



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN-SCIENCES**

**Spécialité** : *Chimie Inorganique et Environnement*

Par :

**M<sup>me</sup> SAIDI Fatima Zahra**

Sur le thème

---

## **ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**

---

Soutenue publiquement le **29/05/2021** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Said GHALEM	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
Mme Malika MOKHTARI	Professeur	Univ. Tlemcen	Directrice de thèse
Mr Abdelhamid Khalil BENABBOU	Professeur	Univ-USTO-Oran	Examineur
Mr Djilali Réda MEROUANI	Professeur	Univ. Mostaganem	Examineur
Mr Belkacem BENGUELLA	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur
Mme Keltoum BOUHADJERA	Professeur	Univ. Sidi Bel Abbés	Examinatrice

Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement

# REMERCIEMENTS

*Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été effectué au laboratoire de chimie inorganique et environnement LCIE de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.*

*En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à madame M. MOKHTARI Professeur à l'Université de Tlemcen qui m'a donné la chance de réaliser ce travail. Je tiens à la remercier pour avoir accepté de diriger cette thèse avec une formidable compétence. Grâce à ses conseils, son intérêt et son soutien moral, il m'a été possible de mener cette thèse à son terme.*

*Remerciements et profonde gratitude vont également aux membres de jury. J'exprime ainsi toute ma reconnaissance à Monsieur S. GHALEM Professeur à l'Université de Tlemcen, qui me fait l'honneur de présider ce jury et en examinant mon travail.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur D. R. MEROUANI, Professeur à l'Université de Mostaganem, à Monsieur A. K. BENABBOU professeur à l'Université USTO-Oran, à Monsieur B. BENGUALLA professeur à l'Université de Tlemcen ainsi qu'à Madame K. BOUHADJRA, professeur à l'université de Sidi Bel Abbés, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury et accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs.*

*Mes sincères remerciements vont aux personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de cette thèse, aux membres du laboratoire LCIE sans exception.*

*Il me serait impossible, enfin, de ne pas dire un grand MERCI à mes PARENTS, pour le soutien et leurs encouragements qu'ils n'ont pas cessé, tout au long de cette période qui a été parfois très difficile. Je suis sûre que sans leur présence, je ne serais pas arriver à finir cette thèse.*

# SOMMAIRE

<b>Remerciements</b>	i
<b>Sommaire</b>	ii
<b>Liste des illustrations</b>	iii
<b>Liste des abréviations</b>	iv
<b>Introduction générale</b>	01
<b>Chapitre I: Partie Bibliographique</b>	04
<b>I.1- Les colorants</b>	04
I.1.1- Introduction	04
I.1.2- Classification des colorants	05
I.1.2.1- Classification chimique	06
I.1.2.2- Classification selon le domaine d'application	06
I.1.3- Impact des colorants sur l'environnement et la santé	06
I.1.4- Les colorants Thiazines	07
I.1.4.1- Le colorant étudié	07
I.1.4.2- Effet du bleu de méthylène sur la santé	08
I.1.5- Procédés de traitement des effluents textiles	09
<b>I.2- Les procédés d'oxydation avancée</b>	10
I.2.1- Introduction	10
I.2.2- le radical d'hydroxyle	11
I.2.2.1- Réactivité des •OH	11
I.2.2.2- Mécanisme d'action des radicaux hydroxyles	12
I.2.3- le radical sulfate	12
I.2.3.1- Réactivité des $\text{SO}_4^{\cdot-}$	12
I.2.3.2. Stabilité du radical sulfate en solution aqueuse	13
I.2.3.3. Mécanisme du radical sulfate	13
I.2.4- Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates	13
I.2.4.1- Sélectivité	13
I.2.4.2- Réactivité avec les composés aromatiques	14
I.2.5- Les différents procédés d'oxydation avancée	14
I.2.5.1- Photolyse UV	14
a- Photolyse	14
b- Photocatalyse hétérogène	15
b.1- Photocatalyseur $\text{TiO}_2$	17

<i>b.2-Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse</i>	18
<i>b.3-Facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse</i>	19
<i>b.4-Photodégradation du bleu de méthylène par TiO<sub>2</sub></i>	19
I.2.5.2- Procédé sonochimique	20
I.2.5.3- Fenton	23
<i>a- Sono-Fenton</i>	24
I.2.5.4- Oxydation par le radical sulfate	24
<i>a- persulfate activé</i>	24
<i>b- bisulfite</i>	26
I.2.5- Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée	27
<b>I.3- Synthèse</b>	28
<b><i>Chapitre II: Partie expérimentale</i></b>	31
<b>II.1- Les produits chimiques</b>	31
<b>II.2- Les dispositifs expérimentaux</b>	33
II.2.1- Montage utilisé	33
<i>a- Réacteurs</i>	33
<i>b- Lampes</i>	35
II.2.2- Techniques d'analyse	35
<i>a- spectrophotométrie UV/Visible</i>	35
1. <i>Etalonnage du bleu de méthylène</i>	35
2. <i>Dosage de nitrates et nitrites</i>	36
<i>b- Dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	38
<i>c- Mesure de pH</i>	39
<i>d- HPLC</i>	39
<i>e- La centrifugeuse</i>	40
<i>f- Logiciel d'optimisation</i>	40
<b><i>Chapitre III : Résultats et Discussion</i></b>	46
<b>Elimination du bleu de méthylène par les différents procédés d'oxydation avancée</b>	46
III.1- Dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton	46
III.2- Dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton	46
III.2.1- les paramètres influençant le processus	46
<i>a- Effet du pH</i>	46
<i>b- Effet de [Fe<sup>2+</sup>]</i>	48
<i>c- Effet de puissance</i>	49
<i>d- Effet de concentration initiale en MB</i>	50
III.2.2- comparaison entre les procédés US seul et US/Fenton	51
III.3- Dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/UV/TiO <sub>2</sub>	54

