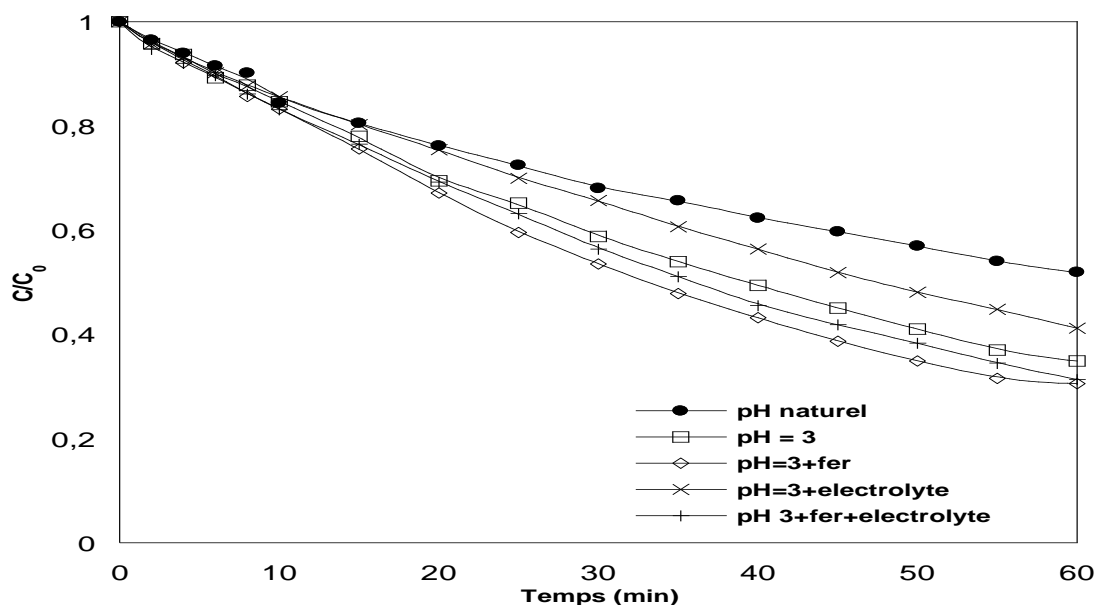


### IV.3. Elimination du NBB par l'irradiation ultrasonore

À l'heure actuelle, la sonochimie environnementale est un POA à croissance rapide pour la dégradation des composés organiques. Les méthodes chimiques à ultrasons se sont révélées efficaces pour le traitement d'une variété de contaminants chimiques dans des solutions

aqueuses [50]. L'oxydation par ultrasons (US) ne nécessite pas l'ajout de produits chimiques et peut être utilisée pour le traitement de solutions troubles. Les effets chimiques de l'irradiation ultrasonore proviennent de la température élevée (jusqu'à 5000 °C) et de la pression (des centaines de bars), qui sont atteintes lorsque les bulles adiabatiques compressées sont violemment effondrées [50,51].

La cavitation peut être définie comme le phénomène de formation, de croissance et d'effondrement violent ultérieur de microbulles ou de cavités se produisant à des intervalles de temps extrêmement courts et libérant de grandes amplitudes d'énergie pas sur un très petit emplacement mais à des millions d'emplacements dans le réacteur simultanément [1,51]. Dans cette partie du travail nous avons étudié la dégradation du NBB par ultrasons pour cela nous avons choisi une fréquence de 788,9 kHz. Le potentiel et les applications de la sonochimie sont directement liés au choix des paramètres sono chimiques. Par exemple, la fréquence est un paramètre crucial. Dans l'eau, il est généralement admis que les basses fréquences (20-80 kHz) conduisent préférentiellement à des effets physiques (micro cavitation, ondes de choc, micro jets, etc.) alors qu'à hautes fréquences (150-2 000 kHz), les effets chimiques et la production d'espèces de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) sont favorisés. Les conditions obtenues dans un milieu soumis à des ultrasons puissants sont responsable d'un grand nombre d'effets physico-chimiques tels que l'augmentation de la cinétique des réactions chimiques, les changements dans les mécanismes de réaction, les effets d'émulsification, l'érosion, la cristallisation, les précipitations, etc. [51,52]. L'influence du pH, la présence du fer et de l'électrolyte sur la réaction de décoloration a été étudiée, à partir de solutions de colorant ayant une concentration de 30 mg /L un temps de sonication de 60 min. Les résultats de ces expériences sont illustrés sur la figure (IV-11). Un pH égal à 3 a été sélectionné comme valeur de pH optimale pour la méthode sonochimique [51]. La figure (IV-11) montre que la meilleure efficacité de décoloration de 65 % est obtenue à ce pH. A un pH naturel l'efficacité de la décoloration est seulement de 48 %. Le pH a apporté une modification dans le degré d'ionisation de la molécule qui se présentera sous une forme neutre ou chargée en fonction de ses fonctions ionisables. Sous sa forme neutre, la molécule aura une fugacité plus importante que sous sa forme ionisée. Elle aura ainsi tendance à s'accumuler à l'interface de la bulle. Par conséquent, la réaction bi-moléculaire avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sera plus importante pour une molécule neutre que pour une molécule ionisée.



**Figure (IV-11) :** effet des paramètres opératoires sur la dégradation du NBB

Avec l'ajout du  $\text{Fe}^{2+}$  à une concentration égale à 0,5 mg/L on remarque une amélioration dans la dégradation du NBB par le procédé sonochimique. Cela peut être expliqué par la production d'un pourcentage supplémentaire en radicaux hydroxyle via la réaction catalytique avec le peroxyde d'hydrogène généré par les ultrasons. Dans ce travail une seule concentration a été choisie vue que l'effet d'ajout de  $\text{Fe}^{2+}$  n'a pas une grande influence même au-delà d'une certaine concentration. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature, Ghodbane et Hamdaoui ont trouvé que la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  dans la solution accélère la cinétique de la dégradation et l'addition de 10 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  améliore 2,1 fois la dégradation sonochimique de l'Acid Blue 25 à 1700 Khz [53]. Ferkous et Hamdaoui ont trouvé que la présence du  $\text{Fe}^{2+}$  améliore la destruction sonolytique du NBB et qu'à des concentrations supérieures à 15 mg/L aucune amélioration n'a été observée [54].

D'après la figure (IV-11) la dégradation sonolytique du NBB est significativement améliorée en présence des sulfates de sodium. Cette amélioration peut être expliquée par la décomposition des sulfates de sodium et la génération des radicaux sulfate qui participent à la dégradation du NBB [54]. Dans le cas de la présence des ions ferriques et des sulfates de sodium en même temps dans la solution on remarque une légère inhibition. Cette dernière peut être attribuée à l'effet de la compétition et des réactions parasites entre les radicaux générés.

#### IV.4. Influence des inhibiteurs sur les POA utilisés

Afin de tester l'effet du 2-propanol, le ter-butanol et le phénol sur l'efficacité et la cinétique de dégradation du NBB, une série d'expériences a été réalisée pour une concentration égale à 30 mg/L de colorant en présence de : 2-propanol, le ter-butanol et le phénol a des concentrations allant de 0 ; 0,01 ; 0,1 ; 1 à 10 mM. Les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Les procédés concernés par cette étude sont le procédé électro fenton, le procédé persulfates et le procédé combiné UV-persulfates. Les résultats des expériences sont illustrés sur les figures suivantes :

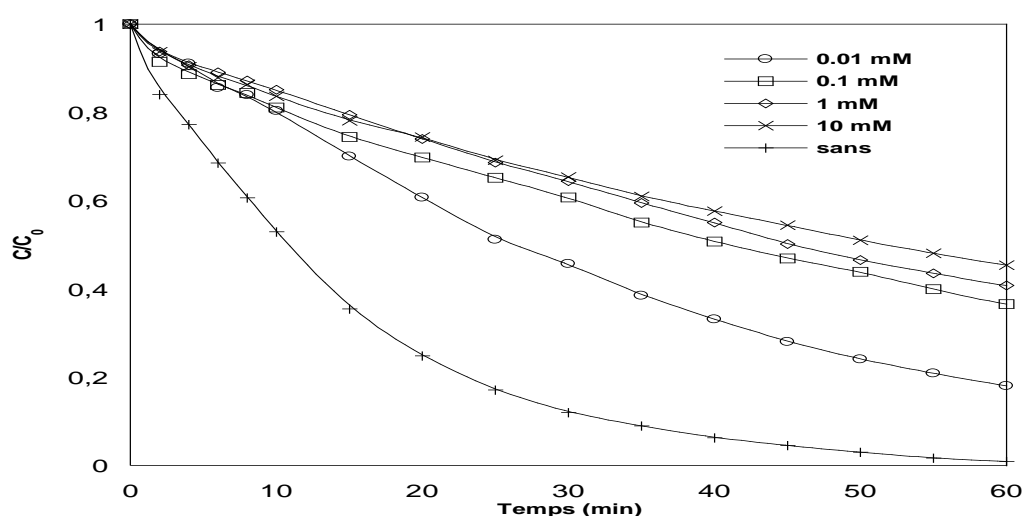


Figure (IV-12-a) effet de l'ajout du 2-propanol : procédé Electrofenton

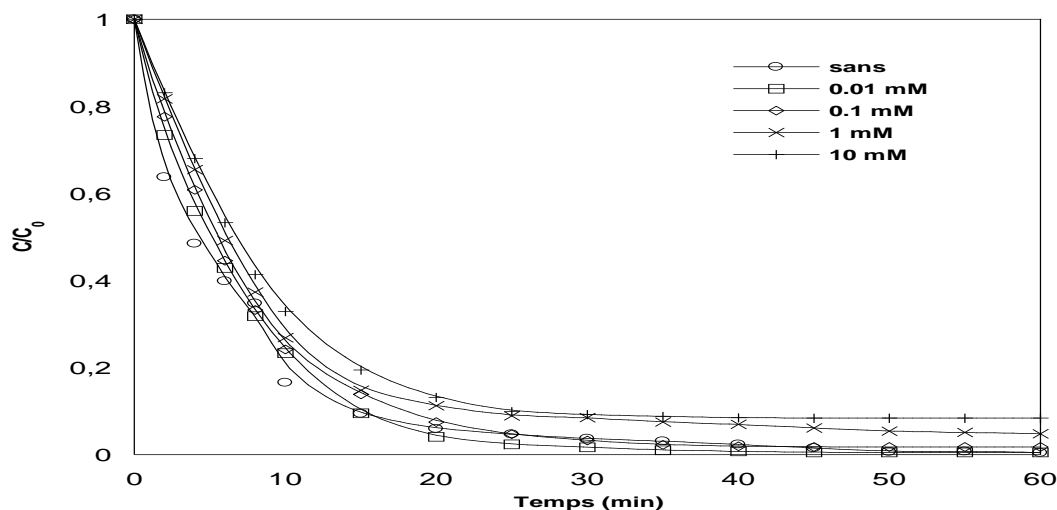


Figure (IV-12-b) effet de l'ajout du 2-propanol : procédé persulfates

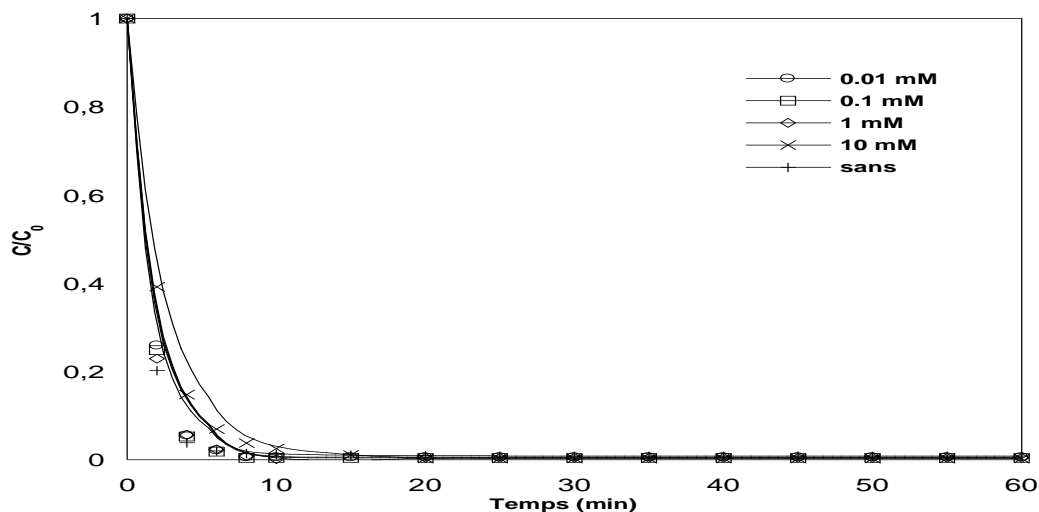


Figure (IV-12-c) effet de l'ajout du 2-propanol : procédé UV + persulfates

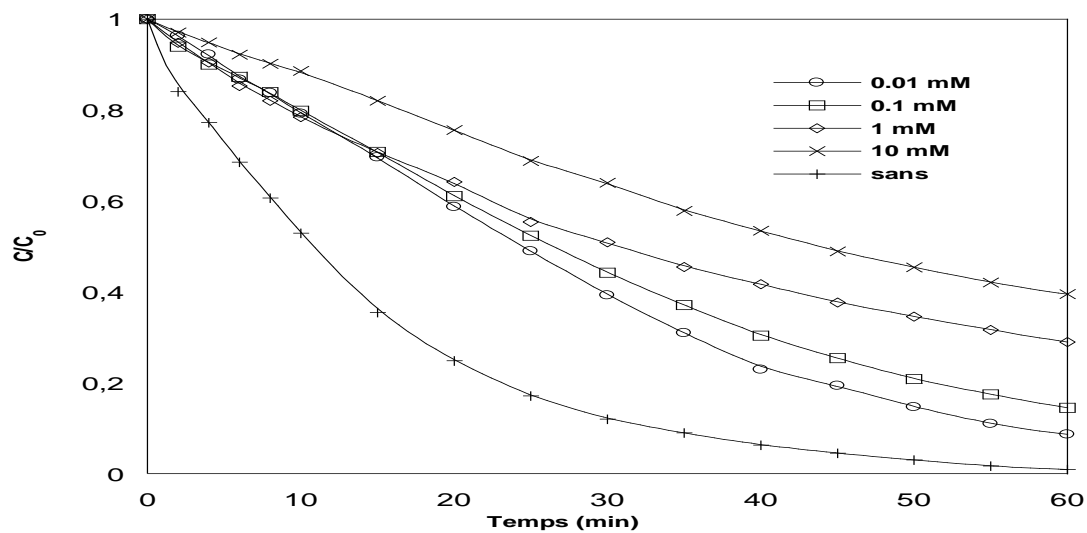


Figure (IV-13-a) effet de l'ajout du ter-butanol : procédé Electrofenton

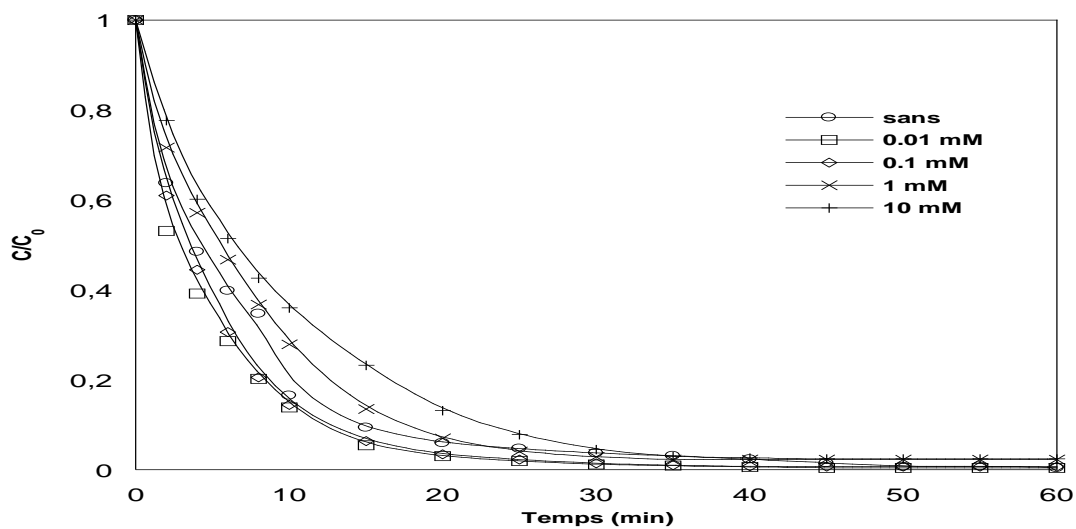


Figure (IV-13-b) effet de l'ajout du ter-butanol : procédé persulfates

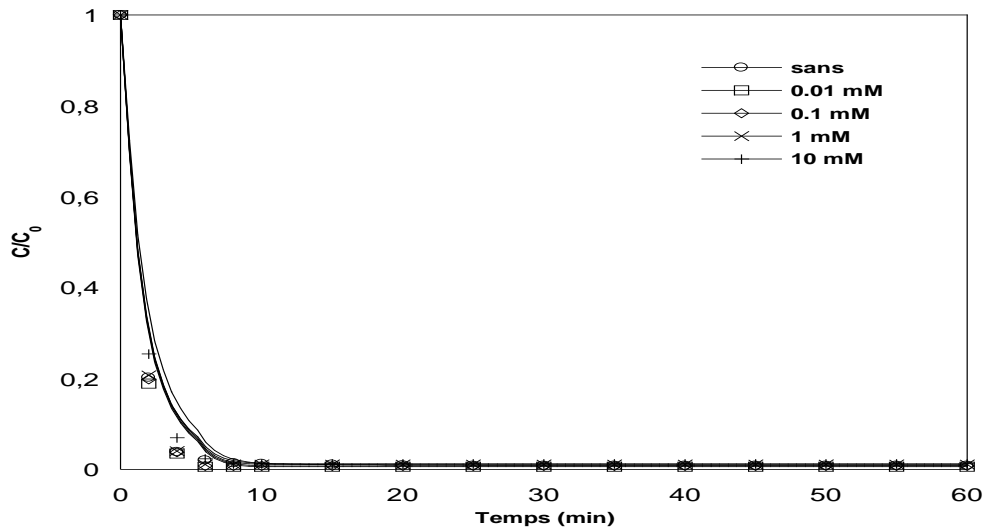


Figure (IV-13-c) effet de l'ajout du ter-butanol : procédé UV + persulfates

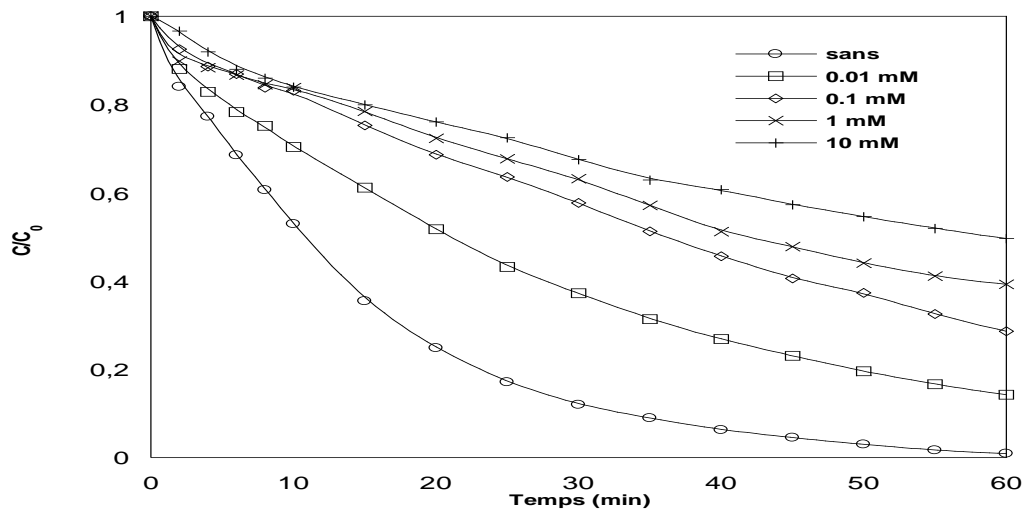


Figure (IV-14-a) effet de l'ajout des phénols : procédé Electrofenton

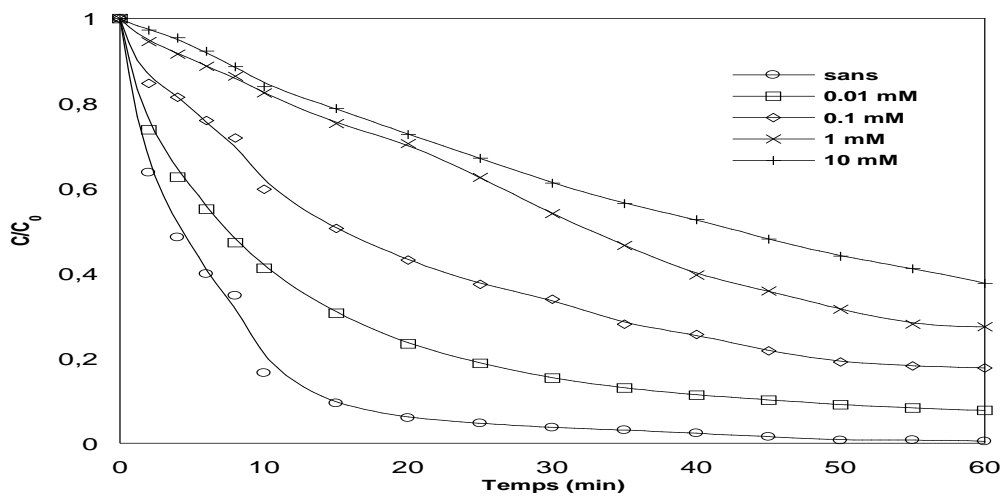
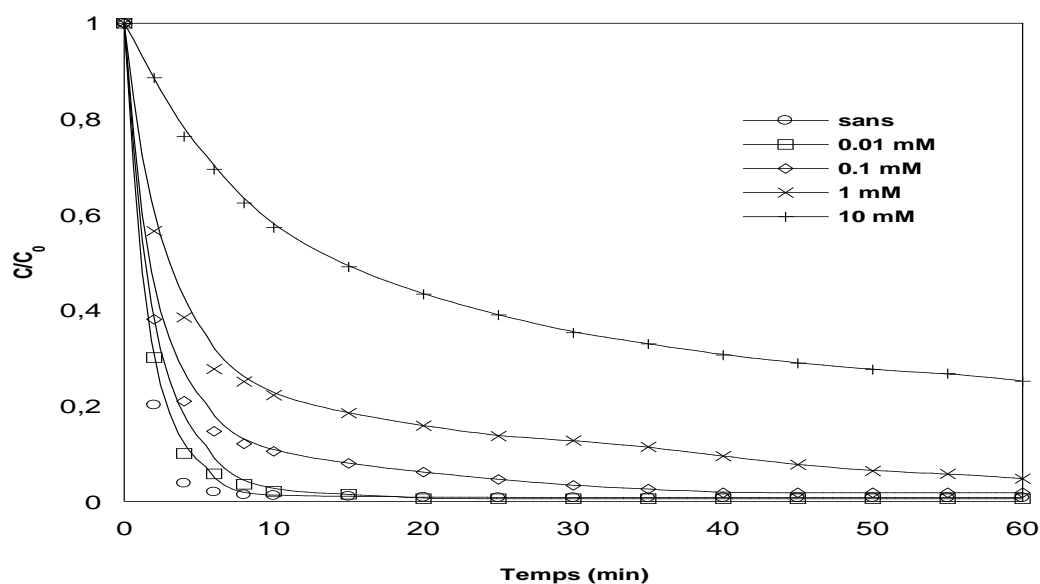


Figure (IV-14-b) effet de l'ajout des phénols : procédé persulfates



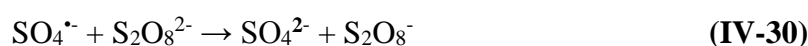
**Figure (IV-14-c) effet de l'ajout des phénols : procédé UV + persulfates**

On remarque que l'efficacité de dégradation du NBB diminue quand la concentration du 2-propanol augmente, pour les concentrations 0,01 ; 0,1 ; 1 et 10 mM l'efficacité a diminué de 98 % jusqu'à 83 %, 63 %, 59 % et 54 % respectivement pour le procédé électro fenton par contre pour les deux autres procédés qui sont le procédé persulfates et le procédé UV + persulfates l'ajout du 2-propanol n'a aucun effet sur la cinétique et l'efficacité de la dégradation du NBB. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que pour le procédé électro fenton la dégradation du polluant se fait essentiellement par les radicaux hydroxyles qui sont les principales espèces oxydantes. D'autres chercheurs ont trouvé des résultats semblables [12,55]. Le 2-propanol entre en compétition avec les molécules du polluant pour réagir avec les radicaux. Par contre dans les deux autres procédés la cinétique et l'efficacité n'ont été pas influencées par la présence du 2-propanol et la dégradation du NBB se fait par les radicaux persulfates. Des études ont montré que des radicaux super oxydes pouvaient également être générés dans les processus d'oxydation au persulfate [12]. Pour l'ajout du ter-butanol on remarque le même phénomène et l'efficacité diminue de 98 % jusqu'à 91 %, 85 %, 71 % et 60 % pour les concentrations en ter-butanol égales à 0,01 ; 0,1 ; 1 et 10 mM respectivement. L'interprétation est la même que celle proposée pour le 2-propanol. Dans le cas de l'ajout des phénols on remarque que l'efficacité et la cinétique de la dégradation diminuent même en présence des persulfates cela peut être expliqué par le fait que le phénol entre en compétition avec le colorant en présence des radicaux hydroxyles et sulfates en même temps.

## IV.5. Influence de l'ajout des ions persulfates sur l'élimination du NBB

### IV.5.1. Procédé Electrofenton en présence des persulfates

Le persulfate est une source commune de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ . L'effet de la substitution des sulfates de sodium par les persulfates sur la vitesse d'élimination du NBB en fonction du pH, de la densité du courant, de l'addition de  $\text{Fe}^{2+}$  (activateur du persulfate) a été examiné. Comme l'illustre la figure (IV-15), les taux d'élimination du NBB ont tous augmenté rapidement au cours des 30 premières minutes, puis ont ralenti et ont tendance à se stabiliser. Les résultats ont montré que le taux d'élimination du NBB a augmenté de 83 % à 98 %. Lorsqu'on utilise les ions persulfates, le taux d'élimination du NBB augmentait rapidement au cours des 30 premières minutes et atteignait 99 % à la fin de la réaction. Ceci peut être expliqué par le fait que  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  peut être activé par  $\text{Fe}^{2+}$  pour produire un oxydant puissant  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , entraînant une augmentation du taux d'élimination du NBB. Cependant, si la concentration de persulfate était trop élevée, le  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  réagirait non seulement avec l'excès de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  selon l'équation 26, mais aussi avec lui-même selon l'équation (IV-30).



Un résultat similaire a été rapporté par d'autres chercheurs et qui ont constaté que plus le  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et le  $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$  étaient générés selon les équations d'équation. (IV-29) et (IV-30), la dégradation du polluant était favorisée [31].

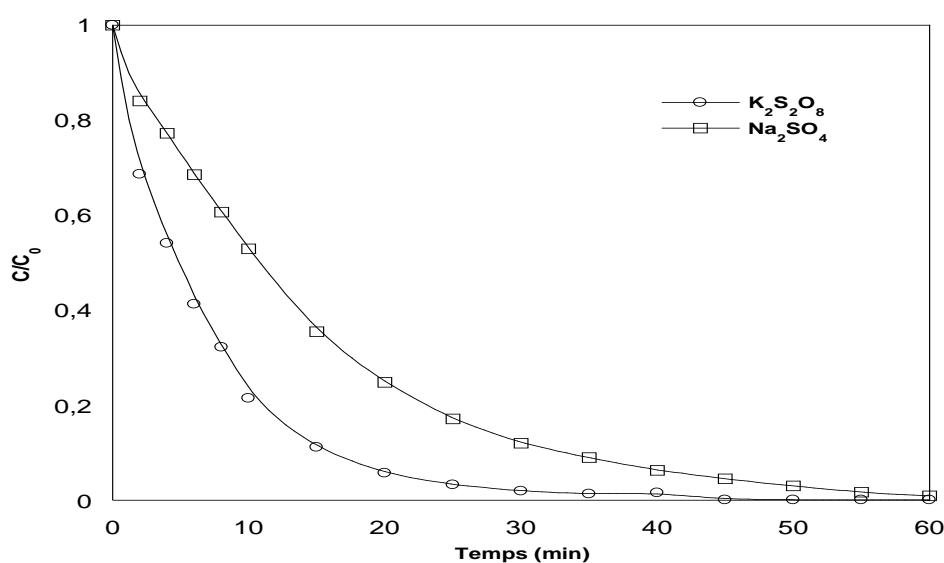


Figure (IV-15) : dégradation du NBB par électro-Fenton sans et avec persulfates

### IV.5.2. Procédé UV en présence des persulfates

L'effet de l'addition de persulfate sur le système UV a été étudié. Le persulfate peut être activé par les rayons ultraviolets, la chaleur ou les ions  $\text{Fe}^{2+}$  pour former des radicaux sulfate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (équations (IV-31) et (IV-32) [26].



Le procédé UV en présence des Persulfates a donné une efficacité d'oxydation plus élevée. L'ajout des persulfates nous permet d'éliminer plus de 95 % du NBB dans les 15 premières minutes. Ceci suggère que les activateurs peuvent décomposer rapidement le persulfate en radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  [24]. Une fois les radicaux sulfates et hydroxyle hautement réactifs ont été générés, ils réagissent avec les molécules du NBB. Dans le système EF-Persulfate la cinétique d'oxydation est relativement plus lente que celle du système UV-persulfate car les espèces ferreuses sont produites par électrolyse. D'autre part, la production continue d'espèces ferreuses aide le système EF-Persulfate à obtenir une capacité d'oxydation relativement bonne après les 15 premières minutes. Après cela, le persulfate pourrait trouver suffisamment d'ions ferreux pour réagir et maintenir la capacité d'oxydation élevée.

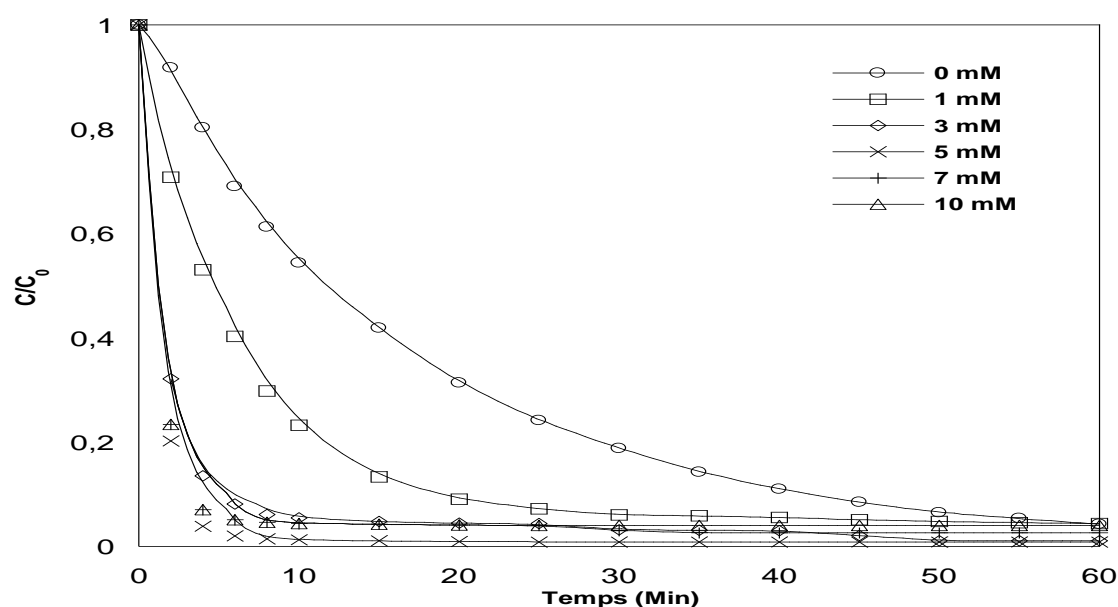


Figure (IV-16) : dégradation du NBB par UV sans et avec persulfates

### IV.5.3. Procédé Sono en présence des persulfates

Les ions persulfates sont connus pour leur effet bénéfique dans la dégradation des polluants, de plus, les résultats de la figure 20 ont montré que la dégradation sonochimique du NBB était améliorée avec l'addition d'ions persulfates. La vitesse de dégradation a augmenté avec l'évolution de la concentration en ions persulfates de 1 à 3 mg /L, puis on observe un plateau pour les autres concentrations. Après 60 min de traitement, 75 % du NBB ont été convertis lorsque la dégradation sonolytique a été réalisée avec 3 ou 5, 7, 10 mg/L d'ions persulfates alors que 58 % de la conversion a été obtenue par les ultrasons seules.

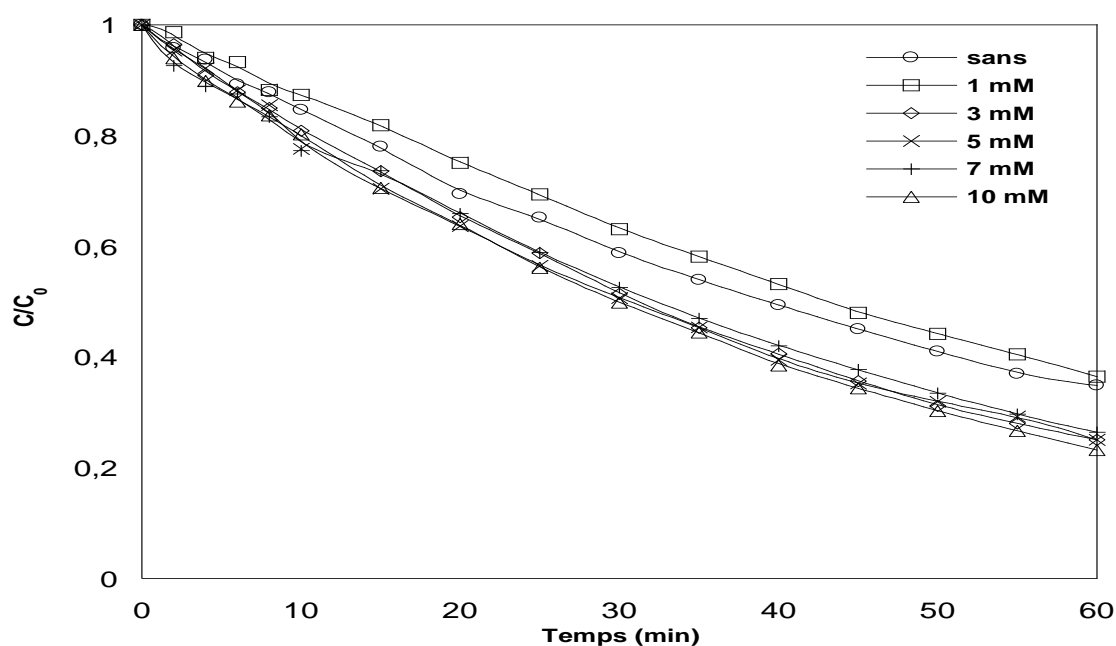


Figure (IV-17) : dégradation du NBB par US sans et avec persulfates

En présence d'ions persulfates dans le milieu de sonication de NBB, les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  générés par cavitation peuvent également réagir avec l'ion persulfate et produire des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  hautement réactifs. En plus de cela, l'ion persulfate peut également subir un clivage homolytique à l'interface bulle liquide par la chaleur générée lors de l'effondrement de la bulle. Cette température d'interface était estimée à 1900 K, ce qui est largement supérieur aux températures nécessaires à la décomposition des persulfates (généralement  $> 50^\circ\text{C}$ ). Une fois formé, le radical sulfate peut réagir davantage avec les molécules d'eau pour produire plus de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans la solution. Il faut noter aussi l'effet inhibiteur des ions persulfates à des concentrations élevées [56].

## IV.6. Combinaison des différents POA

### IV.6.1. Procédé UV combiné avec le procédé électro fenton

L'irradiation d'une solution avec des rayons ultraviolets artificiels ou par la lumière naturelle traitée par le procédé EF conduit aux processus PEF (photo-Electrofenton). Dans ces traitements photo-assistés, la dégradation des polluants est principalement accélérée par la photo réduction de complexes  $\text{Fe}^{3+}$ -hydroxy, dont le plus photo actif est le  $\text{FeOH}^{2+}$  à un pH proche de 3 selon l'équation (IV-33), avec une production en  $\text{OH}^\bullet$  et une régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , et par la photolyse directe par excitation du transfert de charge ligand-métal de complexes formés entre  $\text{Fe}^{3+}$  et certains produits organiques, à savoir les acides carboxyliques, selon l'équation générale (IV-34). Ces réactions permettent la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  parallèlement à la formation d'espèces faiblement oxydantes telles que le radical anion super oxyde, le radical anion de dioxyde de carbone et  $\text{H}_2\text{O}_2$  [11].

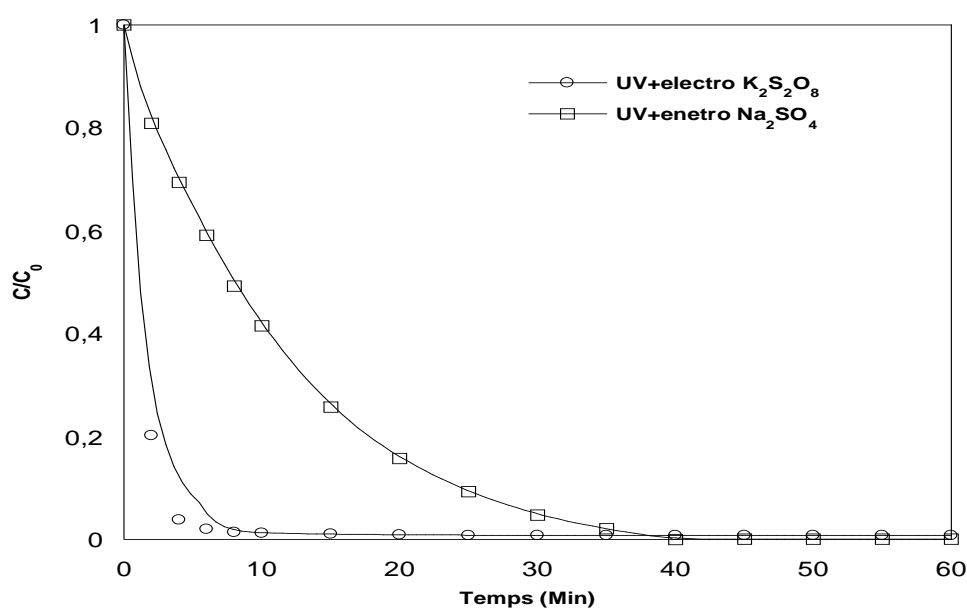


Figure (IV-18) : dégradation du NBB par UV+ électro fenton sans et avec persulfates

La procédure PEF / SPEF est un axe approprié pour la poursuite des recherches à l'échelle pilote, favorisant l'utilisation d'apport d'énergie tel que la lumière solaire, la lumière UV, le courant appliqué et l'aération. Dans une autre étude différents procédés d'oxydation avancés notamment les PEF-UVC, PEF-UVA ont été comparés pour le traitement secondaire de 5 mg/L

de TMP. Les processus PEF-UVC et PEF-UVA ont été étudiés à pH neutre et à un pH égal à 2,8. Les procédés combinés PEF-UVC et le  $H_2O_2$  / UVC en milieu acide sont meilleurs que les autres procédés de traitements. L'excellente performance de  $H_2O_2$  / UVC est attribuée à la génération d' $OH^\bullet$  à partir du clivage extrêmement élevé de  $H_2O_2$ . La longueur d'onde des rayons UVA, UVB et UVC était de 320-400 nm, 275-320 nm et 200-275 nm respectivement, alors que la source de lumière du processus PF est généralement réalisée à partir des UVA et des UVB pour la photo réduction de  $Fe^{2+}$  en raison de l'apport d'énergie excédentaire des UVC [57].

Des lampes artificielles fournissant des rayons UVA (de 315 à 400 nm), UVB (de 280 à 315 nm) et UVC (<280 nm) peuvent être utilisées dans le PEF. Parmi les lampes artificielles, les lampes UVA ont été les plus utilisées. L'utilisation de lampes artificielles dans la technique PEF est généralement responsable de coûts élevés en électricité, qui peuvent être minimisés par l'application du procédé SPEF, dans lequel la solution est directement irradiée avec une lumière solaire naturelle gratuite et renouvelable. Lorsqu'on compare SPEF à PEF en utilisant des lampes artificielles à basse énergie, il est courant d'obtenir une dégradation plus élevée des polluants par SPEF en raison d'une intensité UV plus élevée de la lumière solaire naturelle, non associée à une émission dans le domaine visible (> 400 nm), aux complexes  $Fe^{3+}$ -carboxylates régissant la photolyse [11].

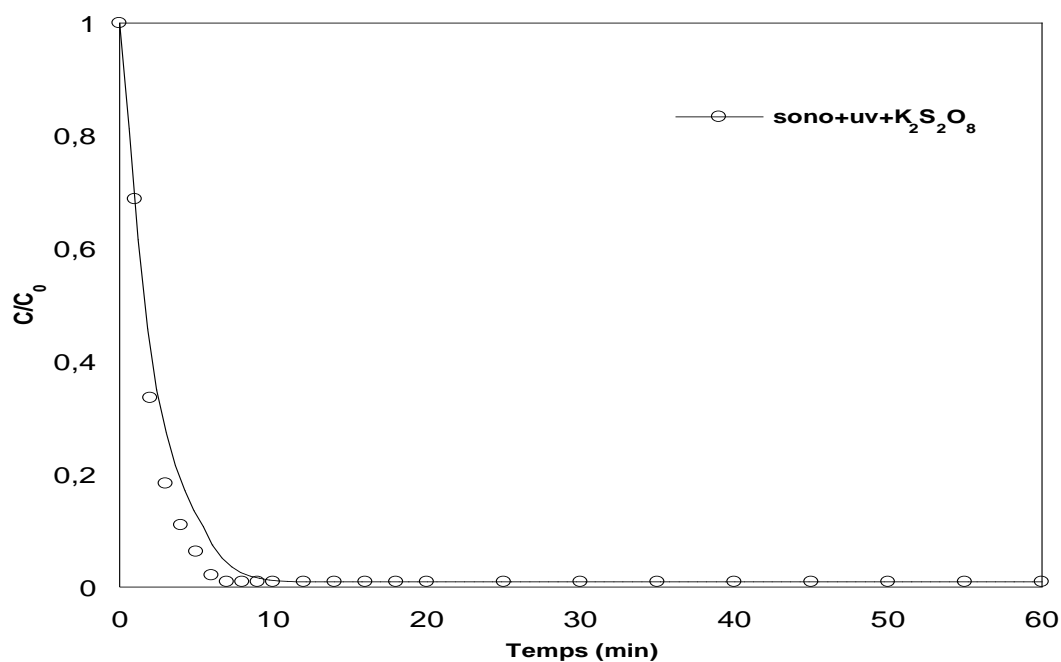
L'effet du courant appliqué sur le processus SPEF a été examiné pour 2,5 L d'une solution médicamenteuse d'une concentration de 112,6 mg/L en présence de 0,05 M de  $Na_2SO_4$  et 0,50 mM en  $Fe^{2+}$  et à pH 3 fonctionnant entre 25 et 100 mA/cm<sup>2</sup>. Le résultat illustre une forte augmentation de l'abattement du COT avec l'augmentation du courant, atteignant une minéralisation finale de 44 %, 50 % et 67 % après 360 min d'électrolyse à 25, 50 et 100 mA cm<sup>2</sup>, respectivement.

Dans une autre étude, une comparaison du procédé EF au processus SPEF a montré que le SPEF est beaucoup plus puissant, permettant d'obtenir environ 1,4 à 1,9 fois plus d'abattement du COT dans des conditions comparables. La supériorité du SPEF peut s'expliquer par le pouvoir photolytique de la lumière solaire sur plusieurs intermédiaires, comme les complexes  $Fe^{3+}$ -carboxylate, provoquant une minéralisation plus rapide de la solution traitée [34].