III.3.1- Les paramètres influençant le processus	55
<i>a- Effet du pH</i>	55
<i>b- Effet de concentration de TiO<sub>2</sub></i>	56
<i>c- Suivi de nitrates et nitrites</i>	56
<i>d- Suivi de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	59
<i>e- Effet de concentration du MB</i>	59
<i>f- Etude de modèle Langmuir-Hinshelwood</i>	60
<i>g- Détermination du taux de recouvrement <math>\theta</math></i>	63
III.3.2- Comparaison entre les procédés US/UV/TiO <sub>2</sub> et US/UV	64
III.4- Dégradation du bleu de méthylène par les persulfates	66
III.4.1- Les paramètres influençant le procédé	66
<i>a- Effet du pH</i>	66
<i>b- Effet de concentration de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup></i>	67
<i>c- Effet de concentration en MB</i>	68
<i>d- Effet de température</i>	69
<i>e- Calcul d'énergie d'activation</i>	70
III.5- Dégradation du bleu de méthylène par le bisulfite HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	72
III.5.1- les paramètres influençant le processus	72
<i>a- Effet du pH</i>	72
<i>b- Effet de concentration HSO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	74
<i>c- Effet de concentration initiale en MB</i>	75
<b>IV- Optimisation et modélisation du procédé Fenton</b>	77
IV.1- Historique du plan d'expérience	77
IV.2- Historique de surface de réponse	79
IV.3- Les plans composite centrés	81
<i>IV.3.1- Plan composite centré ordinaire</i>	81
<i>IV.3.2- Plan composite centré inscrit</i>	83
<i>IV.3.3- Plan composite à faces centrées</i>	85
IV.4- Variables codées	88
IV.5- Optimisation du procédé Fenton	89
<i>a- Analyse mathématique :</i>	91
<i>b- Interactions entre les facteurs</i>	92
<i>c- Analyse de la variance ANOVA</i>	95
<i>d- L'analyse des résidus</i>	98
<i>e- Construction du Surface de réponse</i>	99
IV.6- Conclusion	101
IV.7- Identification des produits intermédiaires	102
<b>Conclusion générale</b>	104

<i>Références Bibliographiques</i>	106
<i>Annexes</i>	119
<i>Article</i>	132
<i>Résumé</i>	

## Liste des Tableaux

<u>Tableau I-1</u> : Groupes chromophores et auxochromes principales.....	05
<u>Tableau I-2</u> : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants .....	11
<u>Tableau I-3</u> : Comparaison entre les procédées d'oxydation avancée.....	27
<u>Tableau II-1</u> : Produits chimiques utilisés.....	31
<u>Tableau II-2</u> : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	32
<u>Tableau II-3</u> : Propriétés cristallines du bleu de méthylène.....	33
<u>Tableau III-1</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction du pH.....	48
<u>Tableau III.2</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction du $[Fe^{2+}]$ .....	49
<u>Tableau III.3</u> : Rendements de dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction de la puissance P. ....	50
<u>Tableau III.4</u> : Rendements et constantes de vitesse de la dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction du [MB]. ....	51
<u>Tableau III-5</u> : les rendements de la dégradation par US/UV/TiO <sub>2</sub> en fonction du pH.....	55
<u>Tableau III-6</u> les différentes formes de TiO <sub>2</sub> en fonction du pH du milieu réactionnel.....	56
<u>Tableau III-7</u> : Rendement et constantes de vitesse de la dégradation du MB par US/UV <sub>254</sub> /TiO <sub>2</sub> en fonction de [TiO <sub>2</sub> -P25].....	57
<u>Tableau III.8</u> : les constantes de vitesse de la dégradation du MB en fonction de la concentration initiale.....	60
<u>Tableau III-9</u> : Les paramètres du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour la sono-photodégradation de MB en présence de TiO <sub>2</sub> -P25.....	62

<u>Tableau III.10</u> : Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface de $\text{TiO}_2$ -P25 en fonction de la concentration initiale du BM.....	64
<u>Tableau III-11</u> : Les rendement et constantes de vitesse pour chaque procédé.....	65
<u>Tableau III-12</u> : Les rendements de dégradation du MB par les persulfates $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en fonction de pH. ....	66
<u>Tableau III-13</u> : : Rendements de dégradation du MB par les persulfates en fonction de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ .....	67
<u>Tableau III-14</u> : Rendements de dégradation du MB par les persulfates en fonction de $[\text{MB}]$ .....	68
<u>Tableau III-15</u> : Rendements de dégradation du MB par les persulfates en fonction de T .....	70
<u>Tableau III-16</u> : Rendements de dégradation du MB par les bisulfites en fonction de pH. ....	74
<u>Tableau III-17</u> : Rendements de dégradation du MB par les bisulfites en fonction de $[\text{HSO}_3^-]$ .....	75
<u>Tableau III- 18</u> : Rendements de dégradation du MB par les bisulfites en fonction de $[\text{MB}]$ .....	76
<u>Tableau IV-1</u> : matrice d'expérience du plan CCC .....	83
<u>Tableau IV-2</u> : matrice d'expérience du plan CCI .....	85
<u>Tableau IV-3</u> : points expérimentaux d'un plan CCF pour $k = 2$ facteurs .....	86
<u>Tableau IV-4</u> : Quelques applications de plan composite centré utilisées en chimie	87
<u>Tableau IV-5</u> : Niveaux des facteurs utilisés dans le plan composite face centrée..	89
<u>Tableau IV-6</u> : plan factoriel complet du plan composite face centrée pour le procédé Fenton .....	90

<u>Tableau IV- 7</u> : Coefficients de régression pour les réponses Y .....	91
<u>Tableau IV-8</u> : Analyse de la variance ANOVA .....	96
<u>Tableau IV-9</u> : les valeurs de rendements expérimentaux et prévues .....	97
<u>Tableau IV-10</u> : les sous produits intermédiaires formés au cours de la dégradation du MB par le procédé Fenton .....	102

## Liste des Figures

<u>Figure I-1</u> : Comparaison entre les radicaux HO• et SO <sub>4</sub> •-.....	14
<u>Figure I-2</u> : Principe de la photocatalyse. ....	15
<u>Figure I-3</u> : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO <sub>2</sub> .....	18
<u>Figure I-4</u> : Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau.....	20
<u>Figure I-5</u> : Principe des ultrasons.....	21
<u>Figure I-6</u> : Mécanisme proposé de dégradation du MB par persulfate activée thermiquement en solution aqueux .....	26
<u>Figure II-1</u> : Dispositif de procédé d'oxydation avancée.....	34
<u>Figure II-2</u> : Montage ultrasons .....	34
<u>Figure II-3</u> : Spectre du bleu de méthylène dans le visible.....	35
<u>Figure II-4</u> : Courbe d'étalonnage de MB.....	36
<u>Figure II-5</u> : Courbe d'étalonnage de nitrites .....	37
<u>Figure II-6</u> : Courbe d'étalonnage de nitrates.....	37
<u>Figure III-1</u> : prédominance des espèces de Fe(II) en solution aqueuse.....	47
<u>Figure III-2</u> : Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton .....	48
<u>Figure III-3</u> : Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton. ....	49
<u>Figure III-4</u> : Effet de la puissance des ondes ultrasonores sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton.....	50
<u>Figure III-5</u> : (a) Effet de la concentration en MB sur le rendement, (b) la vitesse de	51

sa dégradation par le modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre et (c) par le modèle pseudo 2<sup>ed</sup> ordre

<u>Figure III-6</u> : Comparaison entre les procédés US seul et US/Fenton.....	53
<u>Figure III-7</u> : Evolution des ions nitrates et nitrites lors de la dégradation par US seul (a), US/Fenton (b).....	54
<u>Figure III-8</u> : Effet de pH sur la dégradation de bleu de méthylène par le procédé US/UV <sub>254</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	55
<u>Figure III-9</u> : Effet de la concentration en TiO <sub>2</sub> sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/UV <sub>254</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	57
<u>Figure III-10</u> : Evolution des nitrates et nitrites lors de la dégradation du MB par US/UV/TiO <sub>2</sub> .....	58
<u>Figure III-11</u> : Dosage (a) et Cinétique d'évolution (b) du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> lors de la dégradation du MB par le procédé US/UV <sub>245</sub> /TiO <sub>2</sub> -P25.....	59
<u>Figure III-12</u> : Effet de la concentration initial la dégradation du MB par le procédé US/UV <sub>245</sub> /TiO <sub>2</sub> -P25.....	60
<u>Figure III-13</u> :représentation linéaire du modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood	62
<u>Figure III-14</u> :représentation de l'isotherme de Langmuir .....	63
<u>Figure III-15</u> : Dégradation du MB par US/UV <sub>254</sub> /TiO <sub>2</sub> -P25 contre la dégradation par US/UV <sub>254</sub> . (a) taux de dégradation, (b) évolution de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	64
<u>Figure III-16</u> : Effet de pH sur la dégradation du MB par les persulfates S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ... ..	66
<u>Figure III-17</u> : Effet de [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] dur la dégradation du MB par les persulfates.....	67
<u>Figure III-18</u> : (a). Effet de [MB] <sub>0</sub> sur la dégradation du MB par les persulfates. (b). cinétique du pseudo 1 <sup>er</sup> ordre. ....	68
<u>Figure III-19</u> : Effet de la température sur la dégradation du MB par les persulfates..	69
<u>Figure III-20</u> : Graphe d'Arrhenius pour la dégradation du MB par persulfate activé thermiquement.....	71

<u>Figure III-21</u> : Répartition des espèces de 1 mM S(IV) dans des solutions aqueuses à un pH compris entre 1 et 12.....	72
<u>Figure III-22</u> : Prédominance des espèces chimiques de S(IV) dans des solutions aqueuses à un pH égal à 6.. .....	73
<u>Figure III-23</u> : Effet de pH sur la dégradation du MB par les bisulfites .....	73
<u>Figure III-24</u> : Effet de $[\text{HSO}_3^-]$ sur la dégradation du MB par les bisulfites .....	74
<u>Figure III-25</u> : : Effet de [MB] sur la dégradation du MB par les bisulfites (a), cinétique de dégradation (b).....	75
<u>Figure IV-1</u> : Evolution des méthodes de plan d'expériences .....	78
<u>Figure IV-2</u> : Evolution des techniques de surfaces de réponse .....	80
<u>Figure IV-3</u> : points expérimentaux d'un plan CCC pour k = 2 facteurs .....	82
<u>Figure IV- 4</u> : points expérimentaux d'un plan CCI pour k = 2 facteurs.....	84
<u>Figure IV-5</u> : points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs .....	86
<u>Figure IV-6</u> : Diagramme de pareto .....	92
<u>Figure IV-7</u> : L'effet particulières des facteurs.....	93
<u>Figure IV-8</u> : L'effet d'interaction entre les facteurs.....	94
<u>Figure IV-9</u> : La courbe de probabilité normale des effets normalisés.....	95
<u>Figure IV-10</u> : Comparaisons des rendements expérimentaux (observés) par rapport aux rendements prévus .....	97
<u>Figure IV-11</u> : Le tracé de probabilité normal des résidus normalisé.....	98
<u>Figure IV-12</u> : Les valeurs résiduelles vs les valeurs prévues.....	99
<u>Figure IV-13</u> Les valeurs résiduelles vs le nombre des essais expérimentaux.....	99
<u>Figure IV-14</u> : surface de réponse 3D correspondant au% d'élimination de MB par le procédé Fenton: (a) Interaction pH et R, (b) Interaction concentration pH et Fe (II), (c) Interaction concentration R et Fe (II).....	100
<u>Figure IV-15</u> : Dégradation du MB par procédé Fenton aux conditions optimales....	102

Figure IV-16 : Mécanisme proposé de dégradation du MB par Fenton.....103

## Liste des abréviations

**MB** : bleu de méthylène  
**UV<sub>solaire</sub>** : Ultraviolet naturel solaire.  
**UV** : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.  
**UV<sub>254</sub>** : Ultraviolet à la longueur d'onde de 254 nm  
**UV-Vis** : Ultraviolet- Visible.  
**US**: Ultrasons.  
**A** : Absorbance.  
**A<sub>0</sub>** : Absorbance à l'instant  $t = 0$ .  
**C** : Concentration du MB à l'instant  $t$ .  
**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du bleu de méthylène.  
**I<sub>0</sub>** : Intensité de la lumière monochromatique incidente.  
**l** : Longueur du chemin optique.  
 **$\epsilon$** : Coefficient d'extinction molaire.  
 **$\lambda$**  : Longueur d'onde de la radiation (nm).  
 **$h^+$**  : Trou positif.  
**min** : Minute.  
**pH<sub>i</sub>** : Potentiel d'hydrogène initial.  
**k** : Constante de vitesse d'oxydation.  
**k<sub>app</sub>**: Constante de vitesse apparente.  
**K** : Kelvin.  
**R** : Rapport  $[H_2O_2]/[MB]$ .  
**R•** : Radical organique.  
**r**: Coefficient de corrélation.  
**S** : Substrat organique à dégrader.  
**s** : Seconde.  
**T** : Température.  
**t** : Temps de dégradation exprimé en min.  
**V** : Volume de la solution.  
 **$v$**  : Vitesse initiale de la dégradation.  
**P** : Puissance des ultrasons  
 **$\nu$**  : Fréquence des ultrasons.  
**PZC** : Point zéro charge  
**PS** : Persulfate  
**BS** : Bisulfite  
**RS** : Radical sulfate  
**E<sub>A</sub>** : Energie d'activation  
**S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>/T** : persulfate activé thermiquement  
**K<sub>LH</sub>** : constant de Lamgmuir-Hinshelwood  
**k<sub>L</sub>** : constant de Lamgmuir

# Introduction Générale

---

## **Introduction**

L'industrie textile consomme beaucoup d'eau et de produits chimiques dans le processus de finition et de teinture. Les colorants utilisés aujourd'hui sont d'origine synthétique, certains d'entre eux ont des structures aromatiques complexes, à cause de leur stabilité à la lumière du soleil, aux oxydants et micro-organismes, L'élimination des colorants des eaux usées industrielles est la principale préoccupation de l'industrie textile pour les raisons suivantes: 1) Les réglementations gouvernementales sont de plus en plus strictes, 2) les colorants des eaux usées textiles ne peuvent pas être facilement éliminés par les procédés de traitement conventionnels, et 3) certains colorants peuvent avoir des effets cancérigènes et / ou tératogène. Les eaux usées des colorants sont généralement constituées d'un certain nombre de contaminants, notamment des acides, des bases, des matières en suspension, des composés toxiques et la couleur des colorants. Par rapport aux autres polluants, la couleur est le paramètre le plus visible par le public, même à très faible concentration, et doit être éliminée ou décolorée des eaux usées avant leurs rejets dans les eaux de surface.