#### **IV.6.2. Combinaison du procédé Sono avec le procédé UV**

Plusieurs études ont montré que l'irradiation externe telle que la lumière et l'irradiation par ultrasons peut améliorer l'efficacité de la réaction Fenton en augmentant la vitesse de dégradation via la régénération des ions  $Fe^{2+}$  [58]. Utilisation de l'irradiation lumineuse dans le

système Fenton (photo-Fenton) pour la dégradation des polluants organiques pourrait être accélérée en raison de la capacité de la lumière à réduire les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  [58]. La réaction de Fenton assistée par ultrasons (sono-Fenton) pourrait également améliorer la dégradation des polluants organiques en créant un pourcentage supplémentaire d' $\text{OH}^\bullet$  par cavitation et également accélérer la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  [59]. Dans cette partie nous avons combiné l'irradiation UV avec l'irradiation ultrasonore en présence d'ions persulfates. Les résultats sont illustrés dans la figure suivante



**Figure (IV-19)** : dégradation du NBB par UV+ Us avec persulfates

Comme on peut l'observer sur la figure (IV-19), la combinaison de la lumière UV avec l'irradiation aux ultrasons en présence d'ions persulfates présente une dégradation plus rapide par rapport à l'irradiation unique et la cinétique de la dégradation du NBB a accélérée et 99 % du polluant ont été éliminé dans les 10 premières minutes. La combinaison d'irradiation UV ou lumière visible avec l'irradiation par ultrasons dans la réaction de Fenton est devenue une méthode prometteuse en raison de l'effet synergique entre l'irradiation UV ou lumière visible et l'irradiation aux ultrasons. L'application des ultrasons et de la lumière UV ou visible dans les réactions catalytiques crée non seulement les radicaux nécessaires à la dégradation mais nettoient également en continu la surface des catalyseurs pour éviter l'accumulation de polluants et leurs produits intermédiaires lors de la dégradation. De plus, cette application améliore la surface spécifique du catalyseur tout en favorisant le transfert de masse de polluants organiques entre la phase liquide et la surface du catalyseur [60].

### IV.6.3. Combinaison du procédé Sono avec le procédé électro fenton

Le couplage de la réaction de Fenton avec les ultrasons a conduit à une amélioration de la dégradation du NBB par rapport à l'utilisation des ultrasons uniquement. Cette amélioration peut être attribuée à la formation de % d' $\text{OH}^\bullet$  supplémentaire à partir de l'irradiation ultrasonique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par cavitation [1]. Dans cette partie du travail, l'influence de l'application de la lumière de l'irradiation ultrasonique (US) et de la combinaison des deux sur le processus d'électro-Fenton en présence d'ions persulfates pour la dégradation du NBB a également été étudiée. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante :

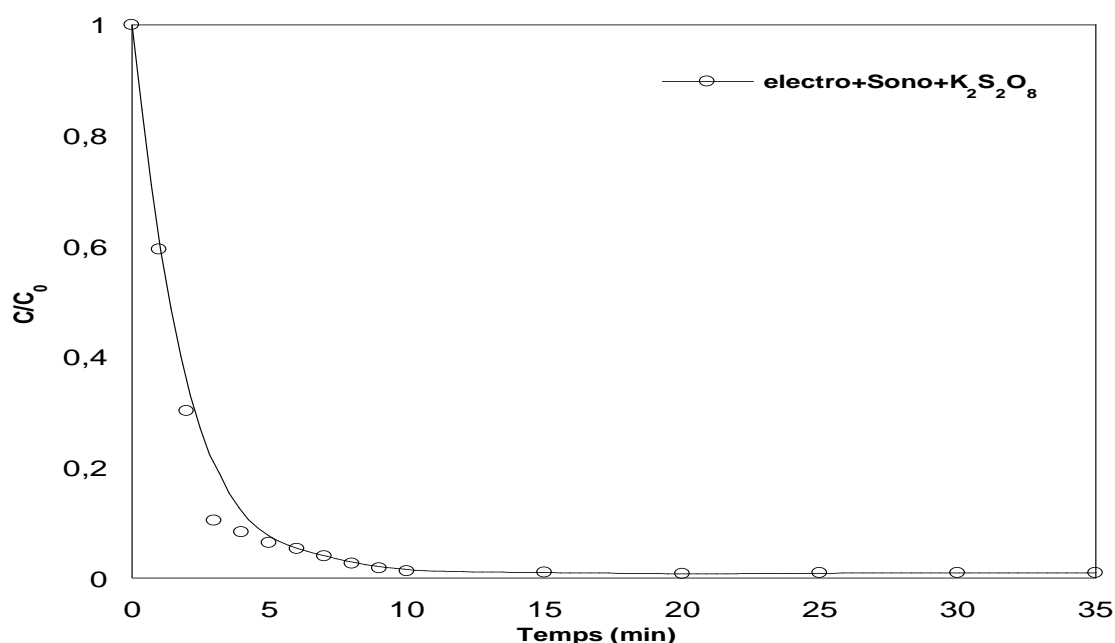


Figure (IV-20) : dégradation du NBB par US + électro Fenton en présence des persulfates

Comme on peut l'observer sur la figure (IV-20), la combinaison de l'électro fenton avec l'irradiation aux ultrasons en présence d'ions persulfates présente une dégradation plus rapide que celle de l'irradiation unique. La cinétique de la dégradation du NBB a accélérée et 99 % du polluant ont été éliminé dans les 10 premières minutes. La valeur du pH est un paramètre critique pour déterminer la performance des processus combinés ultrasonores et électrochimiques. Dans des conditions naturelles, les principaux anions sont l' $\text{OH}^-$ , qui se transforme en radical  $\text{OH}^\bullet$  en perdant des électrons à la surface de l'anode. Les ondes ultrasonores augmentent le transfert des ions  $\text{OH}^-$  vers l'anode, et en conséquence la production accrue de ces  $\text{OH}^\bullet$ , améliore le processus d'oxydation du colorant [51].

Il convient également de mentionner que l'irradiation par ultrasons peut améliorer le transfert de masse et la décomposition de  $H_2O_2$  généré par le processus d'oxydation électrochimique en solution aqueuse en raison de coefficients de diffusion plus élevés [51]

Le résultat final est la génération de points chauds locaux ainsi que la formation de pourcentage élevé d' $OH^\bullet$  par les US [1]. Cependant, le procédé sono-Fenton décrit ici a une vitesse de dégradation étonnamment plus lente que celle du procédé photo-Fenton. Une explication plausible de ces résultats pourrait être envisagée comme suit : en raison du photon produit par sonoluminescence,  $H_2O_2$  pourrait être décomposé en solution aqueuse pour produire un certain pourcentage d' $OH^\bullet$  en même temps que la décomposition directe des molécules de  $H_2O$  entraînerait la génération de radicaux  $OH^\bullet$  et  $H^\bullet$ . Le pourcentage d' $OH^\bullet$  peut soit réagir avec  $H_2O_2$  pour former d'autres radicaux, mais qui seraient moins efficaces de celui déjà produit, soit se combiner pour produire  $H_2O_2$ . Ces deux effets diminueraient la dégradation des polluants organiques due à la diminution du pourcentage d' $OH^\bullet$  disponible pour réaliser l'oxydation du NBB [1].

Comparé au processus EF ou au processus ultrasons seul, la combinaison des ultrasons et de l'EF est très intéressante pour améliorer leur propre efficacité en raison de l'amélioration de la production et du transfert de masse des radicaux hydroxyles. Dans l'expérience de dégradation par irradiation ultrasonore, la réaction chimique associée aux cavitations acoustiques s'est produite. Les rendements réels de formation de radicaux  $OH^\bullet$ , sous sonolyse basse fréquence (20–50 kHz), ont été rapportés [50]. Cependant, le rendement en radicaux  $OH^\bullet$  et  $H^\bullet$  produits sous sonolyse basse fréquence est probablement assez faible et insuffisant, pour tenir pleinement compte du processus de dégradation. Dans le même temps, l'irradiation ultrasonore peut améliorer le transfert de masse et la décomposition de  $H_2O_2$  généré par le processus EF en solution aqueuse en raison de coefficients de diffusion très élevés [50]. Dans cette étude, nous avons couplé un système US – EF et on a trouvé que sa capacité d'oxydation est rapide et très efficace sur la décoloration du colorant azoïque organique. Les effets physiques des ultrasons améliorent le taux de décoloration en améliorant l'oxydation et la production des radicaux libres, entraînant la génération des radicaux hydroxyles supplémentaires pour réagir avec le substrat [50,51]. De plus, l'irradiation ultrasonore peut éliminer la couche d'impuretés à la surface de l'électrode et augmenter aussi l'activité, et les vitesses de réaction et le transfert de masse en solution aqueuse. Le système US – EF couplé est prometteur pour le traitement des eaux usées de l'industrie textile.

#### IV.6.4. Combinaison du procédé Sono avec le procédé UV et l'électro fenton en présence des persulfates

On a signalé une augmentation de la vitesse de dégradation dans le processus d'oxydation de Fenton en appliquant une irradiation lumineuse et ultrasonique, soit séparément, soit simultanément [1]. Dans ce travail, l'influence de l'application de la lumière (UV), de l'irradiation ultrasonique (US) et de la combinaison des deux irradiations (UV + Us) sur le processus d'électro-Fenton en présence d'ions persulfates a également été étudiée. Les résultats d'activité photo et sono photo-Fenton pour le NBB obtenus sont tracés sur la figure suivante :

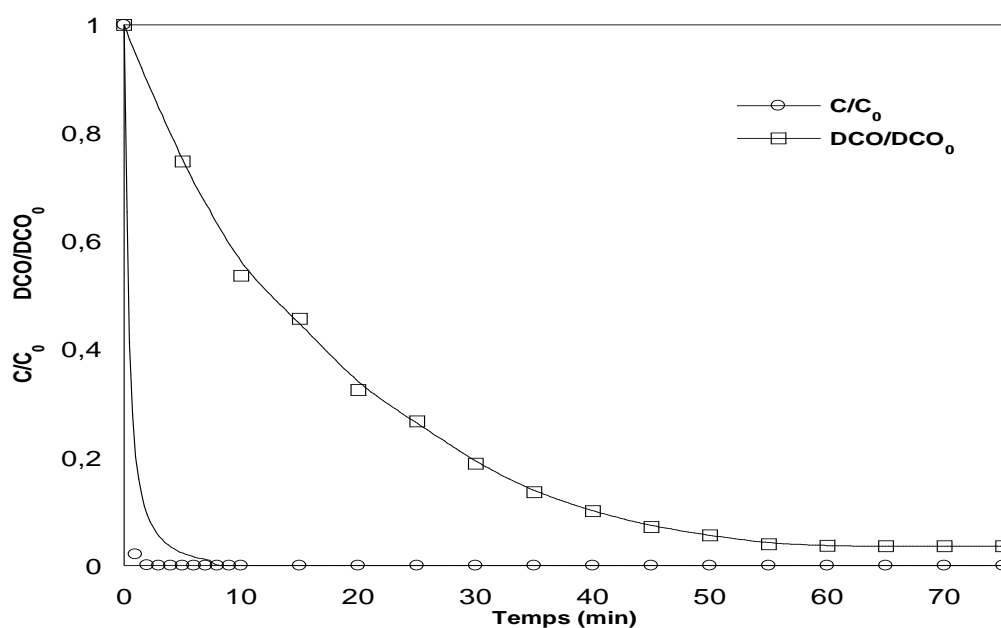


Figure (IV-21) : dégradation du NBB par UV + US + électro Fenton avec persulfates

Comme on peut l'observer sur la figure (IV-21), la combinaison de l'électro fenton avec l'irradiation aux ultrasons et l'irradiation UV en présence d'ions persulfates présente une dégradation plus rapide que celle de l'irradiation unique. La cinétique de dégradation du NBB a accéléré et 99 % du polluant ont été éliminés dans les 2 premières minutes. La figure (IV-21) montre clairement que l'utilisation des trois procédés en présence des persulfates et des paramètres opératoires optimisés pour la dégradation du NBB conduit à un abattement de 98 % de la DCO après 55 min de traitement. La cinétique de l'abattement de la DCO est relativement lente comparée à la cinétique de décoloration. Cela peut être expliqué par la formation des produits intermédiaires qui nécessitent plus de temps.

## Conclusion

Ce travail avait pour objectif d'étudier la dégradation du Naphtol Bleu Black par différents procédés d'oxydation avancés : électrofenton, irradiation par UV, irradiation sonore, oxydation par les ions persulfates ainsi que la combinaison entre eux. L'influence des paramètres opératoires sur la cinétique et l'efficacité de dégradation a été étudiée également. Les résultats ont montré que pour le procédé électrofenton la cinétique et l'efficacité de dégradation du colorants NBB dépendent de plusieurs paramètres. Pour cela nous avons réalisé une série d'expériences et on a obtenu que pour une concentration initiale du polluant de 30 mg/L, il a fallu une concentration du catalyseur ferreux de 0,5 mg/L, une concentration de l'électrolyte support égale à  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 50 mM, une température de 25 °C, un pH de solution est fixé à 3 par l'ajout de gouttelettes d'acide sulfurique concentré à 98 % afin que 98 % du polluants ont été éliminés dans une heure de temps de contact. Pour chaque paramètre on a montré qu'il y a une production du peroxyde d'hydrogène espèce réactif responsable de la dégradation du NBB par le procédé fenton. L'application du procédé électrofenton sur les matrices naturelles est influencée énormément par la présence des sels et principalement par les chlorures qui vont inhiber l'efficacité de la dégradation.

Dans ce travail nous avons aussi étudié l'effet de la présence des radicaux sulfates  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  sur la dégradation du NBB, ces radicaux ont un potentiel d'oxydo-réduction élevé et peuvent être activer par plusieurs techniques telles les UV et les US. Les résultats trouvés ont montré que les ions persulfates augmentent la vitesse et l'efficacité de dégradation du polluant en question. L'élimination du NBB par l'irradiation UV ainsi que l'influence du pH et la présence du  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  ont été étudiés. Les résultats trouvés montrent qu'en présence du fer et en milieu acide la photolyse du NBB est améliorée jusqu'à 84 % dans les conditions naturelles et jusqu'à 95 % à pH égale à 3 et en présence des ions de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ .

Dans ce travail l'élimination du NBB par les US a été étudiée. Les résultats indiquent que le degré de dégradation du NBB augmente avec l'augmentation de l'intensité de l'irradiation. Lorsque la puissance augmente l'intensité des ultrasons augmente. La dégradation du polluant peut être attribuée aux événements de cavitations violentes. Le pH 3 a été sélectionné comme valeur de pH optimale pour le procédé sonochimique donnant une plus grande efficacité de décoloration de 65 %. A un pH naturel la décoloration est seulement de 48 %. La présence des ions de fer améliore aussi l'efficacité d'élimination par la création d'un pourcentage supplémentaire de radicaux hydroxyles.

On remarque que l'efficacité de dégradation du NBB diminue quand la concentration du 2-propanol augmente, pour les concentrations 0,01 ; 0,1 ; 1 et 10 mM, l'efficacité a diminué de 98 % jusqu'à 83 %, 63 %, 59 % et 54 % respectivement pour le procédé électro fenton par contre pour les deux autres procédés tels que le procédé persulfates et le procédé UV + persulfates l'ajout du 2-propanol n'a aucun effet sur la cinétique et l'efficacité de dégradation du NBB. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le 2-propanol entre en compétition avec les molécules du polluant. Pour l'ajout du ter-butanol on remarque le même phénomène. L'efficacité diminue de 98 % jusqu'à 91 %, 85 %, 71 % et 60 % pour les concentrations en ter-butanol égales à 0,01 ; 0,1 ; 1 et 10 mM respectivement. Dans le cas de l'ajout des phénols on remarque que l'efficacité et la cinétique de dégradation diminue même en présence des persulfates et cela peut être expliqué par le fait que le phénol entre en compétition avec le colorant.

Dans ce travail toutes les combinaisons étudiées ont donné une dégradation très rapide, chose prometteuse et peuvent être des techniques alternatives aux méthodes conventionnelles et la décoloration du NBB est atteinte au bout de 5 minutes.

**Références Bibliographiques**

- [1] Rosari Saleh, Ardiansyah Taufik, (2019). Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II,III) oxide/zinc oxide/graphene ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{graphene}$ ) composites. *Separation and Purification Technology* 210:563–573.
- [2] Mohammad Alizadeh Fard, Brian Barkdoll, (2018) Effects of oxalate and persulfate addition to ElectroFenton and ElectroFenton-Fenton processes for oxidation of Ketoprofen, Determination of reactive species and mass balance analysis. *Electrochimica Acta* 265:209-220.
- [3] Y. Zhu, S. Qiu, F. Deng, Y. Zheng, K. Li, F. Ma, D. Liang, (2019). Enhanced degradation of sulfathiazole by electro-Fenton process using a novel carbon nitride modified electrode. *Carbon* 145:321-332.
- [4] Susana Silva Martinez, Edgar Velasco Uribe, (2012). Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the ElectroFenton process, *Ultrasonics Sonochemistry* 19:174–178.
- [5] Chafia Bouasla, Mohamed el-Hadi Samer, Fadhel Ismail, (2010). Degradation of methyl Violet 6 B by the fenton process, *desalination* 254:35-41.
- [6] Lounis Manel (2015). Sono-electrochemical degradation of orange G in pure water, naturel water, sea water : effect of parameters doi: 10.1080/19443994.2015.1129513.
- [7] Huanqi He & Zhi Zhou (2017). Electro-Fenton process for water and wastewater treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 0:1–32.
- [8] Zhang, H. Choi, H. J. and Huang, C. P. (2006). Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *J. Hazard. Mater.* 136:618–623.
- [9] Hou, B. Han, H. Jia, S. Zhuang, H. Xu, P. and Li, K. (2016) Three-dimensional heterogeneous ElectroFenton oxidation of biologically pretreated coal gasification wastewater using sludge derived carbon as catalytic particle electrodes and catalyst. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60:352–360.
- [10] Shin, Y. U. Yoo, H. Y. Kim, S. Chung, K. M., Park, Y. G, Hwang, K. H. Lee, J. (2017). Sequential combination of electro-Fenton and electrochemical chlorination processes for treatment of anaerobically-digested food wastewater. *Environ. Sci. Technol* 51(18):10700–10710.
- [11] Francisca C. Moreiraa, Rui A.R. Boaventuraa, Enric Brillas b, Vítor J.P. Vilar a (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 202:217–261.
- [12] Mohammad Alizadeh Fard, Brian Barkdoll, (2018). Effects of oxalate and persulfate addition to ElectroFenton and ElectroFenton-Fenton processes for oxidation of Ketoprofen:Determination of reactive species and mass balance analysis, *Electrochimica Acta* 265: 209-220.
- [13] S. Farhadi, B. Aminzadeh, A. Torabian, V. Khatibikamal, M. Alizadeh Fard (2012). Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation,

photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxiphotoelectrocoagulation processes. *J. Hazard. Mater.* 219-220 35-42.

[14] Hammami S, Oturan N, Bellakhel N, Dachraoui, M otutan M. (2007). An oxidative degradation of direct orange 61 by electro-fenton process using a carbon felt electrode. Application of the experimental desing methodology. *J electronal. Chem*, 610:75-84.

[15] Nidheesh, P. Gandhimathi, R. Velmathi, S Sanjini (2014). Magnetite as a heterogeneous electro Fenton catalyst for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. *RSC. Adv.* 4:5698–5708.

[16] Liu, Y. Chen, S. Quan, X. Yu, H. Zhao, H. and Zhang, Y. (2015). Efficient mineralization of perfluorooctanoate by electro-Fenton with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-generated on hierarchically porous carbon. *Environ. Sci. Technol.* 49:13528–13533.

[17] Joseph De Laat, Giang Truong Le, Bernard Legube, (2004). A comparative study of the effects of chloride sulfate, and nitrate ions on the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organique compounds by Fe(II)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *chemosphere.* 55:715-723.

[18] Chavalit Ratanatamskul, SomboonChintitanun, Nalinrut Masomboon, Ming-Chun Lu (2010). Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed fenton process, *journal of molecular catalysis A. chemical*, 331:101-105.

[19] V. Kavitha, K. Palanivelu (2005). Destruction oaf cresols by Fenton oxidation process. *Water Res.* 39:3062–3072.

[20] Pignatello J.J. (1992). Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26:944-951.

[21] Babuponnusami, A., and Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2:557–572.

[22] X. Liu, Y. Zhou, J. Zhang, L. Luo, Y. Yang, H. Huang, H. Peng, L. Tang, Y. Mu (2018). Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: mechanism study and research gaps. *Chemical Engineering Journal*, 347 :379-397.

[23] Ghoneim, M., El-Desoky, H., and Zidan, N. (2011). Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination*, 274: 22–30.

[24] S.Y. Oh, D.S. Shin (2013). Degradation of spent caustic by Fenton and persulfate oxidation with zero-valent iron. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88:145-152.

[25] Y. Fan, Z. Ai, L. Zhang (2010). Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment *J. Hazard. Mater.* 176:678–684.

[26] Shan, Z. Lu, M. Wang, L. MacDonald, B. MacInnis, J. Mkandawire, M Oakes, K. D, (2016). Chloride accelerated Fenton chemistry for the ultrasensitive and selective colorimetric detection of copper. *Chem. Commun. (Camb)*, 52:2087–2090.

- [27] Ruiz, F. Martinez, P. Castro, E. Humana, R. Peretti, H. and Visintin, A. (2013). Effect of electrolyte concentration on the electrochemical properties of an AB5-type alloy for Ni/MH batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38:240–245.
- [28] Daneshvar, N. Aber, S. Vatanpour, V. and Rasoulifard, M. H. (2008). Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *J. Electroanal. Chem.*, 615:165–174.
- [29] Do, J. S., and Chen, C. P. (1994). In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. *J. Appl. Electrochem.* 24:936–942.
- [30] Qiang, Z. Chang, J. H., and Huang, C. P. (2002). Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Res.* 36:85–94.
- [31] Ying Ying Long, Yan Feng, , Xue Li, Ning Suo, Hao Chen, Zhong Wei Wang, Yanzhen Yu (2019). Removal of diclofenac by three-dimensional electro-Fenton-persulfate (3D electro-Fenton-PS). *Chemosphere* 219:1024-1031.
- [32] Vorontsov AV (2019). Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 372, Pages 103-112.
- [33] Wang, C., Chou, W., Chung, M., and Kuo, Y. (2010). COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. *Desalination*, 253:129–134.
- [34] Hugo Olvera-Vargas a, Nihal Oturan a, Mehmet A. Oturan a, Enric Brillas (2015). Electro Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale. *Separation and Purification Technology* 146:127–135.
- [35] A. Ozcan, Y. Sahin, A. Sava, s Koparal, M. A. Oturan (2008). Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *J. Electroanal. Chem*, 616:71–78.
- [36] L. Labiadh, M.A. Oturan, M. Panizza, N.B. Hamadi, S. Ammar (2015). Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalys. *J. Hazard. Mater*, 297:34–41.
- [37] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, (2015). Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)–carboxylate complexes. *Appl. Catal. B: Environ.*162:34–44.
- [38] Kiran Chanderia a, Sudhish Kumar b, Jyoti Sharma a, Rakshit Ameta a, Pinki B. Punjabi, (2017). Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as photo-Fenton like reagent, *Arabian Journal of Chemistry* 10:205-211.
- [39] A. Khataee, H. Marandizadeh, M. Zarei, S. Aber, B. Vahid, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, (2015). Synthesis and Immobilization of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles on Bio-silica for the Efficient Degradation of an Azo Dye in the Aqueous Solution *Curr. Nanosci.* 11:129-134.

- [40] Taha M. Elmorsi, Yasser M. Riyad, Zeinhom H. Mohamed, Hassan M.H. Abd El Bary, (2010). Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials* 174:352–358.
- [41] M.G. Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, (2014). Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process : Kinetics and costs estimation, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 :46–51.
- [42] Xavier, S., Gandhimathi, R., Nidheesh, P.V., Ramesh, S.T., (2015). Comparison of 17 homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye 18 magenta MB from aqueous solution. *Desalin. Water Treat.* 53, 109–118.
- [43] Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., (1995). Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulse corona discharge in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 41 :3-30.
- [44] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 20:2099–2132
- [45] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., (1998). Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes, *Appl. Catal. B: Environ.* 16: 31-42.
- [46] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., (2001). Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *J. Electroanal. Chem.* 507: 96-102.
- [47] Atiyeh Rajabi Matin, Samira Yousefzadeh, Ehsan Ahmadi, Amirhossein Mahvi, Mahmood Alimohammadi, Hassan Aslani, Ramin Nabizadeh. (2018). A comparative study of the disinfection efficacy of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ferrate and UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ferrate processes on inactivation of *Bacillus subtilis* spores by response surface methodology for modeling and optimization, *Food and Chemical Toxicology* 116:129-137.
- [48] E. Ebrahiem, N. Mohammednoor, A. Al-Maghrabib, R. Mobarkia, (2017). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-fenton oxidation technology, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 10, Supplement 2, Pages S1674-S1679.
- [49] M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, J. Peral, (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Res.* 36: 2703-2710.
- [50] Zhihui Ai, Jinpo Li, Lizhi Zhang, Shuncheng Lee, (2010). Rapid decolorization of azo dyes in aqueous solution by an ultrasound-assisted electrocatalytic oxidation process, *Ultrasonics Sonochemistry* 17:370–375.
- [51] M Amin Radi, Navid Nasirizadeh, Masoud Rohani-Moghadam, Mohammad Dehghani, (2015). The comparison of sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry techniques on decolorization of C.I Reactive Blue 49, *Ultrasonics Sonochemistry*, 27:609-615.
- [52] G. Chatel, (2019), Sonochemistry in nanocatalysis: the use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*.15:1-6

- [53] H Ghodbane, O.Hamdaoui, (2009). Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 Khz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, *ultrasonics Sonochemistry*, 16:593-598.
- [54] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Marouani (2015). Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: effect of operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry*, 26:40-47.
- [55] S. Qiu, D. He, J. Ma, T. Liu, T.D. Waite, (2015). Kinetic modeling of the electro-fenton process: quantification of reactive oxygen species generation, *Electrochim. Acta* 176: 51-58.
- [56] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, C. Pétrier, (2017). Persulfate-Enhanced Sonochemical Degradation of Naphthol Blue Black in Water: Evidence of Sulfate Radical Formation, *Ultrasonics Sonochemistry* 34:580-587.
- [57] Francisca C Moreira , J Soler, M F Alpendurada, Rui A R Boaventura, Enric Brillas, Vítor J P Vilar, (2016). Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes, *Water Res.* 105:251-263.
- [58] B. Jain, A.K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, V.K. Sharma (2018). Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes *Environ. Chem. Lett.* 16: 947–967.
- [59] Sasho Gligorovski, Rafal Streckowski, Stephane Barbati, and Davide Vione, (2015) Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (OH<sup>•</sup>), *Chem. Rev.* 115 (24):13051–13092.
- [60] Qingfeng Zhou, Yanfeng Liu, Gaobo Yu, Furui He, Kai Chen, Dunchao Xiao, Xinyu Zhao, Yuhong Feng, Jiacheng Li, (2017). Degradation kinetics of sodium alginate via sono-Fenton, photo-Fenton and sono-photo-Fenton methods in the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticle, *Polymer Degradation and Stability* 135:111-120.

## *Conclusion générale*

## Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires, sur la cinétique et l'efficacité de l'oxydation d'une solution contaminée par un colorant azoïque qui est le Naphtol Bleu Black par le procédé d'oxydation avancée fenton. Les résultats trouvés ont indiqué que certain paramètre influent d'une façon significative la dégradation. Pour une température de  $25 \pm 2$  °C et un pH = 3 et une concentration peroxyde d'hydrogène égale à 50 mg/L, une concentration du fer est de 3 mg/L, plus de 98 % du colorant a été éliminer.

Le choix de l'acide utilisé pour fixer le pH de la solution est très important, cette importance se traduit par les ions qu'ils fournissent dans le milieu réactionnel et qui peut inhiber la réaction de fenton soit par la complexation des ions  $Fe^{2+}$  ou par piégeage des radicaux hydroxyles.

La valeur du pH joue un rôle très important dans le procédé fenton, pour des valeurs de pH inférieur à 2 il y a formation des complexes de fer ou des ions oxonium ( $H_3O^{2+}$ ), ces derniers réduit concentration nette du peroxyde d'hydrogène et donc la génération des radicaux hydroxyles. Un pH supérieur à 4 conduit à la précipitation des cations ferreux par les ions hydroxyle en formant le complexe ( $Fe(OH)_3$ ). Pour des valeurs de pH plus élevées ( $pH > 5$ ), l'efficacité de la méthode Fenton se réduit encore significativement. Le peroxyde devient instable en solution et se décompose rapidement en oxygène moléculaire.

La température agit de manière positive sur la cinétique de la réaction, la haute température accélère la dégradation par le procédé fenton. La vitesse d'agitation nous permet d'avoir une bonne homogénéisation de la solution et améliore le transfert de matière entre les différents espèces chimique ce qui se traduit par l'augmentation du rendement.

La concentration du peroxyde joue un double rôle dans le procédé fenton, une faible concentration conduit à une faible dégradation on raison de la faible quantité des radicaux hydroxyles. Un excès de concentration de peroxyde d'hydrogène influe négativement l'efficacité de la dégradation en raison de réactions accrues entre le peroxyde d'hydrogène et les radicaux hydroxyles.

Les ions chlorure et phosphaté inhibe énormément la dégradation du colorant par le procédé fenton, ces ions forment les complexes de fer ou piège les radicaux d'hydroxyles par contre l'effet des métaux est négligeable et se traduit par les ions associe

L'effet d'interaction des paramètres et une optimisation de ces paramètres peuvent être effectués en utilisant une conception expérimentale de second ordre comme la composite centrée et la

surface de réponse. Les résultats trouvés mathématiquement sont très proche de ceux trouvés expérimentalement ce qui donne une validité au modèle proposé.

Ce travail avait pour objectif d'étudier la dégradation du Naphtol Bleu Black par différents procédé d'oxydation avancée : Electrofenton, irradiation par UV, irradiation sonore, oxydations par les ions persulfates ainsi la combinaison entre eux. L'influence des paramètres opératoires sur la cinétique et l'efficacité de la dégradation a été étudiée également. Les résultats ont montré que pour le procédé Electrofenton la cinétique et l'efficacité de la dégradation du colorants NBB dépendent de plusieurs paramètres. Pour cela nous avons réalisé une série d'expériences et on a trouvé que pour une concentration initiale du polluant est de 30 mg/L, une concentration du catalyseur ferreux de 0,5 mg/L, une concentration de l'électrolyte support  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 50 mM, une température égale à 25 °C, un pH de solution est fixé à 3 par l'ajout de gouttelette d'acide sulfurique concentré à 98 %. Les 98 % du polluant ont été éliminé dans une heure. Pour chaque paramètre on a déterminé qu'il y a eu une production du peroxyde d'hydrogène espèce réactif responsable de la dégradation du NBB par le procédé fenton. L'application du procédé Electrofenton sur les matrices naturelles est influencée énormément par la présence des sels et principalement par les chlorures qui vont inhibée l'efficacité de la dégradation.

Dans ce travail nous avons aussi étudié l'effet de la présence des radicaux sulfates  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  sur la dégradation du NBB, ces radicaux ont un potentiel d'oxydo-réduction élevé et peuvent être activées par plusieurs techniques telles que la chaleur, les UV, les US. Les résultats trouvés ont montré que les ions persulfates augmentent la vitesse et l'efficacité de la dégradation du polluant en question

L'élimination du NBB par l'irradiation UV ainsi que l'influence du pH et la présence du fer a été étudiée. Le résultat trouvé montre qu'en présence du fer et dans un milieu acide la photolyse du NBB est améliorée de 84 % dans les conditions naturelles jusqu'à 95 % a pH égale à 3 et en présence des ions de fer.

Dans ce travail l'élimination du NBB par les US a été étudiier, les résultats indique que le degré de dégradation du NBB augmente avec l'augmentation de l'intensité de l'irradiation. Lorsque la puissance augmente l'intensité des ultrasons augmente. La dégradation du polluant peut être attribuée aux événements de cavitation violents. Le pH 3 a été sélectionné comme valeur de pH optimale pour la méthode sonochimique la plus grande efficacité de décoloration 65 % est obtenue dans ce pH. Pour le pH naturel la décoloration est seulement de 48 %. La présence des

ions de fer améliore aussi l'efficacité de l'élimination par la création d'un pourcentage supplémentaire des radicaux hydroxyles.

On remarque que l'efficacité de dégradation du NBB diminue quand la concentration du 2-propanol augmente, pour les concentrations 0,01 ; 0,1 ; 1 et 10 mM l'efficacité a diminué de 98 % jusqu'à 83 %, 63 %, 59 % et 54 % respectivement pour le procédé électro fenton par contre pour les deux autres procédés qui sont le procédé persulfates et le procédé UV + persulfates l'ajout du 2-propanol n'a aucun effet sur la cinétique et l'efficacité de la dégradation du NBB. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le 2-propanol entre en compétition avec les molécules du polluant. Par contre dans les deux autres procédés la cinétique et l'efficacité n'est pas influencés. Pour l'ajout du ter-butanol on remarque le même phénomène et l'efficacité diminue de 98 % jusqu'à 91 %, 85 %, 71 % et 60 % pour les concentrations en ter-butanol égale à 0,01 ; 0,1 ; 1 et 10 mM respectivement. Dans le cas de l'ajout des phénols on remarque que l'efficacité et la cinétique de la dégradation diminue même en présence des persulfates cela peut être expliqué par le fait que le phénol entre en compétition avec le colorant en présence des radicaux hydroxyles et sulfates en même temps.

Dans ce travail toutes les combinaisons étudiées ont données une dégradation très rapide, chose prometteuse et peuvent être des techniques alternatives aux méthodes conventionnelles et la décoloration du NBB et au bout de 5 min.

### **Perspective**

Les perspectives sont beaucoup plus orientées vers l'augmentation du pH c'est-à-dire arrivé à dégrader les polluants à pH naturel,

Développer un procédé d'oxydation qui ne sera pas influencé par la présence d'autres composés organiques

Mettre en évidence les polluants intermédiaires par un mécanisme de dégradation,

Dosage des polluants finaux

# Effect of the Operating Parameters on the Discoloration of the Black Azo Dye Blue Naphtol (NBB) by the Fenton Process

## Effet des paramètres opératoires sur la décoloration d'un colorant azoïque noir bleu naphthol (NBB) par le procédé fenton

Salah Meddah<sup>1,2</sup>, Imene Djeghader<sup>1,3</sup> & Mohamed El Hadi Samar<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Process Engineering, Faculty of Engineering Sciences, Po Box 12, Badji Mokhtar University 23000, Annaba, Algeria.

<sup>2</sup>Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Badji Mokhtar University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

<sup>3</sup>Laboratory of Organic Synthesis- Modeling and Optimization of Chemical Processes, Badji Mokhtar University, P.O. Box 12, 23000, Annaba, Algeria.

### Article Info

#### Article history:

Received 27/02/2020

Revised 27/05/2020

Accepted 30/09/2020

#### Keyword:

Water treatment; Fenton Process; Discoloration; Azo dye.

#### Mots clés :

Traitement des eaux ; Fenton ; Dégradation ; Colorant azoïque

### ABSTRACT

The effluents loaded with synthetic and natural dyes are difficult to remove; therefore it becomes necessary to find alternative methods to treat dyes that are recalcitrant to conventional treatments. Nowadays, Advanced Oxidation Processes (AOPs) are increasingly used and Fenton process is one of these technologies. In this work, the discoloration of Naphtol Blue Black (NBB) by Fenton process was studied. The Effects of operating parameters such as the nature of the acid and pH, the concentrations of hydrogen peroxide, iron and dye, temperature and stirring speed, the presence of salts, anions, metallic cations and the influence of real matrices, were examined. For a initial concentration of NBB equal to 30 mg/L, an efficiency of 98 % was obtained under pH = 3, SS = 250 rpm and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 55 mg/L.

Les effluents chargés de colorants synthétiques et naturels sont difficiles à éliminer. Il devient donc nécessaire de trouver d'autres méthodes pour traiter les colorants qui sont récalcitrants aux traitements conventionnels. De nos jours, les procédés d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor et le procédé Fenton est l'une de ces technologies. Dans ce travail, on a étudié la décoloration du Naphtol Blue Black (NBB) par le procédé Fenton. Les effets des paramètres opératoires tels que la nature de l'acide et du pH, les concentrations de peroxyde d'hydrogène, de fer et de colorant, la température et la vitesse de rotation, la présence de sels, d'anions, des cations métalliques et l'influence de matrices réelles ont été examinés. Dans les meilleures conditions opératoires, pH = 3, vitesse d'agitation = 250 rpm, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 55 mg/L, une efficacité de 98% a été obtenue.

### Corresponding Author:

Salah Meddah

Department of Process Engineering, Badji Mokhtar University, P.O. Box 12, Annaba, 23000, Algeria.

Email : [salahmeddah84@yahoo.com](mailto:salahmeddah84@yahoo.com)

## 1. INTRODUCTION

The use of dyes is increasing day after day worldwide due to the tremendous acceleration of the industrialization and the growing need for a variety of colors. As a result, huge amounts of wastewater contaminated with organic dyes and chemicals are released into the environment provoking water pollution. Azo dyes are commonly used in leather, paper and textiles industries due to their wide range of colors. They are stable, easily modifiable structurally and have a great capacity

to bind to most synthetic fibers [1]. Despite of that 20 to 40 % of the initial dye may remain unbound and eventually end up in the effluent [2]. The continuous release of unused dyes into water plants, introduces these harmful toxic chemicals to the aquatic life, humans and animals as well as negative aesthetic damage of sites and eutropication phenomena [3-5]. In addition, dyes and their intermediates are also mutagenic and carcinogenic [6]. It is therefore urgent to maintain a clean environment for the survival of aquatic and terrestrial animals. This has forced many governments to establish environmental restrictions and laws regarding the quality of the wastewater discharged by industries into natural flows.

An effective treatment and elimination of the color require the rupture of the dye's chromophore. The most important chromophores in dyes are: azo ( $-N=N-$ ), carbonyl ( $-C=O$ ), nitro ( $-N=O$ ) and quinoids [7]. One of the most promising pathways for the degradation of these pollutants is their conversion to the most stable oxidation state; namely  $CO_2$ ,  $H_2O$  and inorganic anions. In this context, advanced oxidation processes (AOPs) have emerged as a promising technology for wastewater treatments [8]. AOPs oxidation processes are methods that rely on the formation of highly reactive chemical entities. This is the in situ formation of  $\cdot OH$  (hydroxyl radicals) which have a higher oxidizing power than traditional oxidants, such as  $Cl_2$ ,  $ClO_2$  or  $O_3$ . These radicals are capable of partially or totally mineralizing most organic compounds and the final products are simple organic compounds such as mentioned above  $CO_2$  and  $H_2O$  [9-11].

The Fenton process was discovered by Fenton in 1894. The Fenton reagent is a mixture of hydrogen peroxide and ferrous iron for the oxidation of organic compounds [12]. In 1934, Fritz Haber and Gerber Weiss (Fritz Haber holds the Nobel Prize in Chemistry in 1918) discovered that the ferrous ion catalyzes the decomposition of peroxide, thus generating hydroxyl radicals. The latter involve a complex reaction sequence in an aqueous solution [13-14]:



Reaction of Fenton and Gerber Weiss:



## 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1. Chemical products

Naphtol blue black supplied by Sigma-Aldrich (C.I. 20470) with molecular formula  $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$  (FW 616.49) was used as molecule test for dye discoloration. The other chemicals such as iron sulfate, hydrogen peroxide, various acids, salts, metal salts used in this work were supplied either by Sigma-Aldrich or Biochem-Chemopharma, they are high purity products. The solutions of Naphtol Bleu Black were prepared at different concentrations in distilled water and were homogenized by stirring until the dye was completely dissolved. The pH of the reaction mixture was adjusted by adding nitric acid and measured by a brand pH meter (Eutech instruments).

### 2.2. Procedure

The oxidation of the dye was carried out using Fenton's reagent which was composed of a mixture of  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  and hydrogen peroxide. The required amounts of  $Fe^{2+}$  and  $H_2O_2$  were added to the dye solution simultaneously, the experimental device consisted of a perfectly discontinuous reactor with a capacity of 1000 mL and into which 500 mL of the solution were introduced (Fig.1). The temperature of the reaction was controlled by a thermostated bath (Tectron Bio Selecta). The stirring was continuous and maintained using a mechanical stirrer (Janke & Kunkel RW 20), ensured with a four bladed empeler inclined at  $45^\circ$ .

The kinetics and the oxidation efficiency of the dye were monitored by a series of samples taken at well-defined time intervals. The residual concentration of the dye in the solution at different times was determined by UV-visible spectroscopy. The concentration was determined from a calibration curve produced at pH 3 and a wavelength which corresponds to the maximum of absorbance ( $\lambda=619$  nm), using a G705 Jenway spectrophotometer (Fig. 2). The resolution of the wavelength and the bandwidth were 1 nm and 0.5 nm respectively, the cell was based on quartz and a thickness of 1 cm.

The rate of degradation or abatement of the color was calculated according to the equation:

$$Y_{col} = (1 - C_{tf}/C_{to}) * 100 \quad (4)$$

where  $C_{tf}$  and  $C_{to}$  correspond respectively to the concentrations at final and initial times.

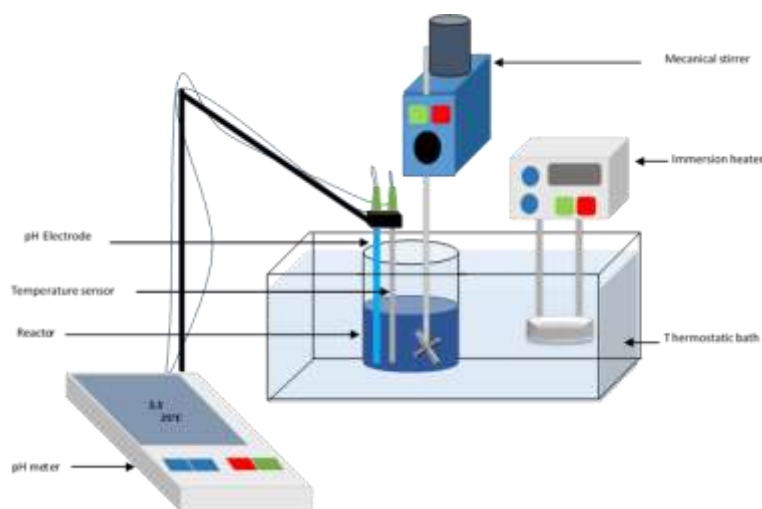


Figure 1. Experimental setup of the Fenton process

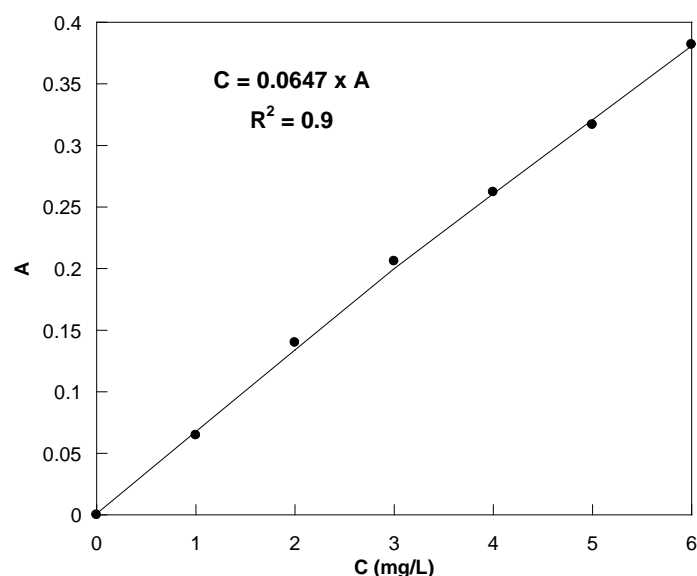


Figure 2. Calibration curve of NBB

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Influence of the nature of the acid

The results obtained show that the presence of phosphate ions leads to a remarkable decrease of the discoloration efficiency and that within 20 minutes of contact time, the efficiency was 51 % instead 90 %, the final yield was only 69 % (Fig. 3). In the case of the other ions studied, the removal efficiency of the pollutant was greater than 90 % within 20 minutes and ended with a final yield of 98 % after 60 minutes of contact time with more or less rapid kinetics relative to each other.