Des études préalables ont montré que les procédés de traitement classiques tels que le filtre à ruissellement, les boues activées, la coagulation chimique et les procédés d'adsorption sur charbon peuvent éliminer certaines catégories de colorants. Une technologie de contrôle abordable et facile à utiliser sans formation de boues est nécessaire pour se conformer à la législation en vigueur. A cet effet, les procédés d'oxydation avancée tels que le Procédé Fenton, le procédé photo-Fenton, la photolyse directe, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, photocatalyse hétérogène (UV/semi-conducteur), sonolyse (US), US/UV et US/Fenton, les procédés électrochimiques, elles permettent d'éliminer des espèces chimiques organiques récalcitrantes. Elles présentent des avantages que les procédés de traitement conventionnels pour les raisons suivantes :

1. elles ne laissent aucune boue chimique dans l'effluent traité ;
2. elles permettent d'éliminer les colorants et de réduire les polluants organiques en une seule étape ;
3. elles nécessitent moins d'espace et s'installent facilement sur place ;
4. elles sont faciles à manipuler.

La plupart des procédés d'oxydation avancée (POA) sont principalement basées sur la génération des espèces réactives de l'oxygène (par exemple les radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup> et les radicaux sulfates SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>).

L'objectif de notre travail est de faire une étude paramétrique, afin d'optimiser les conditions de la dégradation du bleu de méthylène (MB) à partir d'une solution aqueuse par les procédés d'oxydation avancée suivants: Fenton, US/Fenton, sono-photocatalyse hétérogène, persulfate et bisulfite, et à la fin une modélisation du procédé Fenton a été réalisée.

La thèse comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre de cette thèse présente une brève introduction sur le contexte des recherches pertinentes. Dans cette partie, l'occurrence, les sources, et les risques environnementaux des produits textiles sont présentés. Les colorants ont été introduits en premier étant donné que de nombreux polluants organiques ont été détectés dans les eaux usées, les technologies POA sont considérées comme un complément pour l'élimination de ces polluants des systèmes aquatiques. Les POA basés sur le radical hydroxyle ainsi que le radical sulfate ont également été mentionnés dans cette partie, le SR-AOPs attire plus d'attention scientifique en raison de sa sélectivité et de son adaptabilité à différentes conditions. Les différentes méthodes d'activation pour générer des radicaux de sulfate, les différentes POA et la comparaison entre eux sont tous présents dans ce chapitre.
- Le chapitre 2 est consacré à la description de l'ensemble des expériences menées pour l'étude des différents paramètres qui influent sur la dégradation du MB par les POA. il illustre les matériaux et les méthodologies expérimentales. Dans ce chapitre les produits chimiques utilisés dans cette thèse, le dispositif expérimental, les procédures analytiques et les méthodes de calcul et modélisation sont tous décrits en détail.
- Le chapitre 3 est consacré aux résultats et discussions sur l'élimination du bleu de méthylène par les procédés d'oxydation avancée cités ci-dessus. La détermination des facteurs influençant l'efficacité de dégradation par ces procédés, en citant, le pH, la concentration initiale du polluant, ainsi que de l'oxydant, la température et la quantité du catalyseur dans les procédés catalytiques a été étudiée dans ce chapitre.

- Le chapitre 4 résume tous les résultats obtenus après une étude mathématique dans le but d'optimiser les conditions opératoires de la dégradation du MB par le procédé Fenton, en utilisant la méthode statistique de surface de réponse.
- Enfin, la thèse est terminée par une conclusion générale.

# Chapitre I

## Partie bibliographique

---

## **I.1- Les colorants**

### **I.1.1-Introduction**

Par définition, un colorant est une substance fortement colorée qui peut interagir avec le milieu dans lequel le colorant est introduit, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Depuis la préhistoire, les colorants occupent une grande partie de notre vie où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17<sup>ème</sup> siècle, le développement des colorants synthétiques organiques a été reconnu, pour le textile jusqu'aujourd'hui, en citant quelques colorants et leurs date de création : mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc. [1].

Les colorants ont généralement une très grande capacité à être fixés par teinture ou impression sur la plupart des textiles [2], C'est le plus souvent un composé organique.

Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachées généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être améliorée ou modifiée par des groupes appelés auxochromes [3].

**Tableau I-1:** Groupes chromophores et auxochromes principaux

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo -N=N-	Amine tertiaire -NR <sub>2</sub>
Azométhine -CH=N-	Amine secondaire -NHR
Azoxy -N=N=O	Amine primaire -NH <sub>2</sub>
Nitro -NO <sub>2</sub>	Hydroxyl -OH
Nitroso -N=O	Métoxy -OCH <sub>3</sub>
Carbonyl CO	Iode -I
Thio CS	Brome -Br
Ethényl C=C	Chlore -Cl

Il existe des colorants naturels et d'autres synthétiques. Ces colorants sont utilisés dans différents domaines industriels par exemples : l'industrie agroalimentaire, industrie textile, industrie de peinture, etc...

Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et de pigments comportant 700.000 tonnes de colorants sont produits dans le monde entier, et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déversés dans les rejets et les fleuves [4].

Ces décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques et sont dangereux pour certains organismes, dû à leurs effets toxiques et/ou cancérigènes, et réduisent la pénétration de la lumière due à leur couleur. Ainsi, le traitement de ces effluents colorés est impératif pour la protection de l'environnement.

### **I.1.2-Classification des colorants :**

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application.

### **I.1.2.1-Classification chimique :**

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore: colorants Azoïques, Anthraquinoniques , Indigoïdes, Xanthènes, Phtalocyanines, Nitrés et nitrosés, Triphénylméthanes et Thiazines.

### **I.1.2.2- Classification selon le domaine d'application :**

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas, il est basé sur le groupe auxochrome. Nous pouvons citer, les Colorants à mordant, les Colorants acides ou anioniques, les Colorants basiques ou cationiques, les Colorants métallifères, les Colorants directs, les Colorants au soufre, les Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés, les Colorants réactifs, les Colorants azoïques insolubles, les Colorants dispersés, et les Pigments

- Colorants basiques ou cationiques

Nous nous intéressons à ce type de colorants qui sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques.