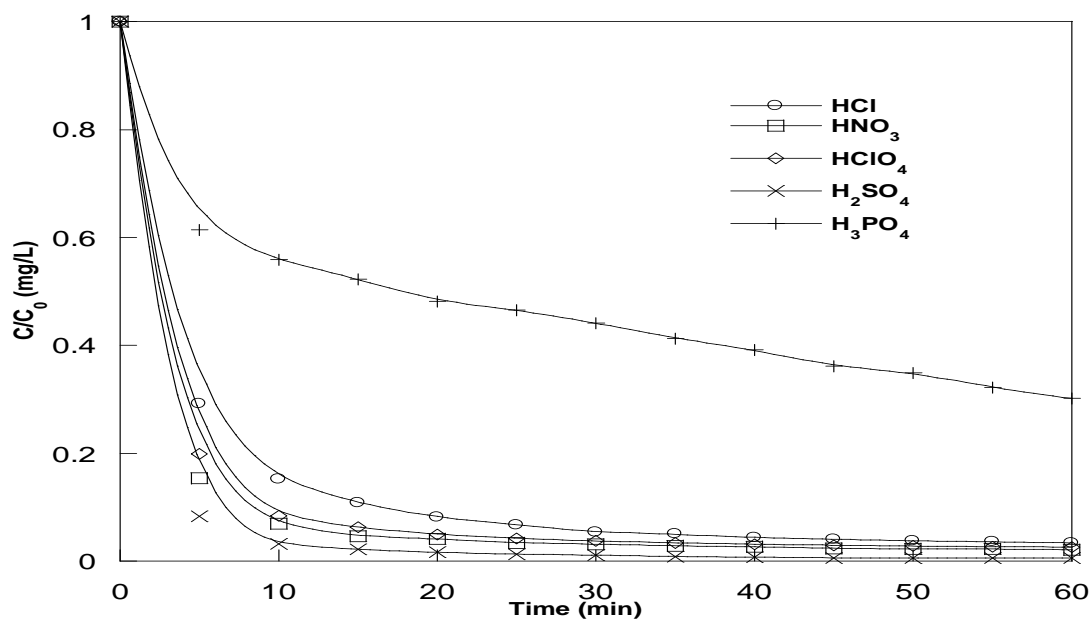


Figure 3. Effect of the used acid to adjust pH, on the kinetic degradation of NBB  
 ([NBB] = 30 mg/L, [Fe<sup>2+</sup>] = 3 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mg/L, pH = 3, T = 25±2°C, SS = 250 rpm)

To shed light on the effect, Bouasla and al., [15] plotted curves of discoloration efficiency as a function of time, also histograms of the rate constants for the discoloration of Methyl Violet and Acid Yellow. They found the following classification, based on the value of the apparent rate constant  $k_{app}$

➤ For Methyl Violet :

$$k_{app}(\text{H}_2\text{SO}_4) > k_{app}(\text{HNO}_3) > k_{app}(\text{HCl}) > k_{app}(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

➤ For Acid Yellow :

$$k_{app}(\text{H}_2\text{SO}_4) > k_{app}(\text{HCl}) > k_{app}(\text{HNO}_3) > k_{app}(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

Similar results were found by Pignatello and al., [16] so it can be concluded that the presence of the sulfate ions  $\text{SO}_4^{2-}$  and nitrates  $\text{NO}_3^-$ , has a negligible effect on the degradation efficiency. On the other hand, the presence of phosphate ions  $\text{PO}_4^{3-}$  influences the yield and the kinetics of the reaction, this can be explained by two ways [17, 18]:

➤ The phosphate ions can trap hydroxyl radicals according to the reactions:



➤ The phosphate ions can complex the ferrous and ferric ions responsible of the production of hydroxyl radicals according to the reactions:



The chloride ions  $\text{Cl}^-$  influence the yield and the kinetics of the reaction. Their influence will be discussed in the study of the influence of salts. From these results we can conclude that nitric acid  $\text{HNO}_3$  has no effect and so it will be used in the rest of the study.

### 3.2. Influence of the initial pH of the solution

The maximum of discoloration was 99 %. Good efficiency (around 93%) was obtained at pH 3.5 and 4 but the reactions took longer time (50 min) when compared to the discoloration at pH 3 (Fig. 4). It was reported that pH 3 was the most effective in degrading organic matter [19-20].

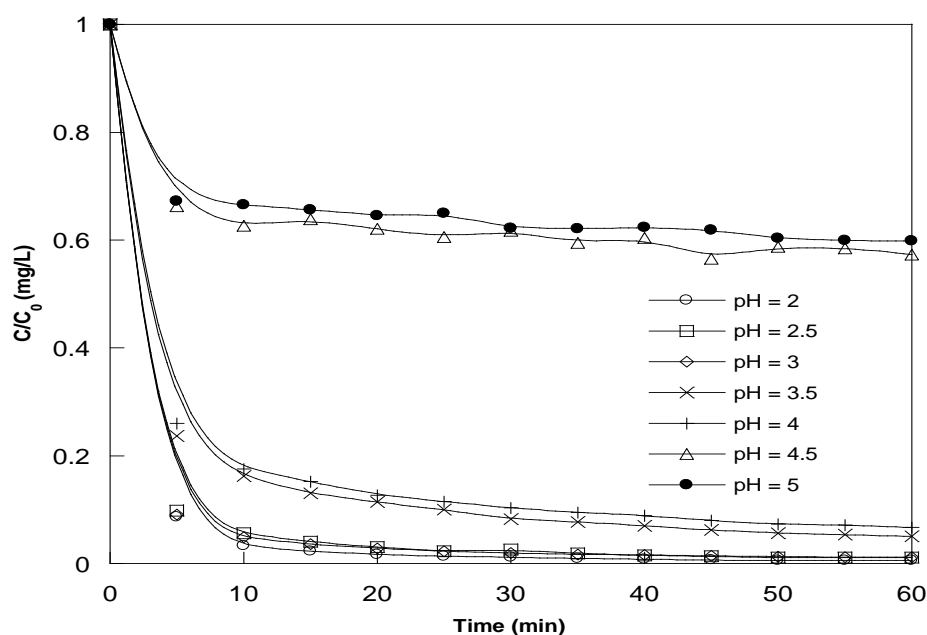


Figure 4. Effect of pH on the kinetics of the NBB degradation  
 ([NBB]<sub>0</sub>=30 mg/L, [Fe<sup>2+</sup>]=3 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=50 mg/L, pH=2-5, T=25±2°C, SS=250 rpm)

Knowing that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup> ions are very stable at low pH, optimal degradation of other organic pollutants by the Fenton process was obtained at pH 3. These results were reported by several other studies [21, 22]. For pH values ranging from 4.5 to 5 the discoloration efficiency decreases significantly from 98% to 40% after 60 min. Similar numerous results have revealed that the degradation of organic dyes by the Fenton process is mainly regulated by pH. It is effective between pH 2 and 4, generating the optimal amount of hydroxyl radicals necessary for degradation. Low pH value (below 2) leads to the formation of complexes with iron, the formation of oxonium ions (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) and the trapping of hydroxyl radicals by H<sup>+</sup> ions. The main reason for reduced efficiency in very acidic solutions is the formation of oxonium ions. This reaction reduces the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> useful for the generation of hydroxyl radicals [20, 23]. The amount of hydroxyl radicals (<sup>•</sup>OH) produced according to the reaction (9) is significant at optimal pH due to the strong regeneration of the hydrogen peroxide molecules. Thus, the solubility balance can be controlled by ferrous ions and ferric hydroxides [24].



However, at pH above 4, the efficiency of degradation decreases significantly. This is due to the precipitation of ferric cations by hydroxyl ions forming the complex (Fe(OH)<sub>3</sub>) and the equilibrium is controlled only by ferric hydroxide. The latter reduces the rate of decomposition of hydrogen peroxide [24]. At higher pH values (pH>5), the efficiency of the Fenton process decreases even more. Hydrogen peroxide becomes unstable in solution and decomposes into molecular oxygen quickly. Consequently, the formation of hydroxyl radicals is reduced. Some attempts have been made to increase the transformation of Fe<sup>3+</sup> into Fe<sup>2+</sup> by using chelating or reducing agents. Hydroxylamine is an inorganic reducing agent of Fe<sup>3+</sup> has reducing activity over a wide pH range. The presence of hydroxylamine facilitates the generation of Fe<sup>2+</sup> in a Fenton system and thereby increases the working pH range to 5.7 [7,25].

### 3.3. Effect of the concentration of hydrogen peroxide

Increasing the concentration of hydrogen peroxide [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] enhances the efficiency of the Fenton process (Fig. 5). After 10 minutes, the degradation efficiency increases from 68.7 % corresponding to a peroxide concentration equal to 5 mg/L, up to 96.2 % for a peroxide concentration equal to 50 mg/L. The concentration of hydrogen peroxide increases the elimination of the pollutant because this increase is mainly attributed to the accelerated reactions of Fenton and to the generation

of later hydroxyl radicals [26].

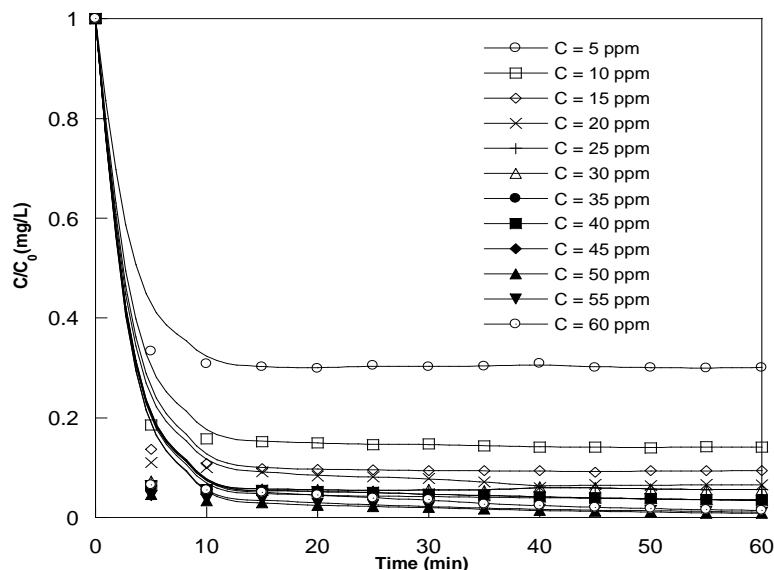


Figure 5. Effect of the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on the kinetics of the degradation of NBB ( $[\text{NBB}] = 30 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5\text{-}60 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{SS} = 250 \text{ rpm}$ )

A decrease in the efficiency of the Fenton process has been observed with an increase in the concentration of hydrogen peroxide from 55 mg/L due to the reaction between hydrogen peroxide and hydroxyl radicals as in the reaction (11) [26]. The recombination of hydroxyl radicals at high concentration of hydrogen peroxide reaction (12) is similar to the other trapping reaction which reduces the efficiency of the Fenton process. Similar results were observed by other authors [20,27,28].



Similar trend and results have been published [24,29] where the discoloration efficiency increased from 26.6 % to 84.3 % within 15 minutes when the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  increased from 0.02 M to 0.4 M.

### 3.4. Influence of iron concentration

The results show that the addition of ferrous ions even at low concentrations leads to the degradation of NBB with an efficiency of 78 % within 60 min of contact time for a concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  of the order of 1 mg/L. The addition of  $\text{Fe}^{2+}$  ions at a concentration of 3 mg/L achieves discoloration efficiency in the order of 98 % after 20 min of treatment. Indeed, the addition of ferrous ions promotes the generation of hydroxyl radicals in the solution according to the Fenton reaction (equation 2) [30].

The formed ferric iron can then react with hydrogen peroxide to regenerate the ferrous iron:



On the other hand, Figure 6 shows that the kinetics of degradation of NBB varies according to the initial concentration of ferrous iron. Indeed, increasing the concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  ions from 1 to 3 mg/L, increases the effectiveness of discoloration from 78 to 98 % after 20 min of treatment. For values ranging from 3 to 10 mg/L, the addition of  $\text{Fe}^{2+}$  has no longer influence on the kinetics or on the effectiveness of the treatment.

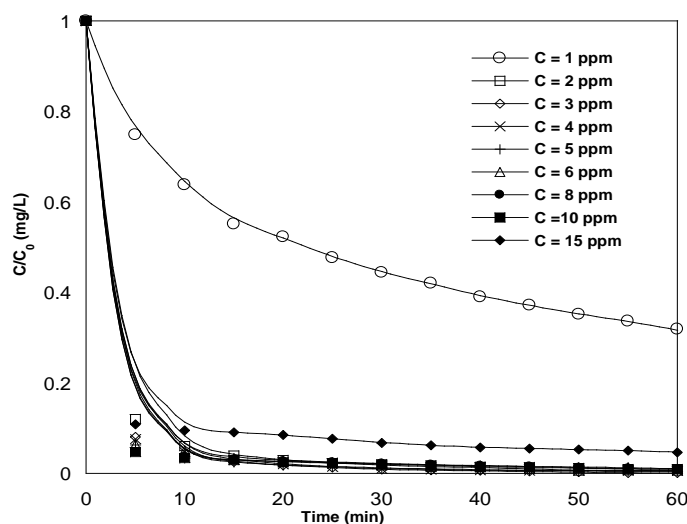


Figure 6. Effect of the concentration of ferrous ions on the kinetics of the degradation of NBB ([NBB]<sub>0</sub>=30 mg / L, [Fe<sup>2+</sup>]=1-15 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=50 mg / L, pH=3, T=25 ± 2°C, SS=250 rpm)

However, the excessive addition of the catalyst affects negatively the degradation efficiency of the dye. The use of 15 mg/L of Fe<sup>2+</sup> ions decreases the efficiency of degradation from 98 to 90 % within 20 min of treatment. This phenomenon was observed in other research works using the Fenton method [31-34]. In fact, it was reported that excess of ferrous ions consumed hydroxyl radicals (scavenging effect) according to the reaction (14):



Grymonpré et al. [35] worked on the degradation of pesticides such as chlortoluron, carbofuran and bentazone in aqueous media by advanced oxidation processes. They confirmed that the use of a high concentration of iron as a catalyst results in a decrease of the efficiency due to the parasitic reaction (14) which takes place between  $\cdot\text{OH}$  and Fe<sup>2+</sup>. However, after the first 5 minutes of reaction, the reaction mechanism is independent of the system chosen because Fe<sup>3+</sup> predominates in both cases.

### 3.5. Influence of the temperature

From Figure 7 it can be seen that the higher the temperature, the faster the degradation kinetics. In fact the increase of the temperature accelerates the reaction between hydrogen peroxide and ferrous iron in all its forms, thus it makes it possible to produce more hydroxyl radicals and therefore to obtain faster kinetics and higher efficiency [37-39].

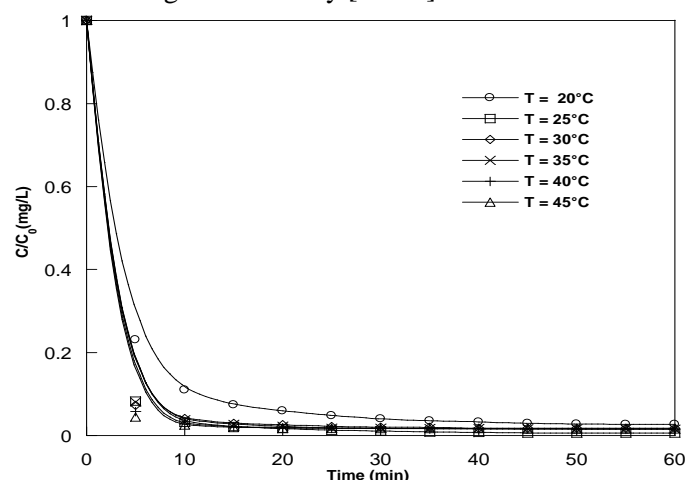


Figure 7. Effect of temperature on the kinetics of NBB degradation ([NBB]<sub>0</sub>=30 mg/L, [Fe<sup>2+</sup>]=3 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=50 mg/L, pH=3, T = (20-45) ± 2°C, SS=250 rpm)

Therefore, the temperature acts positively on the kinetics of degradation. Sufficient temperature is necessary for the oxidation reactions to take place. Thus, a study has shown that a temperature of +4°C inhibits the mineralization of benzo [a] pyrene [40]. Above 55°C the temperature favors the decomposition of hydrogen peroxide into oxygen and water which will influence the degradation [38]. Other work has found that Methyl Violet degrades better at an optimal temperature of 50°C [41]. On another study, the temperature range 60-70°C was found to be optimal for the degradation of acid Yellow 99 [42]. Generally, temperatures above 60°C are no longer used [43] because the process becomes energy intensive.

### 3.6. Influence of stirring speed

From Figure (8) it can be seen that the stirring speed plays a very important role on the kinetics of the reaction without affecting the final yield. In the absence of stirring, we notice that the kinetic is very slow compared to the stirred solutions. A final yield greater than 98 % was obtained after 55 min in the absence of stirring and after 20 min at higher values up to 250 rpm after which no influence of stirring could be observed.

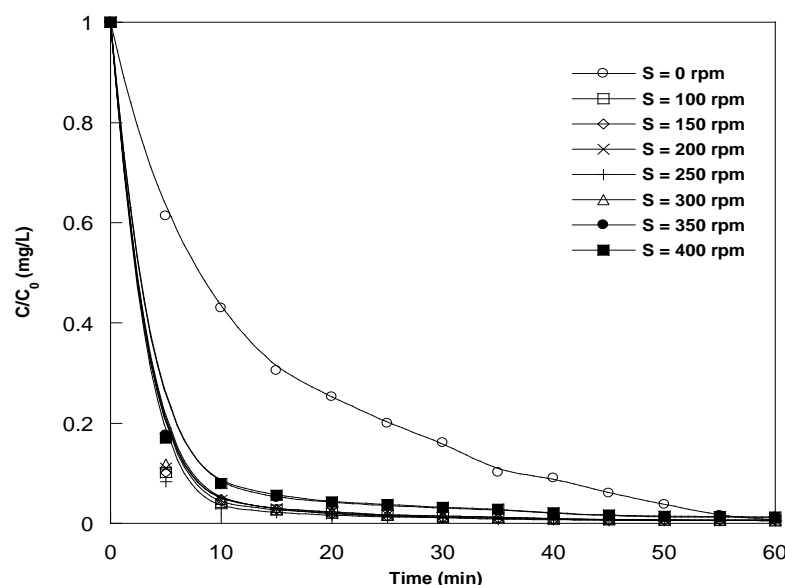
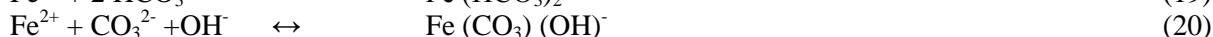


Figure 8. Effect of the stirring speed on the kinetics of NBB degradation ([NBB]=30 mg / L, [Fe<sup>2+</sup>]=3 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=50 mg / L, pH=3, T=25 ± 2°C, SS=(250-400) rpm)

In general, the agitation improves the homogenization and mass transfer between the different chemical species. When stirring increases it is accompanied by the rapid increase of the discoloration. High speeds lead to the suction of gases such as CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under the influence of agitation. The dissolved CO<sub>2</sub> in the solution produces HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions (reactions 15 and 16). These ions are capable to complex ferrous iron (reactions 16-19) [15].



Likewise, they can also trap hydroxyl radicals and reduce the efficiency of the process according to equations (21) and (22) [11]:



### 3.7. Influence of dye concentration

As shown in Figure 9, the color removal efficiency decreased gradually with increasing initial dye concentration. This is due to the unavailability of a sufficient amount of hydroxyl radicals. This could be due to the fact that increasing the concentration of dye means an increase in the number of molecules of the dye while the number of  $\cdot\text{OH}$  remained the same. It is known that the lower the dye concentration, the faster the discoloration. In our case 20 minutes were sufficient to discolor the dye with a concentration lower than 40 mg/L.

Another work has shown the dependence of the bleaching efficiency as a function of the initial concentration of the dye, in the range  $2 \cdot 10^{-5}$  -  $10^{-4}$  M with hydrogen peroxide of 0.2 M and a catalyst amount of 0.1 g. It was observed a decrease in bleaching efficiency as the dye concentration increases [29]. Other studies have obtained an efficiency of 78.2 % after 10 min of contact time for a dye concentration equal to  $2 \cdot 10^{-5}$  M. An efficiency of 92.8 % was obtained after 60 min of contact for an initial dye concentration equal to  $10^{-4}$  M [44].

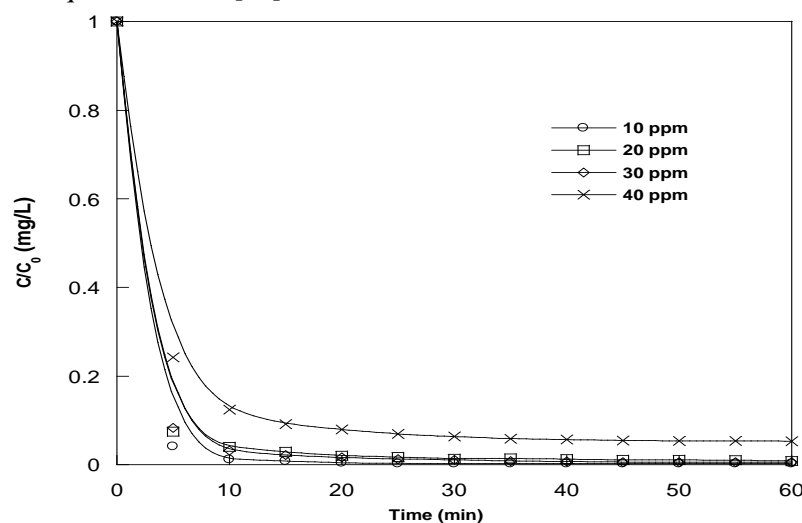


Figure 9. Effect of the initial concentration of the pollutant on the kinetics of NBB degradation ([NBB]=10-40 mg/L,  $[\text{Fe}^{2+}]$ =3 mg / L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ =50 mg / L, pH=3,  $T=25 \pm 2$  ° C, SS=250 rpm)

Other results found in literature are similar to our results. Hassan H. et al. have shown that for constant concentrations of hydrogen peroxide and iron and due to a high concentration of pollutant, the degradation efficiency has decreased considerably [45]. Bouasla and al., obtained similar results during the degradation of Methyl violet 6B by the Fenton process [15]. The same result was also reported by Lounis et al. during the degradation of orange acid by the same process [46].