### **I.1.3-Impact des colorants sur l'environnement et la santé:**

L'utilisation des colorants peut entrainer des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

*-Sur l'environnement:* la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [2].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est

extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de dépollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

-Les impacts sur la santé: sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent [2]:

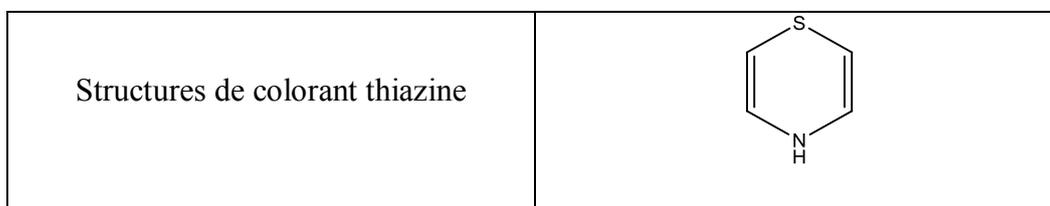
- Etre mutagènes.
- Etre Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

#### **I.1.4-Colorant thiazine**

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique [5]. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [6]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie [7], et employés comme tranquillisants, antihistaminiques [8], et comme des insecticides, dans le traitement du cancer, des photo-sensibilisateurs, et agents antimicrobiens [9].

Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène [10].

Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 [11].



##### **I.1.4.1-Colorant étudié**

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB). C'est un dérivé de phénothiazine [12], et est un colorant cationique [13], il existe comme une poudre vert foncée, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté,

trihydraté et pentahydraté [14]. Le plus courant c'est le trihydraté [15]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [16]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [11].

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ , violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ , rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S$ ,  $2(HCl)$ , la base libre du bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SOH$  [11]. Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citons quelques usages de ce composé:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique [17], un antirhumatismal [15];
- coloration du coton, bois, soie et papier [18,19];
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [20];
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [12];
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [21];
- ...etc.

#### **I.1.4.2-Effet du bleu de méthylène sur la santé :**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [22], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [21].

L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [18,23,24] ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [18] et augmentation de la fréquence cardiaque [19] ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [24], nausée, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [18,19, 25].

### **I.1.6-Procédés de traitement des effluents textiles**

Selon la réglementation algérienne 06–141 [26], les effluents textiles avant d’être rejetés dans le milieu hydrique, ils doivent être traités. Pour cela plusieurs procédés de traitement peuvent être utilisés, on cite:

- **Procédé physiques:** coagulation, floculation, filtration, osmose inverse, adsorption...
- **Procédé chimiques:** oxydation classique ; oxydation avancées, oxydation par voie électrochimique [27]...
- **Procédé biologiques:** traitement sur un lit fluidisé [28], boue activée [29]...

Citons les procédés les plus couramment utilisées dans le domaine de traitement des colorants:

- **Méthodes physiques**

- Coagulation et floculation: le but de ces procédés est de se débarrasser des matières en suspension (MES) et les particules colloïdales. Il implique le plus souvent la dispersion d’un ou de plusieurs produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micros-flocs, grâce à l’ajout d’un adjuvant de floculation, forme des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l’élimination des flocs formés [27].
- Adsorption: L’adsorption est un procédé d’élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux [30]. le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Les adsorbants les plus généralement utilisés sont le charbon actif, cendres volantes, oxydes de métal, zéolites, chitosane, biomasse, et goethites [31-41] et récemment des nano-matériaux sont utilisés tels que: des nanotubes de carbone pour le déplacement des métaux lourds et des polluants organiques [31].

- **Méthodes chimiques**

- Procédés d’oxydation classique: les procédés d’oxydation classique ont pour but de modifier l’état des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation pour les rendre moins toxiques, en utilisant des oxydants plus puissants tel que

l'ozone [42,43]. Ces procédés sont certes, efficaces, mais ils présentent également des inconvénients [27]:

- les molécules se décomposent partiellement ;
- Les composés finaux peuvent être plus toxiques que le polluant parent.
- Les procédés d'oxydation avancée que nous allons détailler dans le paragraphe suivant (§§ I-2).

• **Méthodes biologiques**

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes selon deux types de traitement:

- Traitement aérobie: en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement DBO, DCO et les produits organiques suspendus, produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc.... [31].
- Traitement anaérobie: À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau [44], de l'azote, du soufre [31].

**I.2-Les procédés d'oxydation avancée**

**I.2.1- Introduction :**

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces trente dernières années. Ils visent la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique CO<sub>2</sub>, eau H<sub>2</sub>O et composés inorganiques.

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est: générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [45], ils sont caractérisées par la production des radicaux HO• [46]. Ces procédés offrent de nombreux avantages:

- simple à réaliser;
- élimination rapide des polluants;
- production in-situ des radicaux réactifs;
- ne produisent pas de déchets secondaires;
- efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables [27].

Chaque procédé a des avantages, et des inconvénients. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont:

- la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés [45];
- ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes;
- ce sont des procédés émergents [27].

### I.2.2-Le radical hydroxyle

#### I.2.2.1-Réactivité des radicaux HO•

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique, radiolytique et techniques de décharge [47,48], par le clivage de la liaison selon l'équation 1:



Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ou en milieu hétérogène (activation d'un semi conducteur), le radical hydroxyle (HO•) est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est élevé E° [HO•/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2,7 V (Tableau I-5). C'est pourquoi l'oxydation par HO• a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancée.

**Tableau I-2:** Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau. (pH = 0, T = 25°C).

Oxydant	Potentiel d'oxydation E° (V/ENH)
Fluore F <sub>2</sub>	3,03
Hydroxyle HO•	2,7
sulfate SO <sub>4</sub> •-	2,6
O•	2,42
Ozone O <sub>3</sub>	2,07
Persulfate S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> •-	2,01
Peroxomonosulfate HSO <sub>5</sub> •-	1,82
Peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
HO <sub>2</sub> •	1,7
Permanganate MnO <sub>4</sub> •-	1,67
ClO <sub>2</sub> •-	1,5
Dichlore Cl <sub>2</sub>	1,36
Oxygène O <sub>2</sub>	1,23

Il présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non-sélectivité.

### **I.2.2.2-Mécanisme d'action des radicaux hydroxyles**

Les réactions du radical HO• avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés:

- *par arrachement d'un atome d'hydrogène* des liaisons C-H, N-H ou O-H:



- *par addition électrophile* sur des liaisons  $\pi$ :



- *par transfert d'électron*, cas dans lequel HO• est l'accepteur d'électron :



Dans le cas des anions organiques comme les carboxylates, cette réaction conduit à la formation du radical RCOO• qui subit une décarboxylation (Eq. 6).



### **I.2.3. Le radical sulfate**

#### **I.2.3.1. Réactivité du radical SO<sub>4</sub>•**

Le radical SO<sub>4</sub>• est un oxydant électronique à fort potentiel redox et à forte sélectivité [49], qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques ; son potentiel d'oxydo-réduction élevé le positionne parmi les espèces les plus oxydantes, avec un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle HO•. Standbury a déterminé le potentiel d'oxydo-réduction du couple SO<sub>4</sub>• / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 2,43 V à partir de la décomposition du persulfate [50]. Huie *et al.* ont déterminé ce potentiel à 2,41 V (I=0) et 2,43 V (I=0,1 M) [51]. Liang *et al.* cite une valeur voisine de 2,6 V [52].

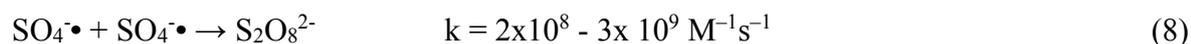
Les produits chimiques courants qui peuvent être activés pour former un radical sulfate sont les persulfates, y compris le peroxymonosulfate (SO<sub>5</sub><sup>2-</sup>, PMS) et le peroxydisulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>,

PDS, souvent appelé "persulfate"). Les deux oxydants ne sont pas très réactifs lorsqu'ils ne sont pas activés. L'objectif principal de l'activation du PDS et du PMS est de briser la liaison (hydro)peroxyde (O-O) par clivage homolytique ou hétérolytique. Plus de détails sur l'activation du persulfate seront mis en évidence dans le paragraphe (§§ I.2.4.4.a).

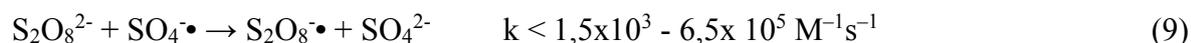
### **I.2.3.2. Stabilité du radical sulfate en solution aqueuse**

Le radical sulfate a une demi-vie plus longue ( $\sim 10^{-6}$  s) que le radical hydroxyle ( $\sim 10^{-9}$  s), qui permet au radical sulfate de diffuser plus facilement en contact avec des polluants cibles dans la matrice [49]. Le mécanisme de décomposition du persulfate en l'absence de soluté n'a été que relativement peu étudié et celui-ci n'est pas entièrement élucidé. La décroissance de la concentration en radicaux sulfates est attribuée aux réactions suivantes [53].

Réaction bimoléculaire:



Réaction avec le persulfate:



### **I.2.3.3. Mécanisme du radical sulfate**

Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène
- Addition sur double liaison
- Transfert d'électron

## **I.2.4- Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates**

### **I.2.4.1- Sélectivité**

Tout comme le radical HO•, le radical SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> est une substance hautement réactive avec une courte durée de vie, donc il peut oxyder de nombreux composés organiques. Cependant, le radical hydroxyle est un oxydant non spécifique, qui peut réagir avec la plupart des composés organiques et des polluants chlorés, tandis que le radical SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> a une sélectivité plus élevée, qui est plus sensible à la nature des substituants [54]. Le radical sulfate est une espèce électrophile; le groupement fonctionnel du cycle aromatique affectera sa réactivité. Si des

groupements électro-attracteurs ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ) sont présents, ils appauvriront la densité d'électrons, la vitesse de réaction du radical sulfate diminuera, alors qu'en présence des donneurs d'électrons ( $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{NH}_2$ ) la réactivité des radicaux sulfates augmente [54,55].

#### I.2.4.2- Réactivité avec les composés aromatiques

Le radical sulfate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  préfère arracher un électron aux molécules organiques pour former des radicaux cations, alors que le radical  $\text{HO}^{\bullet}$  préfère l'abstraction d'hydrogène ou l'addition sur une double liaison [56].

La figure I.1 illustre le mode d'action de chacun des radicaux  $\text{HO}^{\bullet}$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$

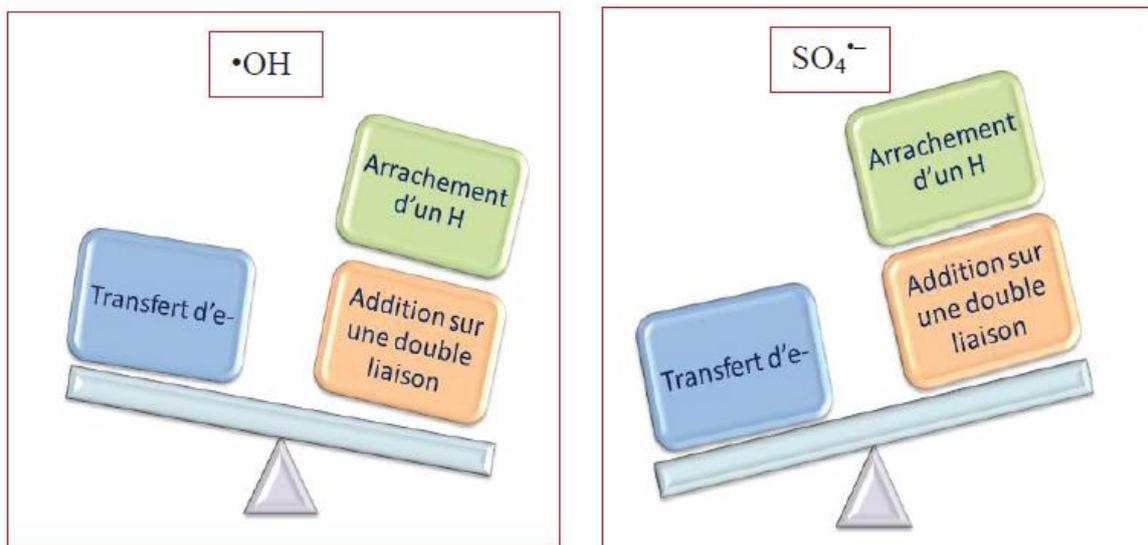


Fig.I.1 : comparaison entre le mode d'action des radicaux  $\text{HO}^{\bullet}$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$

#### I.2.5-Les différents procédés d'oxydation avancée

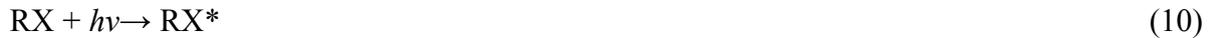
##### I.2.5.1-Photolyse (UV)

###### a- Photolyse

La photolyse de l'eau, employant une énergie élevée associée au rayonnement UV d'une longueur d'onde plus courte que 190 nm, produit les espèces d'oxydation puissantes et les espèces réduites qui peuvent dégrader le contaminant dans l'eau. La photolyse sous vide de l'eau pure sans dioxygène et la décoloration de bleu de méthylène ont été étudiées [57,58].