Wycliffe et al. investigated the degradation of textile effluents by enzymes [47]. They found that for all of the initial concentrations studied, the degree of discoloration was rapid during the initial period of contact time (40 hours), after which the rate of discoloration gradually decreased with increasing concentration of the pollutant. This can be attributed to the higher dye concentrations, the efficiency of enzymes to recognize dye molecules as substrate decreases, which in turn lowers the rate of reaction.

### 3.8. Influence of real matrices

According to figure (10) the degradation of the dye in spring water has no effect on the degradation and we manage to have an efficiency level greater than 90 % in the first 20 minutes, something promising for this process to be actually applied in the decontamination of spring waters.

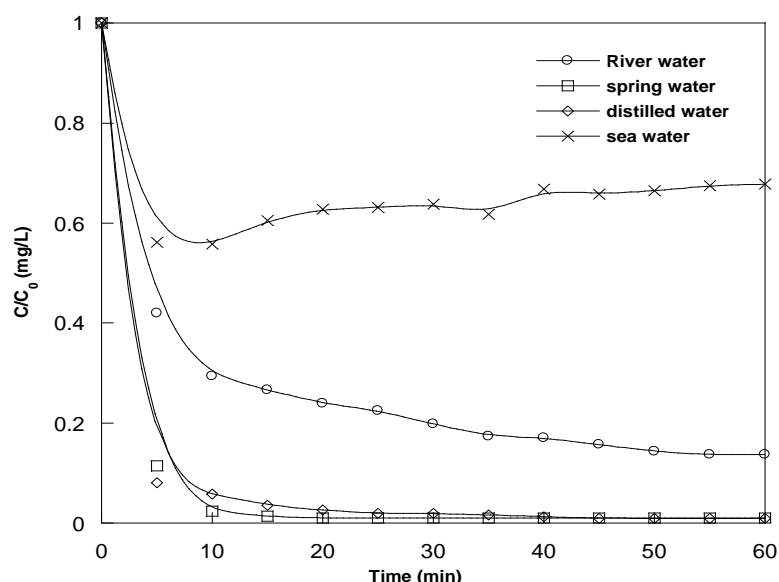


Figure 10. Effect of real matrices on the degradation of NBB  
 ([NBB]=30 mg/L,  $[\text{Fe}^{2+}]$ =3 mg/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ =50 mg/L, pH=3,  $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ , SS=250 rpm)

For the river water, we notice that the degradation has been inhibited and after 20 minutes the kinetics became slow, we reached an efficiency of only 72 %, while for spring water and distilled water, an efficiency level greater than 90 % was obtained with a final yield equal to 81.6 %. This can be explained by the presence of the phosphate ions in the river water. For the seawater, the degradation was inhibited from the first minutes, only 32 % of the dye has been removed, this inhibition of degradation can be explained by the presence of salts which can complex iron and trap hydroxyl radicals [48]. To fully explain this inhibition of the degradation of NBB in seawater and river water, the study of the influence of salts and metals is then necessary.

### 3.9. Influence of adding salts

Figure (11) shows that in the presence of NaCl, the degradation efficiency of the dye decreased dramatically due to the addition of 2 g/L of NaCl. This behavior can be attributed to the trapping of  $\cdot\text{OH}$  radicals by the  $\text{Cl}^-$  ion.

We know that  $\text{Cl}^-$  reacts with the  $\cdot\text{OH}$  radical thus forming the  $\text{OHCl}^\cdot$  radical according to reaction (23) with a reported rate constant of  $3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH between 2 and 3 [49, 50]. The  $\text{OHCl}^\cdot$  radical generated is less reactive than the  $\cdot\text{OH}$  radical, which results in slower degradation of the NBB dye.

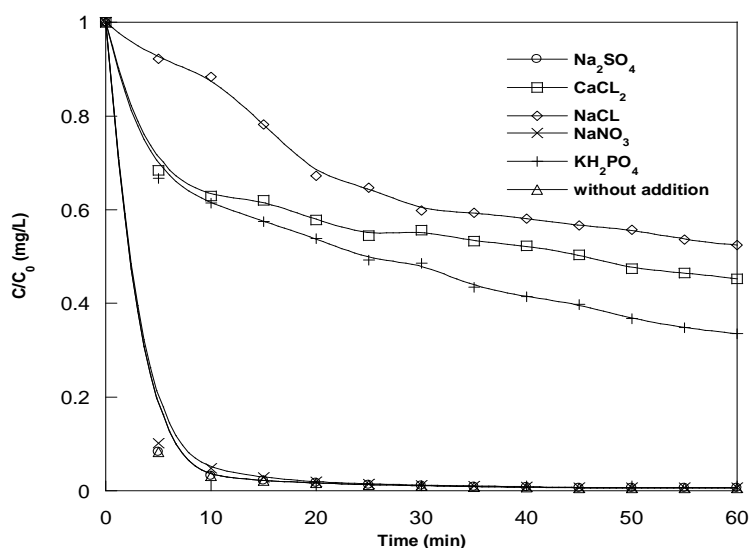


Figure 11. Effect of adding salts on the kinetics of NBB degradation  
 ([NBB]=30 mg/L,  $[\text{Fe}^{2+}]$ =3 mg/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ =50 mg/L, pH=3,  $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$ , SS=250 rpm)



$\text{Cl}^-$  ions can also decrease the degradation efficiency by complexing iron and forming complexes according to the following reactions:



### 3.10. Effect of nitrate ions

From Figure (11) we see that effects of nitrate ions on the degradation efficiency of NBB by the Fenton process are negligible. Previous reports have shown the same results [52, 41, 46]. This is due to the fact that nitrate ions do not react with ferrous iron with hydroxyl radicals to form complexes or [52].

Elmorsi et al. [53] investigated the discoloration of Mordant red 73 in water under  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  and photo-Fenton treatment. They found that in the presence of 0.05 g/L of  $\text{NO}_3^-$ , the rate constant decreased by about 50 %, from 0.081 (in the absence of  $\text{NO}_3^-$ ) to 0.041  $\text{min}^{-1}$ . This can be attributed to the trapping of  $\cdot\text{OH}$  radicals by  $\text{NO}_3^-$  ions thus reducing the availability of  $\cdot\text{OH}$  radicals for the photodegradation process. However, by increasing the  $\text{NO}_3^-$  concentration from 0.05 to 1 and from 1 to 2 g/L, the constant photodegradation rate increased to 0.057 and to 0.053  $\text{min}^{-1}$  respectively. The irradiation of the  $\text{NO}_3^-$  ion can produce  $\cdot\text{OH}$  radicals due to the rapid protonation of  $\text{O}^{\cdot-}$  produced as follows:



It seems that at a low concentration of  $\text{NO}_3^-$  the trapping effect (equation 29) by the chemically generated  $\text{NO}_3^-$  photo (equation 27) is predominant while, at higher concentrations, the competitive reactions become predominant leading to the production  $\cdot\text{OH}$  radicals (equation 28) which contribute to improving the discoloration rates.

From Figure 11, we also notice that the addition of sulfate ions does not affect the degradation efficiency of NBB. This result is confirmed by several works in the literature [15, 46, 42]. In very acidic media (pH 3),  $\text{SO}_4^{2-}$  ions can be transformed into  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [51] according to the reactions below, their oxidizing power is 2.60 V [46].



Under neutral or alkaline conditions (pH 7.0 and 9.0), the sulphate radicals can convert to hydroxyl radicals according to the equation (32):



In the case of hydrophosphate ions, the oxidation is clearly inhibited, and the efficiency of degradation decreases significantly. The inhibiting effect of anions on the degradation rates of organic compounds depends not only on the phenomenon of trapping of  $\cdot\text{OH}$  radicals but also on the complexation of ferrous ions, the ions which are involved in the generation of  $\cdot\text{OH}$  radicals. At  $\text{pH} \leq 3$ , phosphate exists mainly in the form of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and can also give complex reactions with ferrous and ferric ions, reactions (7) and (8). These complexes delay the reaction, preventing the production of hydroxyl radicals and reducing the rate of oxidation [54].

### 3.11. Influence of metallic cations

From Figure 12, it is clear that the decrease of the kinetics and the degradation performance of the dye depend on the nature of the metal used. The effects of metallic cations on the degradation of

dyes are negligible [15]. This inhibition is due to the chloride and sulfate ions released into the solution. Several metals are capable of initiating decomposition reactions of hydrogen peroxide [55].

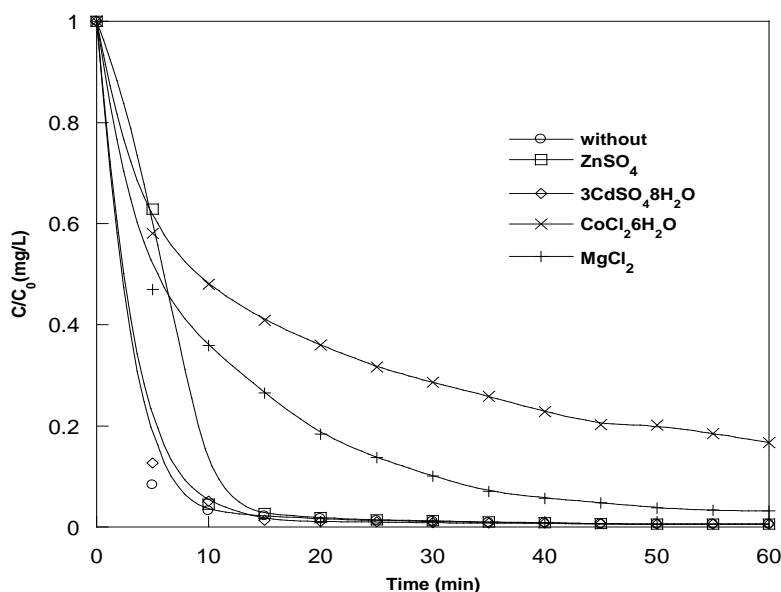


Figure 12. Effect of adding metals on the kinetics of NBB degradation ([NBB]=30 mg/L,  $[\text{Fe}^{2+}]$ =3 mg/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ =50 mg/L, pH=3,  $T=25 \pm 2$  ° C, SS=250 rpm)



In this equation, (n) represents the degree of oxidation of the metal (M). The metals capable of promoting the radical decomposition of hydrogen peroxide are the following: Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co (I), Al, etc. The most widely used catalysts remain copper and aluminum [56].

#### 4. CONCLUSION

In this work, we have studied the influence of operating parameters on the kinetics and the efficiency of the oxidation of a solution contaminated by an azo dye, which is Naphtol Blue Black by Fenton process. The results found indicated that some parameters influence the discoloration significantly. For a temperature of  $25 \pm 2$  °C and pH=3, hydrogen peroxide concentration equal to 50 mg/L and iron concentration of 3 mg/L, more than 98% of the dye has been eliminated.

The choice of the acid to adjust the pH of the solution is very important following the ions they provide in the reaction medium and which can inhibit the Fenton reaction either by the complexation of  $\text{Fe}^{2+}$  ions or by trapping hydroxyl radicals.

The pH value plays a very important role in the Fenton process, for pH values below 2 there is the formation of iron complexes or oxonium ions ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ), the latter reduces the net concentration of hydrogen peroxide and therefore the generation of hydroxyl radicals. A pH greater than 4 leads to the precipitation of ferric cations by hydroxyl ions, forming the complex ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). For higher pH (pH>5), the process becomes ineffective. The peroxide becomes unstable in solution and decomposes quickly into molecular oxygen.

The temperature has a positive effect on the kinetics of the reaction. The stirring speed allows a good homogenization of the solution and improves the mass transfer between the different chemical species, which results in an increase of the yield.

The concentration of peroxide plays a double role in the Fenton process; a low concentration leads to a weak degradation due to the small amount of generated hydroxyl radicals. An excess concentration of hydrogen peroxide affects negatively the degradation efficiency due to the increased reactions between hydrogen peroxide and hydroxyl radicals.

Chloride and phosphate ions inhibit greatly the degradation of the dye by Fenton process. These ions form complexes with iron and trap hydroxyl radicals. On the other hand, the effect of metallic cations is negligible and results in the associated ions.

## REFERENCES

- [1] Bae J.S., Freeman H.S., 2007. Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*. In: *Dyes Pigments*, Vol. 73, 126–132.
- [2] Liao C.S., Hung C.-H., Chao S.-L., 2013. Decolorization of azo dye reactive black B by *Bacillus cereus* strain HJ-1. In: *Chemosphere*, Vol. 90, 2109–2114.
- [3] Das A., Mishra S., 2017. Removal of textile dye reactive green-19 using bacterial consortium: Process optimization using response surface methodology and kinetics study. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, 612–627.
- [4] Kuppusamy S., Sethurajan M., Kadarkarai M., Aruliah R., 2017. Biodecolourization of textile dyes by novel, indigenous *Pseudomonas stutzeri* MN1 and *Acinetobacter baumannii* MN3. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.5, 716–724.
- [5] Wangpradit R., Chitprasert P., 2014. Chitosan-coated *Lentinus polychrous* LéV: Integrated biosorption and biodegradation systems for decolorization of anionic reactive dyes. In: *International Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 93, 168–176.
- [6] Sudrajat H., Babel S., 2016. Rapid photocatalytic degradation of the recalcitrant dye amaranth by highly active N-WO<sub>3</sub>. In: *Journal of Environmental Chemistry letters*. Vol. 14, 243–249.
- [7] Chen, L., Ma, J., Li, X., Zhang, J., Fang, J., Guan, Y., Xie, P., 2011. Strong 452 Enhancement on Fenton Oxidation by Addition of Hydroxylamine to Accelerate the 453 Ferric and Ferrous Iron Cycles. In: *Environmental Science and Technology*. Vol. 45, 3925-3930.
- [8] Jain A., Kotwal M., Khan S., 2016. Greener and Expedient Approach for the Wastewater Treatment by Fenton and Photo-Fenton Processes: A Review. In: *Asian Journal of Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, Vol. 1 (1), 1-22.
- [9] Long Y., Feng Y., Li X. Suo N., Chen H., Wang Z., Yu Y., 2019. Removal of diclofenac by three-dimensional electro-Fenton-persulfate (3D electro-Fenton-PS). In: *Chemosphere*, Vol. 219, 1024-1031.
- [10] Ebrahiem E., Mohammed noor.N. Al-Maghrabi, A.R. Mobarki, 2017. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. In: *Arabian Journal of Chemistry*, Vol.10 (2), S1674-S1679.
- [11] James P. Kehrer, 2000. The Haber–Weiss reaction and mechanisms of toxicity. In: *Toxicology*, Vol. 149, 43–50.
- [12] Moreira F.C., Rui A.R.B., Brillas E., Vilar V.J.P., 2016. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 202, 217-261.
- [13] Ashraf S. Salman Muhammad A .Rauf, Alhadrami Seham 2006. Degradation of methyl red using Fenton's reagent and the effect of various salts. In: *Dyes and pigementsn*, Vol. 69, 74-78.
- [14] De Laat J., Le G.T., Legube B., 2004. A comparative study of the effects of chloride sulfate, and nitrate ions on the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organique compounds by Fe (II)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In: *Chemosphere*, Vol. 55, 715-723.
- [15] Bouasla C., Samar M.H., Ismail F., 2010. Degradatiob of methyl Violet 6B by the fenton process. In: *Contents lists available ScienceDirect, desalination*, Vol. 254, 35-41.
- [16] Pignatello J.J., 1992. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. In: *Environmental Sciences and Technology*, Vol. 26, 944-951.
- [17] Hammami S., oturan N, bellakhel N, dachraoui m, otutan M, 2007. An oxidative degradation of direct orange 61 by electro-fenton process using a carbon-felt electrode, Application of the experimental desing methodology. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 610, 75-84.
- [18] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ration in fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. In: *Journal of hazardous materials*. Vol. 136, 763-769.

- [19] Kochany J., Lipczynska-Kochany E., 2009. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation—a comparative study. In: *Journal of hazardous materials*. Vol. 166, 248–254.
- [20] Laiju, A.R., Sivasankar, T., Nidheesh, P. V., 2014. Iron-loaded mangosteen as a 3 heterogeneous Fenton catalyst for the treatment of landfill leachate. In: *Environmental Science and Pollution Research*. Vol 21, 10900–10907.
- [21] Alalm M.G., Tawfik A., Ookawara S., 2014. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 3, 46–51.
- [22] Kavitha V., Palanivelu K., 2005. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. In: *Water Research*. Vol. 39, 3062–3072.
- [23] Kwon B.G., Lee D.S., Kang N., Yoon J., 1995. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. In: *Water Research*. Vol. 29, 2206–2210.
- [24] Nidheesh P. V., Gandhimathi R., Ramesh S.T., 2013. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review In: *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 20, 2099–2132.
- [25] Ding, Y., Huang, W., Ding, Z., Nie, G., Tang, H., 2016. Dramatically enhanced 457 Fenton oxidation of carbamazepine with easily recyclable microscaled CuFeO<sub>2</sub> by 458 hydroxylamine: Kinetic and mechanism study. In: *Separation and Purification Technology*. Vol. 168, 223-231.
- [26] Panda, N., Sahoo, H., Mohapatra, S., 2011. Decolourization of Methyl Orange using Fenton- 7 like mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composite. In: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 185, 359-365.
- [27] Nidheesh, P. V., Rajan, R., 2016. Removal of rhodamine B from a water medium using 21 hydroxyl and sulphate radicals generated by iron-loaded activated carbon. In: *RSC Advanced*. Vol. 6 (22), 330–5340.
- [28] Xavier, S., Gandhimathi, R., Nidheesh, P.V., Ramesh, S.T., 2015. Comparison of 17 homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye 18 magenta MB from aqueous solution. In: *Desalination and Water Treatment*. Vol. 53, 109–118.
- [29] Dulman V., Cucu-Man SM, Olariu RI, Buhaceanu R, Dumitras M, Bunia I. 2012. A new heterogeneous catalytic system for decolorization and mineralization of Orange G acid dye based on hydrogen peroxide and a macroporous chelating Polymer. In: *Dyes Pigments*, Vol. 95, 79-88.
- [30] Vorontsov A.V., 2019. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. In: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 372, 15 June 2019, 103-112.
- [31] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., 1998. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 16, 31-42.
- [32] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., 2001. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 507, 96-102.
- [33] Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., 1995. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulse corona discharge in aqueous solution. In: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 41, 3-30.
- [34] Karthikeyan S., Titus A., Gnanamani A., Mandal A.B., Sekaran G., 2011. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. In: *Desalination*, Vol. 281, 438-445.
- [35] Grymonpré D.R., Sharma A.K., Finney W.C., Locke B.R., 2001. The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors. In: *Chemical Engineering Journal*. Vol. 82, 189–207.
- [36] Atkins, P. 2000. *The elements of physical chemistry, 3ème édition, presse de l'Université oxford*.
- [37] Sun J.H., Sun S.P., Wang G.L., Qiao L.P., 2007. Degradation of azo dye amido black 10 B in aqueous solution by Fenton oxidation process. In: *Dyes and pigments*, Vol. 74, 647-652.
- [38] Yanyu W., Shaoqi Z., Fanghui Q., Ke Z., Xiuya Y., 2010. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of hemic acid. In: *Journal of hazardous materials*, Vol. 179, 533-539.
- [39] Ertugay N., F.N. Acar, 2017. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. In: *Arabian Journal of Chemistry*. Vol 10, Supplement 1, S1158-S1163.

- [40] Vanina F., 2004. The Fenton reaction as a rehabilitation process in water treatment: application to the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater and sludge. Doctoral thesis in Analytical Chemistry, Institut National Agronomique Paris-Grignon. France.
- [41] Merçi S., Seluck H., 2005. Decolourisation and detoxifying of remazol red dye and its mixture using Fenton's reagent. In: *Desalination*, Vol. 173, 239-248.
- [42] Malik P.K, Saha S .K, 2003. Oxidation of direct dyes whit hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. In: *Separation and purification technology*, Vol. 98, 33-55.
- [43] Khamaruddin P.F., Bustam M.A., Omar A.A, 2011. Using Fenton's Reagents for the Degradation of Disopropanolamine: Effect of Temperature and pH. In *International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE, Singapore*. Vol. 12, 12-17.
- [44] Salem I., El-Ghamry H., El-Ghobashy M., 2014. Catalytic decolorization of acid blue 29 dye by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a heterogeneous catalyst. In: *Beni- suef university journal of basic and applied science*, 1 -7.
- [45] Hassan H., Hameed B.H., 2011. Fenton-like Oxidation of Acid Red 1 Solutions Using Heterogeneous Catalyst Based on Ball Clay. In: *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 2, No. 3,
- [46] Lounis Manel, 2017. Removal of an azo dye in the aqueous phase by the Fenton, electro-Fenton and sono-electro-Fenton processes. These doctoral studies in environmental engineering, Badji Mokhtar Annaba University, Algeria.
- [47] Wanyonyi W.C., Onyari J.M., Shiundu P.M., Mulaa F.J., 2019. Effective biotransformation of Reactive Black 5 Dye Using Crude Protease from Bacillus Cereus Strain KM20 1428. In: *Energy Procedia*, Vol. 157, 815-824.
- [48] Tunç S., Gurkan T., Duman O., 2012. On line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of acid red 66 and direct blue 71 from aqueous solution by Fenton process. In: *Chemical engineering journal*, Vol. 181-182, 431-442.
- [49] Grigorév A.E., Makarov I.E., Pikaev A.K., 1987. Formation of Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> in the bulk solution during the radiolysis of concentrated aqueous solutions of chlorides. In: *High Energy Chem*, Vol. 21, 99-102.
- [50] Arslan-Alaton I., Tureli G., Olmez-Hanci T., 2009. Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. A (202), 142-153.
- [51] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. In: *Bioresource Technology*. Vol. 77, 247-255.
- [52] Ratanatamskul C., Chintitanuna S., Masomboonb N., Lub M.C., 2010. Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed fenton process. In: *Journal of molecular catalysis A: chemical*, Vol. 331, 101-105.
- [53] Taha M. Elmorsi, Yasser M. Riyad, Zeinhom H. Mohamed, Hassan M.H. Abd El Bary, 2010. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photo-Fenton treatment. In: *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 174, 352-358.
- [54] Fard M.A., Barkdoll B., 2018. Effects of oxalate and persulfate addition to ElectroFenton and ElectroFenton-Fenton processes for oxidation of Ketoprofen: Determination of reactive species and mass balance analysis. In: *Electrochemical Acta*, Vol. 265, 209 -220.
- [55] Ewa M. Siedlecka, Anna Więckowska, Piotr Stepnowski, 2007. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reage. In: *Journal of Hazardous Materials*, Vol 147, 497-502.
- [56] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.F., 2009. Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment Application to degradation of refractory pollutants. In: *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol. 22 (4), 535-564.



Original paper

## Effects and optimization of the operating parameters on the degradation of the black azo dye blue Naphthol by the Fenton process

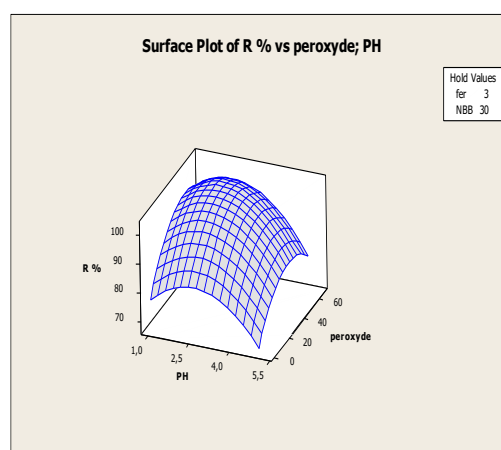
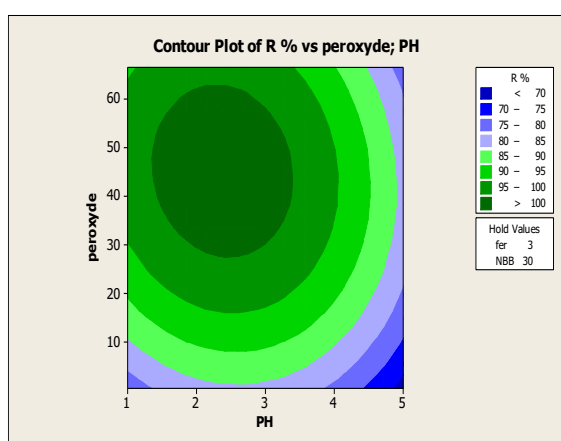
Salah Meddah<sup>1,3</sup>, Imene Djeghader<sup>2,3</sup>, Mohamed El Hadi Samar<sup>1,3</sup>, Fadhel Ismail<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Environment Engineering Laboratory,

<sup>2</sup>Organic Synthesis Laboratory, Modeling and Optimization of Processes,

<sup>3</sup>Department of Process Engineering, Faculty of Engineering Sciences, University Badji Mokhtar of Annaba, Algeria

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 04 February 2021

Received in revised form 02 September 2021

Accepted 16 September 2021

#### Keywords:

Water treatment

Fenton Process

Degradation

Azo dye

Experimental designs

### ABSTRACT

The objective of this work was to model and optimize the degradation of black azo dye Naphthol Blue Black (NBB) by the Fenton process (advanced oxidation) using a minimum of experiments. A Plackett-Burman screening design was first applied to determine the main factors influencing the process. The dye discoloration efficiency gave a yield approximately equal to 97% in the best conditions of several operating parameters used. The variance analysis (ANOVA) showed the effects of all different factors and deduced the most important ones. Subsequently, a second quadratic design of experiments central composite type (CCD) was applied using the response surface methodology (RSM) to optimize the most important parameters deduced by the first design cited above, in order to obtain the best performance of the discoloration of NBB with this process. So from the contour plots and the response surfaces, the discoloration yield enhanced to the maximum and the optimization plot given by the Minitab software, showed the following optimized parameters [NBB]=37.5 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=66.5 mg/L, [Iron]=3.5 mg/L and pH=3.4 for a yield of 100% with a desirability of 1.0000.

At last, to confirm that the discoloration was due to the degradation of the dye, the chemical oxygen demand (COD) was studied and in the optimized conditions, the degradation reached 94.78% after 120 min of treatment. The kinetics of the dye degradation showed by the COD abatement was relatively slow compared to the kinetics of the dye discoloration.

2021 Razi University-All rights reserved.

\*Corresponding author Email: [ismail.fadhel@univ-annaba.org](mailto:ismail.fadhel@univ-annaba.org)

## 1. Introduction

Most polluted effluents are very complex mixtures whose composition varies according to their industrial, agricultural or urban origin. Pollution assessment is therefore based on classifications according to the overall properties of the effluent. Pollution is defined as the introduction into a natural environment of foreign substances leading to its alteration. Harmful effects can occur at all levels (sanitary, ecological and economic) (Bouafia.2010). Water pollution can be classified as flow pollution and stock pollution. The main difference between flow pollution and stock pollution is the persistence of environmental damage (ZhiyuWang 2018).

The textile industry consumes 80% of all synthetic dyes applied to color  $40 \times 10^6$  tons of textile products annually. After consumption, 15% of synthetic dyes are lost during manufacturing and processing. Due to their complex structures and synthetic origins, the effluents loaded with dyes are difficult to discolor; therefore it becomes necessary to find alternative methods to treat pollutants that are recalcitrant to conventional treatments.

Azo dyes are the most preferred synthetic dyes for coating, leather dyeing, paper printing and textile dyeing because of their wide color spectrum, better firmness profile, simple application, inexpensive synthesis, ease of structural modification, and ability to bind to most synthetic fibers (Wycliffe, et al, 2019). In the modern textile industry, water management is particularly important. The amount of textile wastewater generated can reach more than 300 L per kg of product (Kallia and Talvenma 2000).

The various conventional treatment technologies are unable to mineralize pollutants. Biological treatment technologies are also incapable for the degradation of pollutants because they are confined to easily biodegradable pollutants (Verma and Haritash 2019). Advanced oxidation processes (AOPs) are the most efficient technologies for treating pollutants because they not only degrade pollutants but are also responsible for their efficient mineralization. Numerous studies carried out on a laboratory scale have clearly proven the efficiency of AOPs for the treatment of various effluents (Zaviska et al. 2009).

Advanced oxidation processes (AOP) are booming. These are methods based on the formation of highly reactive chemical entities, this is the in situ formation of hydroxyl radicals  $\text{OH}^{\bullet}$  which have a higher oxidizing power than traditional oxidants such as  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  or  $\text{O}_3$ . These radicals are capable of partially or totally mineralizing most organic compounds (Verma and Haritash 2019; Chergui–Bouafia and Alloune 2007), the products are simple organic compounds,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (Yingying Long et al. 2019; Ribeiro et al. 2017). Fenton-type reactions, in which  $\text{Fe}^{2+}$  ions are replaced by different species, have recently attracted more attention because they reduce costs and improve efficiency (Ribeiro et al. 2017).

Experimental designs are essentially a planning strategy to obtain sound and adequate conclusions in an efficient and cost-effective manner. The methodology of design of experiments is based on the fact that a properly organized experiment will often lead to simple analysis and statistics of the results (iso 3435-3, 1990). Experimental designs can be used in several scientific fields to study complex phenomena that require an enormous number of experiments to better understand how they work and optimize their performance (Benoist and Tourbier 1994). This technique also allows us to obtain a maximum amount of information on the operating parameters and the influences of each of them as well as their interactions, which allows us to model them (Seong et al. 2003; Coupez and Nouatin 1990).

The objective of this work was to model and optimize the degradation of black azo dye blue Naphthol (NBB) by the Fenton process advanced oxidation using a minimum of experiments. A Plackett-Burman screening design was first applied to determine the most important parameters influencing the process. Subsequently, a second quadratic design of experiments central composite type (CCD) was applied using the response surface methodology (RSM) to optimize these parameters in order to obtain the best performance of the discoloration of NBB with this process. To confirm the degradation of the dye, the chemical oxygen demand (COD) and its kinetics were studied in the optimized conditions.

## 2. Material and methods

### 2.1. Chemical products

The different reagents used in this study were used without any purification and all the solutions are prepared in distilled water, these

chemical products listed below were obtained as following: Zinc sulfate ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) Ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) Magnesium sulfate ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) Cobalt sulfate ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Cadmium sulphate ( $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) Persulfate ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) Perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ), Potassium chloride (KCl), Tert butanol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ), propanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) and Phenol  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  are supplied from Sigma-Aldrich, Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) from Merck, Ammonium heptamolybdates tetrahydrate ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) from Panreac Potassium iodide (KI) from Riedel de Haen, Sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), Phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), Hydrochloric acid (HCl), Sodium chloride (NaCl) and Calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) from Biochem chemopharma.

### 2.2. Procedure

The oxidation of naphthol blue black by the fenton process was realized using an experimental device which comprises a perfectly stirred reactor (batch reactor) with a capacity of 1000 mL. The temperature of the bath (distilled water) was stabilized at the desired value by an immersion heater (tectron bio selecta thermostatted bath). The solution was continuously stirred by a mechanical agitator (Janke&KunKel RW 20). The agitator used was a propeller with four blades inclined at  $45^\circ$ . The pH of the solution being studied was measured using a pH electrode (Eutech Instruments). The temperature was controlled using a temperature sensor connected to the pH meter (Eutech Instruments).

The oxidation of the dye was made in a discontinuous reactor with a volume of 1000 ml. The volume of the solution studied for all experiments was 500 ml. This volume was made up of: volume of the dye + volume of  $\text{FeSO}_4$  + volume of  $\text{H}_2\text{O}_2$  + volume of distilled water = 500 ml.

First, the dye solution was introduced in distilled water. Then the acidify of the reaction medium was controlled with a few drops of concentrated acid to adjust the pH to the desired value (the volume of acid added is negligible). The temperature was set at the value chosen by the thermostat. The solution was mixed for a few minutes to homogenize the medium, then a known volume of  $\text{FeSO}_4$  solution was introduced and at the end, the  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution was added to begin the reaction. In order to follow the oxidation kinetics, samples of 2 ml were taken at a specific time interval.

The residual concentration of the dye in the solution at different times of sampling was determined by UV-visible spectroscopy. The concentration was determined from a calibration curve produced at pH3 and a wavelength which corresponds to the maximum of absorbance ( $\lambda=619$  nm), using a G705 Jenway spectrophotometer. The resolution of the wavelength and the bandwidth were 1nm and 0.5nm respectively, the cell was based on quartz and a thickness of 1cm.

The rate of degradation or abatement of the color was calculated according to the equation 1

$$Y_{\text{col}} = \left(1 - \frac{C_{\text{tf}}}{C_{\text{to}}}\right) * 100 \quad (1)$$

Where  $C_{\text{tf}}$  and  $C_{\text{to}}$  correspond to the concentrations at final and at initial time respectively.

## 3. Effects of the operating parameters

### 3.1. Plackett-Burman Design

The Plackett-Burman plan is very frequently used to study the effects of operating parameters. It is a double factor (ie  $-1$  and  $+1$ ) which identifies significant variables for the degradation of NBB by selecting "n" variables in the experiments. From the results previously found, nine parameters will be chosen in the present investigation, these parameters and their levels are presented in table 1. The experimental matrix and results according design of Plackett-Burman Design, are presented in table 2. The main effect was calculated essentially as a difference between the measured mean of each variable performed at its high level ( $+1$ ) and at its low level ( $-1$ ). This design filtered variables based on a first-order model (Abdel-Fattah et al. 2002). This Plackett-Burman design is an essential tool for the selection of the effects of variables on performance of Fenton process. It can reduce significantly the number of repetitive experiments to be carried out.

**Table 1:** Parameters and their intervals

	C <sub>0</sub> NBB (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	T (°C)	V <sub>agitation</sub> (tr/Min)	pH	Acid nature	CaCl (g/L)	NaCl <sub>2</sub> (g/L)
<b>Min</b>	10	1	1	20	100	1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0
<b>Max</b>	30	3	50	30	300	4	HNO <sub>3</sub>	2	2

**Table 2:** Experimental Results according Plackett-Burman Design

Run order	NBB (mg/L)	T (°C)	V (Tr/min)	Acid	CaCl <sub>2</sub> (mg/L)	NaCl (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Yield (%)
1	10	20	300	HNO <sub>3</sub>	2	0	3	4	1	61.49
2	30	30	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	2	1	4	1	16.80
3	30	20	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	3	4	50	37.61
4	30	20	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	3	4	50	37.11
5	10	30	300	HNO <sub>3</sub>	0	2	3	1	50	68.84
6	30	30	100	HNO <sub>3</sub>	2	0	3	1	1	14.61
7	30	30	100	HNO <sub>3</sub>	2	0	3	1	1	14.37
8	10	30	300	HNO <sub>3</sub>	0	2	3	1	50	68.32
9	30	20	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	2	3	1	50	15.66
10	30	30	100	HNO <sub>3</sub>	0	0	1	4	50	96.95
11	30	30	100	HNO <sub>3</sub>	0	0	1	4	50	96.39
12	30	20	300	HNO <sub>3</sub>	0	2	1	1	1	7.656
13	10	20	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	1	1	1	27.26
14	10	30	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	0	1	1	50	20.39
15	10	30	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	2	3	4	1	51.96
16	30	20	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	2	3	1	50	15.66
17	10	20	100	HNO <sub>3</sub>	2	2	1	4	50	42.67
18	10	20	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	1	1	1	27.55
19	30	20	300	HNO <sub>3</sub>	0	2	1	1	1	7.656
20	10	30	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	0	1	1	50	20.39
21	30	30	300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	2	1	4	1	17.33
22	10	30	100	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	2	3	4	1	51.65
23	10	20	100	HNO <sub>3</sub>	2	2	1	4	50	42.56
24	10	20	300	HNO <sub>3</sub>	2	0	3	4	1	61.11

### 3.2. Pareto diagram

From Minitab software, a graph of Pareto effects was used to identify the important factors (Fig.1). The graph shows the main effect estimates plotted against the horizontal axis and includes a vertical line to indicate the threshold of statistical significance  $p = 0.05$  (Bouziane et al. 2012). The Pareto diagram shows that the factors that have a major influence on the degradation of NBB are the pH (Kochany and Lipczynska-Kochany 2009; Lajju et al. 2014; Alalm et al. 2014), the hydrogen peroxide [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] concentration (Panda et al. 2011; Nidheesh and Rajan 2016), the presence of chlorides (Tunçun et al. 2012; Grigorév et al. 1987), the nature of the acid used (Bouasla et al. 2010; Pignatello 1992) and the temperature (Sun J et al. 2007). The other parameters have less influence.

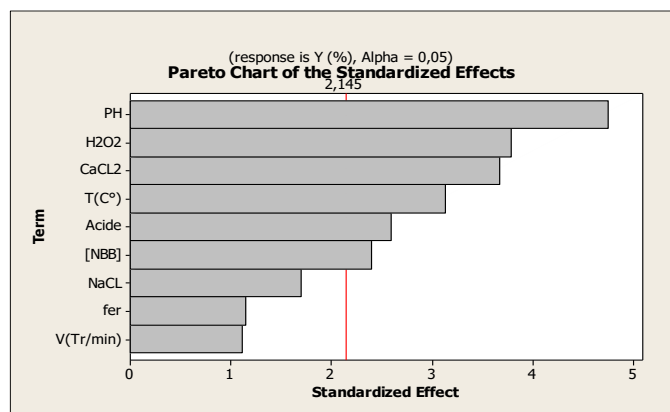


Fig.1. Pareto diagram

### 3.3. Main effects

The main effects graph is most useful when we have several factors. The change in the average level can be compared to deduce the factors that most influence the response. For a factor with two levels, the response increases or decreases (positive or negative effect) from the lowest to the highest level, this difference is a "Main Effect" (Fig.2). We talk about a significant effect if the probability is high (95.99 and 99.9%) which means that the effect is "real" (Bouziane et al. 2012).

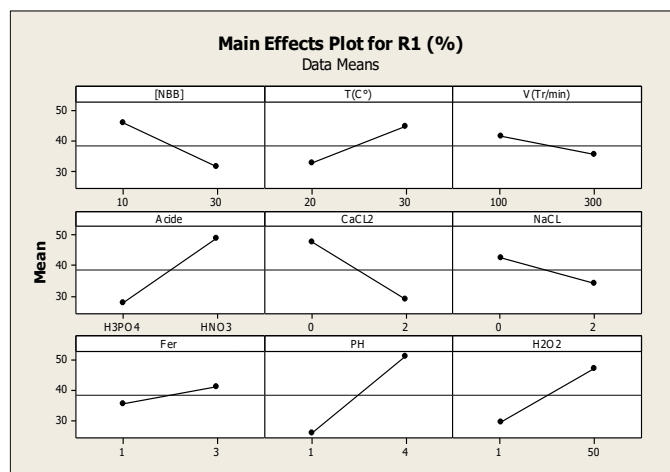


Fig.2. Diagram of main effects

### 3.4. Analysis of variance

A variance analysis (ANOVA) is an essential tool for determining the meaning of an effect or a mathematical model. The most significant factors can be determined using a statistical parameter which is the P-value (Table 3). This P-value was compared to another Alpha value that represents the risk of the model. Generally, Alpha equals 5% of

the risk. These results show that the effects of the pH (Kavitha and Palanivelu 2005; Kwon et al. 1995; Nidheesh et al. 2013) of the solution as well as the acid used to fix it (Hammami et al. 2007; Gulkaya et al. 2006). The temperature (Ertugay and Acar 2017), the presence of the salts (Arslan-Alaton et al. 2009), the concentration of the peroxide Xavier et al. 2015; Dulman et al. 2012) and that of the dye (Randrianantoandro et al. 2014; Lounis et al. 2016) are the most important and significant factors for NBB removal efficiency. The other factors are less important.

Table 3. Values of the variance analysis

Term	Effect	Coefficient		T	P
		coded	uncoded		
constant		38.545	6.2975	14.48	0
[NBB]	-14.417	-7.207	-0.72083	-2.71	0.017
T(C°)	12.022	6.011	1.20217	2.26	0.04
SS(Tr/min)	-6.138	-3.069	-0.0306	-1.15	0.268
Acid	21.255	10.627	10.627	3.99	0.001
CaCL <sub>2</sub>	-18.875	-9.438	-9.437	-3.54	0.003
NaCl	-8.417	-4.208	-4.208	-1.58	0.136
Iron	5.828	2.914	2.914	1.09	0.292
pH	25.485	12.743	8.495	4.79	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17.925	8.962	0.3658	3.37	0.005

The Mathematical efficiency models as a function of coded and non-coded process parameters were determined with the regression coefficients in table 3 (Eq.2).

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + \dots + A_nX_n \quad (2)$$

With, Y: the experimental response, X<sub>n</sub>: coded (-1, +1) or non-coded variable, A<sub>n</sub>: estimate of the main effect of factor "n" for Y response.

According to our results represented in the previous table 3, the modeling of the responses is written as follows:

➤ For coded units

$$Y = 38.545 - 7.207 [NBB] + 6.011 * T - 3.069 * SS + 10.627 * [acid] - 9.438 * [CaCl_2] - 4.208 * [NaCl] + 2.914 * [Iron] + 12.743 * pH + 8.962 * [H_2O_2]$$

The dye discoloration efficiency gave a yield approximately equal to 97% in the best conditions of several operating parameters used (Table 2, Runs 10,11). The variance analysis (ANOVA) showed the effects of all different factors and deduced the most important ones. These results are in accordance with previous study that gave for a temperature of 25±2°C and pH=3, hydrogen peroxide concentration equal to 50 mg/, Stirring speed equal to 250 rpm and an iron concentration of 3 mg/L, more than 98% of the same dye [NBB] = 30 mg/L has been eliminated (Meddah et al., 2021)

## 4. Optimization of the operating parameters

### 4.1. Central composite Design

A response surface methodology using a Central Composite Design with four factors (iron, pH, NBB and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) at two levels, was carried out to improve the efficiency of the degradation of NBB according to the design of the statistical software "Minitab 16". Leading to 31 different random experiences and including 7 repetitions in the center, the other parameters including the temperature of 25 ° C, the stirring speed = 250 rpm, the acid used to fix the pH, were kept constant. All the experiments were carried out in triplicate. The different levels of variables with their real values and the yield have been reported in

table 4. The "Minitab 16" program was used to analyze the experimental model and the results.

**4.2. Modeling of the degradation**

Likewise for this method the analysis of variance is calculated in order to compare the relative significance of each parameter and to develop a polynomial model for the objective response which is the performance of the degradation of NBB in our study. The results found are introduced in the following table 6.

The model contains three linear effects, square and interaction effects. For the linearity which corresponds to the factors [iron], pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] and [NBB], we note that the values of P are all greater than 0.05 except that for pH, so it can be seen that the latter has a significant effect on the yield of NBB degradation. The square effect is used to assess the existence of curvatures in the response surface. From the results in Table 5, it can be said that for the square effect only the pH and the concentration of hydrogen peroxide have a

significant effect on the degradation performance of NBB. The variation in yield as a function of pH and the concentration of hydrogen peroxide will follow a curve instead of a straight line.

For interactions, we note the existence of three effects which influence the yield of the degradation of NBB. These interactions are between: the concentration of hydrogen peroxide and pH, the concentration of iron and pH, the concentration of pollutant and pH. These interactions are shown in figures 3 and 4.