La lampe UV à vapeur de mercure à basse pression avec l'émission maximale de 254 nm, qui est typiquement employée pour produire le rayonnement UV, ne peut pas être utilisée comme procédé efficace jusqu'à la minéralisation des polluants, bien qu'elle soit tout à fait efficace

pour la désinfection de l'eau. Les réactions qui ont lieu au cours de ce procédé sont les suivantes:

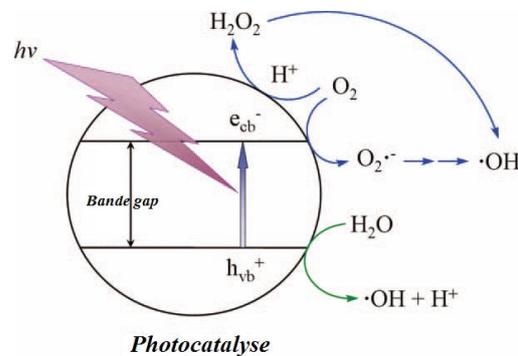


*b- Photocatalyse hétérogène*

Jusqu'aujourd'hui, la synthèse et l'application de divers photocatalyseurs [59,60], les mécanismes et la cinétique de dégradation des contaminants [61], les effets des paramètres opératoires [62], la formation photocatalytique de la liaison carbone-carbone [63], la photochimie sur des nanoparticules en métal [64], désinfection photocatalytique solaire de l'eau [65] ont été systématiquement étudiés et passés en revue.

Dans le processus photocatalytique, plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, CdS, ZnS, etc. [66]. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est le catalyseur semi-conducteur le plus largement utilisé, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire à la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants.

L'activation photocatalytique du semi-conducteur sous irradiation ultra-violette est illustrée sur la figure I-2.



**Fig.I-2** : Principe de la photocatalyse.

Selon l'Eq.(15), quand l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) est égale ou dépasse l'énergie du semi-conducteur (*par exemple* = 3.2 eV dans le cas de TiO<sub>2</sub> anatase), les électrons ( $e^-_{cb}$ ) passent de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière des trous ( $h^+_{vb}$ ).

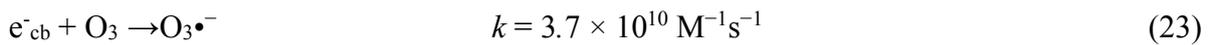
Les trous photogénérés qui échappent de la recombinaison directe (Eq. 16) atteint la surface de TiO<sub>2</sub> et réagissent avec la surface des groupes hydroxyles adsorbés ou de l'eau pour former les radicaux adsorbés HO•<sub>ads</sub>. Les radicaux HO• qui sont produits à la surface du semi-conducteur quittent la surface vers la solution pour former HO• libre comme montré dans l'Eq.(18).

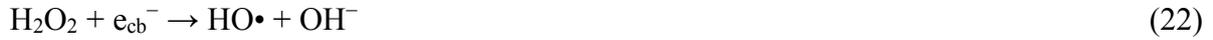
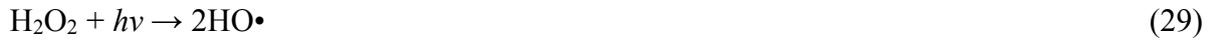
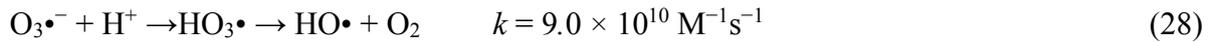
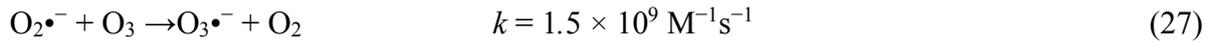


Dans les systèmes aérés, les espèces oxydantes telles que l'oxygène O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> et le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se produisent dans le site de réduction, et des réactions radicalaires ont lieu:



L'augmentation de l'efficacité de ce procédé par l'addition de l'ozone a été étudiée et donnée dans les équations (23-28). Avec l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la dégradation des polluants est renforcée par la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui augmente la production de HO• (Eq. 29 et 22).





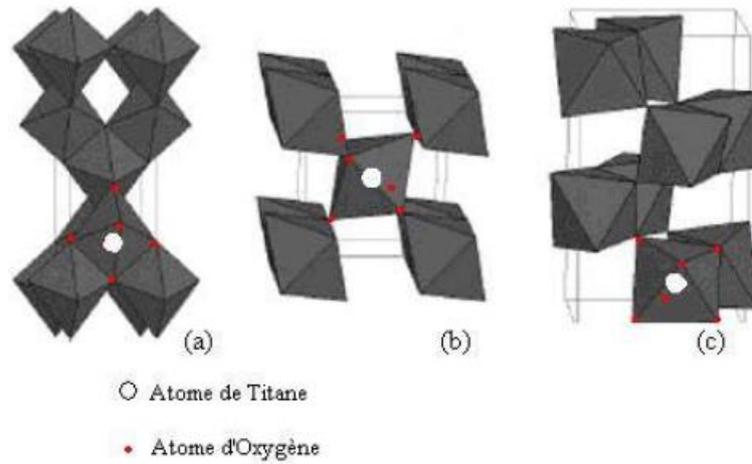
Récemment, les études se sont de plus en plus concentrées sur le perfectionnement de l'efficacité des photocatalyseurs, tels que doper : des métaux, ions en métal, oxydes de semi-conducteurs, et atomes de non-métal (N, S, I, C), dans  $\text{TiO}_2$  pour prolonger le spectre d'absorption à la lumière visible, ralentir la vitesse de recombinaison des paires d'électron/trou, et augmenter l'efficacité de transfert de charge [67]. Par conséquent, l'efficacité photocatalytique sous l'illumination visible/solaire peut être fortement améliorée, et l'énergie électrique et les frais d'exploitation peuvent être sensiblement réduits.

#### *b.1 –Photocatalyseur $\text{TiO}_2$*

Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photo-actif qui a donné les meilleurs résultats lors de la photodégradation de polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. C'est une poudre blanche lumineuse, obtenue à partir de minerais de titane. Le dioxyde de titane est un composé très stable et pratiquement insoluble, car très inerte chimiquement, sauf dans l'acide sulfurique concentré ou l'acide fluorhydrique chauds [68].

C'est un produit utilisé dans différents domaines, notamment dans les peintures, les plastiques et l'industrie du papier comme pigment blanc. Il rentre également dans la fabrication des produits pharmaceutiques tels que les dentifrices, excipient pour comprimés et gélules ou encore dans l'agroalimentaire comme colorant.

$\text{TiO}_2$  existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile (figure I.3). La phase anatase est métastable, tandis que la phase rutile est thermodynamiquement stable.



**Fig. I.3:** Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO<sub>2</sub>: anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

TiO<sub>2</sub> absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 387 et 413 nm respectivement pour les formes anatase et rutile. Le TiO<sub>2</sub>-P25 Degussa est l'oxyde de titane le plus utilisé dans la plupart des applications de réactions de dégradation photocatalytique. C'est un mélange de 80% et 20% respectivement d'anatase et de rutile.