From the different values of the coefficients determined for each operating parameter taken alone or combined (Table 5), we were able to write the equation of the yield model in its non coded unit:

$$Y = 88.6413 + 0.7457 * [H_2O_2] - 9.0275 * [iron] + 16.2624 * pH - 1.0096 * [NBB] - 0.0095 * [H_2O_2] * [H_2O_2] + 2.2671 * [iron] * [iron] - 2.837 * pH * pH + 0.0165 * [NBB] * [NBB] - 0.0242 * [H_2O_2] * iron - 0.0294 * [H_2O_2] * pH + 0.0084 * [H_2O_2] * [NBB] - 0.3938 * [iron] * pH - 0.0232 * [iron] * [NBB] - 0.0089 * pH * [NBB]$$

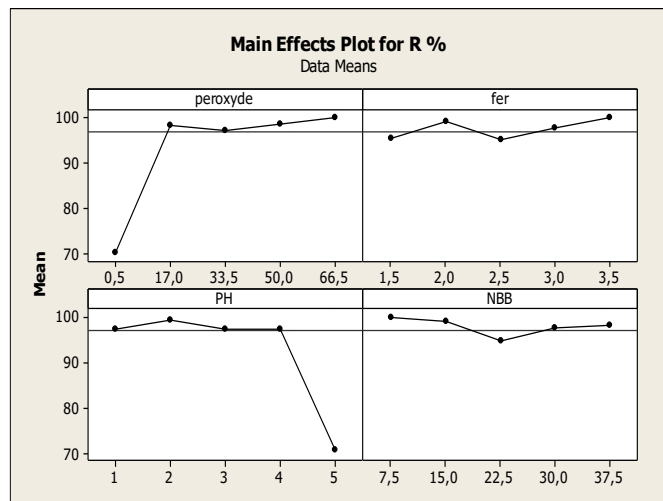
**Table 4.** Matrix of experiences according to the central composite method

Std Order	Run Order	PtType	Blocks	Peroxide (mg/L)	Iron (mg/L)	pH	NBB (mg/L)	Exp. Yield (%)	Theor. Yield (%)
25	1	0	1	33.5	2.5	3	22.5	100	99.94
21	2	-1	1	33.5	2.5	1	22.5	97.37	94.45
1	3	1	1	17	2	2	15	100	97.11
14	4	1	1	50	2	4	30	99.07	96.10
23	5	-1	1	33.5	2.5	3	7.5	100	104.71
5	6	1	1	17	2	4	15	100	92.75
19	7	-1	1	33.5	1.5	3	22.5	95.38	102.42
8	8	1	1	50	3	4	15	93.48	94.21
11	9	1	1	17	3	2	30	95.92	94.70
15	10	1	1	17	3	4	30	95.46	89.28
2	11	1	1	50	2	2	15	100	101.34
4	12	1	1	50	3	2	15	100	101.30
31	13	0	1	33.5	2.5	3	22.5	100	99.94
3	14	1	1	17	3	2	15	99.73	97.87
12	15	1	1	50	3	2	30	99.86	102.28
27	16	0	1	33.5	2.5	3	22.5	99.97	99.94
26	17	0	1	33.5	2.5	3	22.5	99.89	99.94
13	18	1	1	17	2	4	30	95.44	89.66
17	19	-1	1	0.5	2.5	3	22.5	70.26	84.66
16	20	1	1	50	3	4	30	96.51	94.93
7	21	1	1	17	3	4	15	99.94	92.73
30	22	0	1	33.5	2.5	3	22.5	100	99.94
10	23	1	1	50	2	2	30	99.92	102.67
9	24	1	1	17	2	2	30	99.86	94.29
28	25	0	1	33.5	2.5	3	22.5	100	99.94
22	26	-1	1	33.5	2.5	5	22.5	70.78	82.74
29	27	0	1	33.5	2.5	3	22.5	100	99.94
24	28	-1	1	33.5	2.5	3	37.5	98.27	102.60
18	29	-1	1	66.5	2.5	3	22.5	100	94.53
6	30	1	1	50	2	4	15	98.3	95.04
20	31	-1	1	33.5	3.5	3	22.5	100	102.00

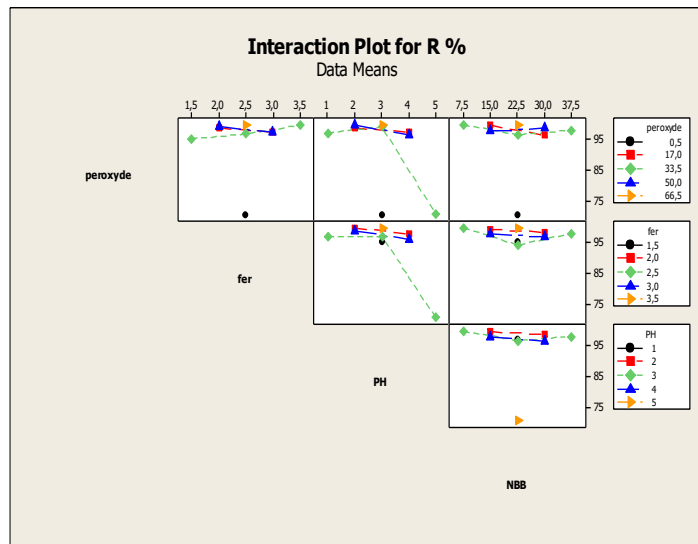
The last column of Table 4 presents the theoretical yield given by the model. Then, this makes it possible to calculate  $R^2$  and adjusted  $R^2$ . Finally, since there are several insignificant terms, the values of  $R^2$  and adjusted  $R^2$  which are 53.47% and 41.06% respectively, seem to be just acceptable. If we remove the insignificant terms, the values of  $R^2$  and adjusted  $R^2$  will become too low. This is why the model must consider all of its terms.

**Table 5.** Analysis of variance for the composite design

Term	Coefficient		T	P
	coded	uncoded		
contant	88.6413	59.5689	1.488	0
peroxide	0.7457	0.751	0.993	0.156
Iron	-9.0275	30.239	-0.299	0.589
pH	16.2624	13.08	1.243	0.053
NBB	-1.0096	1.744	-0.579	0.391
(peroxide) <sup>2</sup>	-0.0095	-0.0095	0.0047	0.024
Iron*Iron	2.2671	5.0981	0.445	0.346
pH*pH	-2.837	1.2745	-2.226	0.002
NBB*NBB	0.0165	0.0227	0.728	0.152
peroxide*Iron	-0.0242	0.2065	-0.117	0.091
peroxide*pH	-0.0294	0.1033	-0.284	0.008
peroxide*NBB	0.0084	0.0138	0.608	0.060
Iron*pH	-0.3938	-0.116	-0.116	0.031
Iron*NBB	-0.0232	-0.051	-0.051	0.230299
pH*NBB	-0.0089	-0.039	-0.039	0.0208012



**Fig.3.** Diagrams of main effects



**Fig.4.** Diagrams of interaction effects

### 4.3. Response Surface Methodology

In order to determine the operating conditions giving degradation yield greater than 90%, we used the graphic method called the contour method. These contours or isoresponse surfaces are plotted as a function of two operating parameters. The surface diagram which is a three-dimensional graphical grid, represents the functional relationship between the response and the experimental factors. To draw these contours, we proceeded as follows: for each pair of operating parameters; for example  $[H_2O_2] * pH$ , we have drawn three graphs. The first graph is plotted as a function of  $[H_2O_2] * pH$  and the other parameters such as the concentration of the dye [NBB], the concentration of hydrogen peroxide  $[H_2O_2]$ . Their value is fixed at a level +1 or maximum value (Fig. 5). The second graph; the values of the other parameters are fixed at the mean level 0. The third graph the values of the other parameters are fixed at the minimum level or less than -1. Plotting the graphs in this way allows us to scan fairly broadly for each operating parameter. On the other hand, effects of iron and NBB are less important; indeed, the yield is between 95 and 100% in the intervals studied (Fig.6).

### 4.4. Optimization of the degradation parameters

The advantage of the optimization is to have a maximum yield for the degradation of NBB. From the four factors studied, we seek to find an optimal interval for which the yield will be at its maximum. For this, the optimization is applied under constraint. We choose different starting points in the dialog window area (optimized response) and a constraint on the targeted response. The results of the optimization indicate the optimal values for each factor as well as the optimal value of the degradation yield of the NBB. Figure 7 shows an optimization under the following constraints; the target yield is 100.0 % with a desirability of 1.0000. Results for a degradation yield of 100% are as following; for a  $[NBB]_0=37.5$  mg / L, it is necessary that  $[H_2O_2]=66$  mg / L,  $pH = 3.4$  and  $[iron]=3.5$  mg/L.

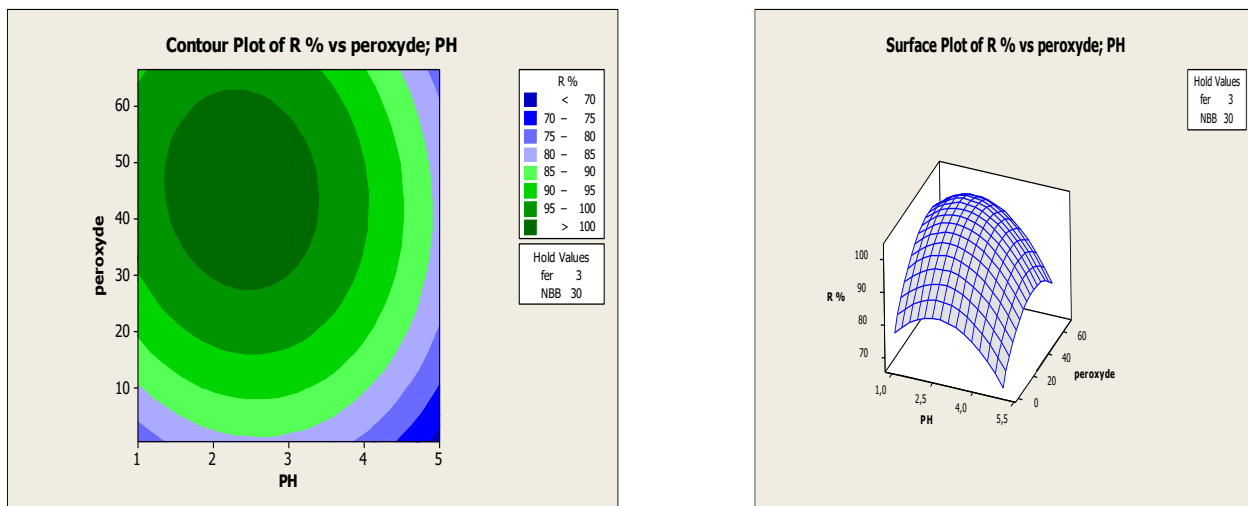


Fig.5. Contour and response surface of the influence of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the yield

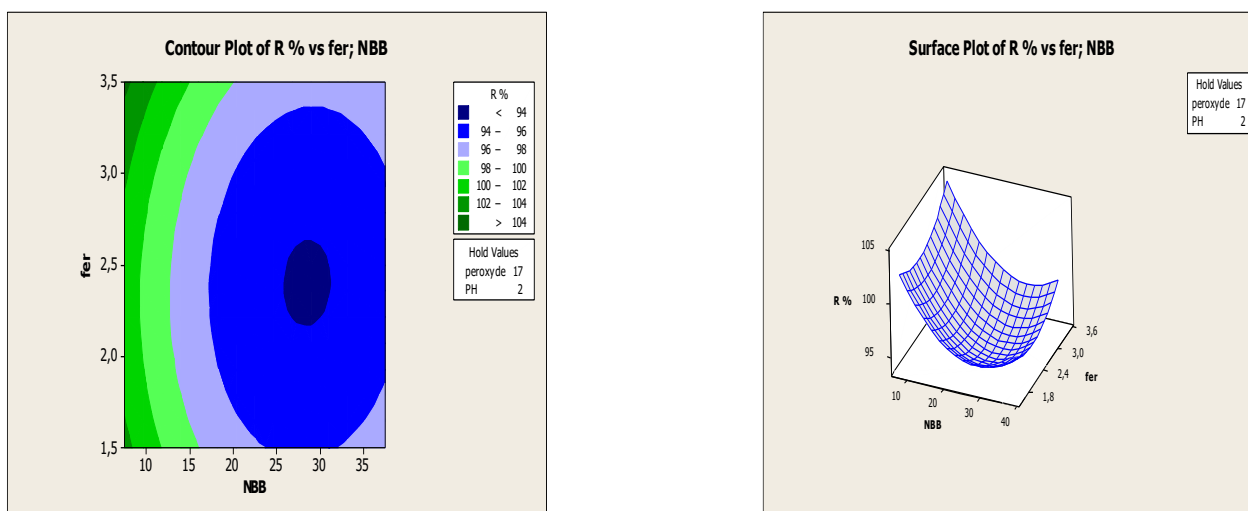


Fig.6. Contour and response surface of the influence of iron and NBB on the yield

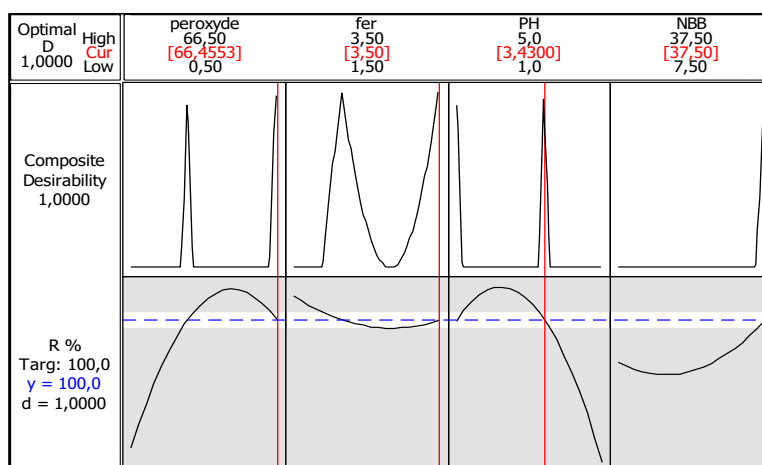


Fig.7. Optimization plot

## 5. Chemical oxygen demand (COD)

The results represented in figure 8 clearly show that the use of the Fenton process with the optimum parameters for the degradation of NBB leads to a 94.78% reduction in COD after 120 min of treatment. The kinetics of COD abatement is relatively slow compared to the kinetics of discoloration; this can be explained by the formation of intermediate products which require more time for them to be oxidized. Numerous studies have demonstrated the ability of the Fenton process to degrade a wide variety of azo dyes [14,38].

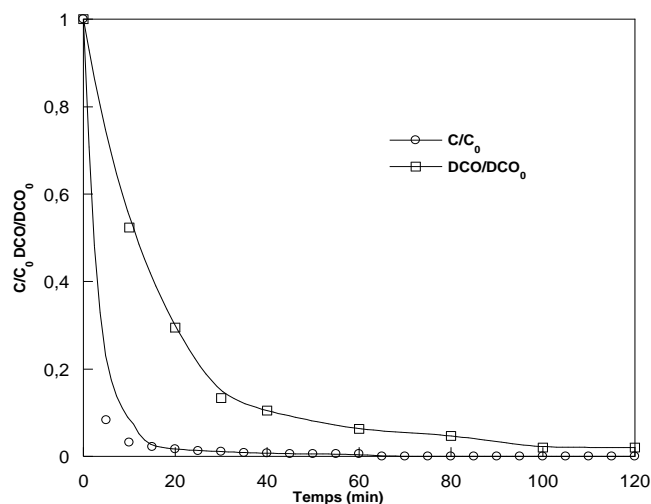


Fig.8. Kinetics of the NBB degradation

## 6. Conclusion

In this work we have studied the influence of operating parameters on the Fenton process advanced oxidation efficiency of a solution contaminated by an azo dye which is Naphthol Blue Black.

A Plackett-Burman screening design was first applied to determine the main factors influencing the process. The dye discoloration efficiency gave a yield approximately equal to 97% in the best conditions of nine operating parameters used. The variance analysis showed the effects of all these different factors and were deduced the most important ones which will be optimized with a second-order experimental design. However; a second quadratic design of experiments central composite type was applied using the response surface methodology to optimize the parameters deduced by the first design cited above, in order to obtain the best performance of the discoloration of NBB with this process. So from the contour plots and the response surfaces, the discoloration yield enhanced to the maximum and the optimization plot given by the Minitab software, showed the following optimized parameters [NBB]=37.5 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=66.5 mg/L, [Iron]=3.5 mg/L and pH=3.4 for a yield of 100% with a desirability of 1.0000. The discoloration was due to the degradation of the dye, indeed the chemical oxygen demand showed that the degradation reached 94.78% after 120 min of treatment. The kinetics of the dye degradation was relatively slow compared to the kinetics of the dye discoloration.

## Nomenclature

ANOVA	Analysis of variance
AOPs	Advanced oxidation processes
Mw	Molecular weight
COD	Chemical oxygen demand
NBB	Naphthol Blue Black
RSM	Response Surface Methodology
CCD	Composite Centered Design

## Acknowledgement

The authors acknowledge the financial support of this work by University Badji-Mokhtar of Annaba, Algeria.

## References

- Abdel-Fattah, Y.R., Soliman, N.A., Gaballa, A.A., Sabry, S.A., Ei-Diwan, A.I.N., Lipase production from a novel thermophilic *Bacillus* sp: application of Plackett-Burman design for evaluating culture conditions affecting enzyme formation. *Acta Microbiology* 51 (2002) 353–366.
- Alalm M.G., Tawfik A., Ookawara S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation, *Journal of Environment Chemical Engineering* 3 (2014) 46–51.
- Arslan-Alaton I., Tureli G., Olmez-Hanci T., Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 202 (2009) 142–153.
- Benoist D., Tourbier Y., Germain-Tourbier S., *Plans d'expériences : construction et analyse* (1995).
- Bouafia, S., Degradation of textile dyes by advanced oxidation processes based on the fenton reaction, PhD thesis, Saâd Dahlab University Blida, Algeria, (2010).
- Bouasla C., Samar M.E.H, Ismail F., Degradation of Methyl Violet 6B by the Fenton process, *Desalination* 254 (2010) 35-41.
- Bouziane L., Bendebane F., Ismail F., Delimi R., Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: application of Plackett–Burman design, *Desalination and Water Treatment* 49 (2012) 189-199.
- Chergui-Bouafia S., Alloune R., Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen* (2007) 163-170
- Coupez T. et Nouatin A.I., Optimisation of forming by using the simplexe method and preliminary results on an explicit 3D viscoelastic solution. *J.A Covas, 2nd Esaform Conference, Guimares, (1990) 477-480.*
- Ertugay N., Acar F.N., Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S1158–S1163.
- Dulman V., Cucu-Man S.M., Olariu R.I., Buhaceanu R., Dumitras M., Bunia I., A new heterogeneous catalytic system for decolorization and mineralization of Orange G acid dye based on hydrogen peroxide and a macroporous chelating Polymer. *Dyes and Pigments* 95 (2012) 79-88.
- Fernandes N.C., Brito L.B., Costa G.G., Taveira S.F., Cunha-Filho M.S.S., Oliveirac G.A.R., Marreto R.N., Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests, *Chemico-Biological Interactions* 291 (2018) 47-54.

- Grigorév A.E., Makarov I.E., Pikaev A.K., Formation of  $Cl_2^{\bullet-}$  in the bulk solution during the radiolysis of concentrated aqueous solutions of chlorides, *High Energy Chemistry* 2 (1987) 99–102.
- Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B. (2006), Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ration in fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous materials*, Vol. 136, 763-769.
- Hammami S., Oturan N., Bellakhel N., Dachraoui M., Otutan M., An oxidative degradation of direct orange 61 by electro-fenton process using a carbon felt electrode. Application of the experimental desing methodology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007) 75-84.
- Hayarpi S., Dimitra N., Kyriazis R., Eleni D., Effective biotransformation of reactive black 5 dye using crude protease from bacillus cereus strain KM201428, *Energy Procedia* 157 (2019) 815-824.
- iso 3435-3 statistique : vocabulaire et symboles, partie 3 plans d'expérience, norme internationale deuxième édition 1.12. (1990).
- Kallia E., Talvenma P., Environmental profile of textile wet processing in Finland, *Journal of Cleaner Production* 8 (2000) 143-154.
- Kavitha V., Palanivelu K., Destruction of cresols by Fenton oxidation process, *Water Research* 39 (2005) 3062–3072.
- Kochany J., Lipczynska-Kochany E., Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation—a comparative study, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 248–254.
- Kwon B.G., Lee D.S., Kang N., Yoon J., Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Res.* 29 (1995) 2206–2210.
- Laiju, A.R., Sivasankar, T., Nidheesh, P. V., Iron-loaded mangosteen as a 3 heterogeneous Fenton catalyst for the treatment of landfill leachate. *Environmental Science Pollution*. 21 (2014) 10900–10907.
- Lounis M., Samar M.E.H., Hamdaoui O., Sono-electrochemical degradation of Orange G in pure water, natural water, and seawater: effect of operating parameters, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 22533-22542.
- Meddah S, Djeghader I., Samar M.E.H., Effect Of The Operating Parameters On The Discoloration Of The Black Azo Dye Blue Naphthol (NBB) By The Fenton Process, *Revue Synthèse* (2021) in press.
- Nidheesh P.V., Gandhimathi R., Ramesh S.T., Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 2099–2132.
- Nidheesh P.V., Rajan R., Removal of rhodamine B from a water medium using hydroxyl and sulphate radicals generated by iron loaded activated carbon, *RSC Advances* 622 (2016) 330–5340.
- Panda N., Sahoo H., Mohapatra S., Decolourization of Methyl Orange using Fenton- 7 like mesoporous  $Fe_2O_3-SiO_2$  composite, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 359-365.
- Pignatello J.J., Dark and photoassisted  $Fe^{3+}$  catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology* 26 (1992) 944-951.
- Randrianantoandro T., Rakotobe R., Razafimandimby H., Rakotondrazaka H., Raharimalala L., Rakotonirina T., Etude des répercussions de la pollution industrielle sur la riziculture dans la plaine de Laniera a Antananarivo, Madagascar, *Afrique Science* 10 (2014) 45-60.
- Ribeiro M.C.M., Starling M.C.V.M., Leão M.M.D., Costa de Amorim C., Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton ' s reagent, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 6165–6175.
- Seong J.K., Kwang S.K., Ho J., optimization of manufacturing parameters for a bracke linling using Taghauchi method, *Journal of materials processing technology* 136 (2003) 202-208.
- Verma M., Haritash A.K., Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybridoxidation processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019) 102886.
- Sun J.H., Sun S.P., Wang G.L., Qiao L.P., Degradation of azo dye amido black 10 B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 647-652.
- Sun J.H., Sun S.P., Wang G.L., Qiao L.P., Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of hemic acid, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2007) 533-539.
- Tunçun S., Gurkan T., Duman O., On line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of acid red 66 and direct blue 71 from aqueous solution by Fenton process, *Chemical Engineering Journal* 182 (2012) 431-442.
- Xavier, S., Gandhimathi, R., Nidheesh, P.V., Ramesh, S.T., Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye 18 magenta MB from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment* 53 (2015) 109–118.
- Yingying L., Yan F., Xue L., Ning S., Hao C., Zhongwei W., Removal of diclofenac by three-dimensional electro-Fenton-persulfate (3D electro-Fenton-PS), *Chemosphere* 219 (2019) 1024-1031.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier G., Blais, J., Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau* 22 (2009) 535–564.
- Zhiyu W., Permit trading with flow pollution and stock pollution, *Journal of Environmental Economics and Management* 91 (2018) 118-132.