### *b.2 -Cinétique dans le procédé de photocatalyse hétérogène*

Parmi les modèles utilisés pour rationaliser le procédé de la photocatalyse, le modèle de Langmuir- Hinshelwood (L-H) est le plus classique et celui le plus souvent rencontré dans les travaux publiés. Ce modèle considère que la réaction a lieu sur un nombre limité de sites à la surface du catalyseur et que seules les molécules adsorbées réagissent (cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes à la surface). La vitesse initiale de réaction ( $r$ ) varie donc proportionnellement avec les taux d'occupation des sites d'adsorption à la surface du semi-conducteur ( $\theta_x = Q_{ads}/Q_{max}$ ) selon l'équation suivante :

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_r * \theta_x = k_r \frac{KC}{1+KC} \quad (30)$$

Avec

$Q_{ads}$  : quantité de réactif adsorbé à l'équilibre ;

$Q_{max}$  : quantité maximale de réactif pouvant s'adsorber à la surface du catalyseur ;

$k_r$  : constante de vitesse de réaction ;

$K$  : constante d'adsorption du réactif ;

$C$  : concentration en réactif à l'équilibre d'adsorption au temps  $t$ .

Aux faibles concentrations en réactif ( $C_0 < 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>) et/ou pour des constantes d'adsorption faibles, l'expression ci-dessus est simplifiée en une équation de cinétique de premier ordre apparent :

$$\ln \frac{dC}{dt} = k't \quad \text{avec} \quad k' = k_r * K \quad (31)$$

Ainsi, le tracé de  $\ln (C_0/C)$  en fonction du temps est une droite qui permet de déterminer la constante de vitesse apparente.

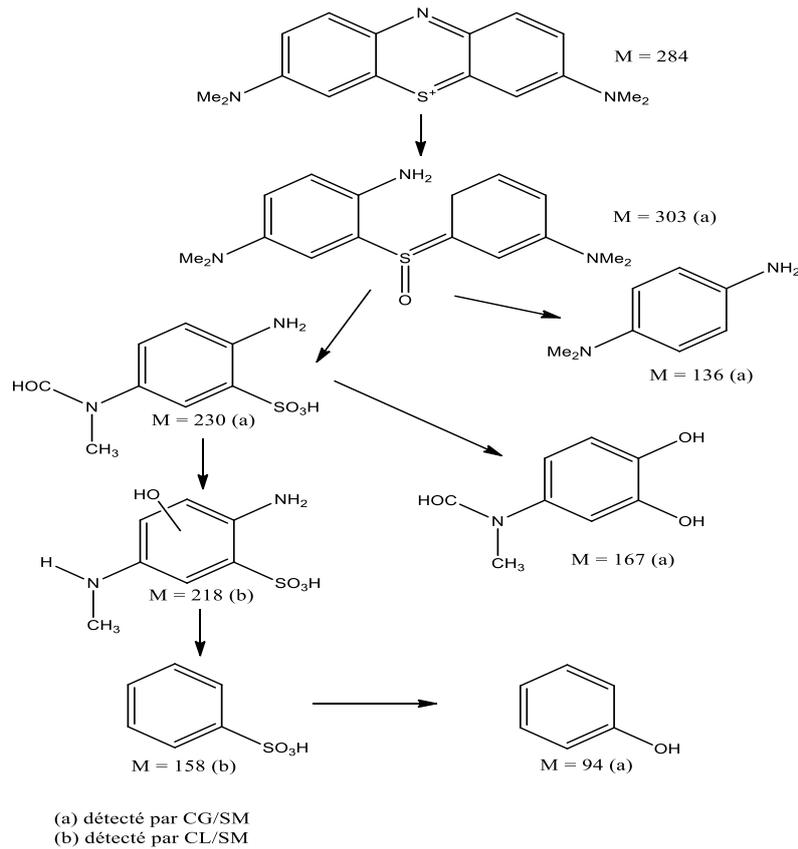
Ce modèle prend donc en compte les phénomènes d'adsorption, même faibles, et considère qu'ils jouent un rôle dans la réaction photocatalytique. Toutefois, différents travaux ont montré que l'efficacité de photodégradation n'était pas uniquement liée aux phénomènes d'adsorption [69-71].

### *b.3 - Facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse*

Comme tous les autres procédés, la photocatalyse hétérogène est influencée par un grand nombre de facteurs. Cependant, l'interaction de ces facteurs n'est pas toujours facile à prendre en compte. La recherche des conditions optimales d'élimination des polluants est ainsi relativement complexe car dépendante des différents facteurs cités : pH, concentration en catalyseur, concentration initiale en polluant, flux lumineux, ions en solution, cristallinité du catalyseur ...).

### *b.4 - Photodégradation du bleu de méthylène par TiO<sub>2</sub>*

Le mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> dans l'eau sous l'irradiation UV est donné sur la figure I.4 [72]:



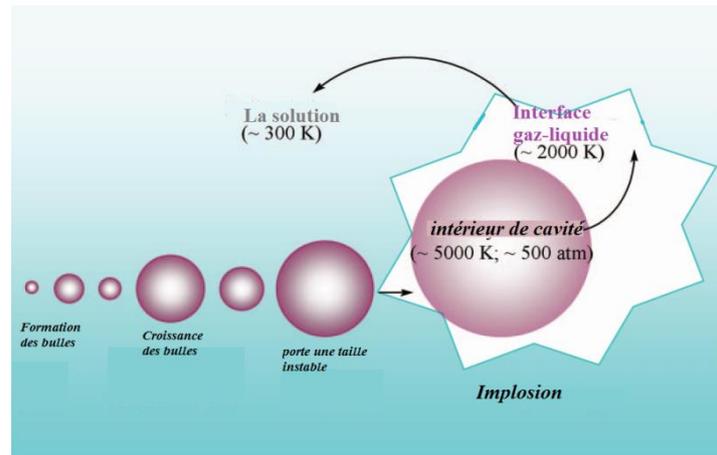
**Fig. I-4:** Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau [72].

### I.2.5.2-Procédé sonochimique

Un grand nombre d'études ont été effectuées sur l'utilisation de procédés sonochimiques pour traiter une variété de contaminants chimiques, la plupart du temps dans des systèmes aqueux.

Les techniques d'oxydation sonochimique comportent l'utilisation des ondes ultrasonores qui ont été observées pour la première fois par les ingénieurs nautiques britanniques en 1894. Ces ondes ayant des fréquences au-dessus de ceux dans la marge d'audition de la personne moyenne (> 16 kHz) pour produire un environnement oxydant. Ensuite, en 1927 **Richards et Loomis** ont réalisé les premières études sur les effets chimiques des ultrasons avec l'oxydation des ions iodures en iode, puis l'utilisation des ultrasons en chimie a été grandissante au niveau de la communauté scientifique à partir des années 1980 avec l'apparition des céramiques piézoélectriques pour les ultrasons de haute fréquence [67].

La sonolyse est principalement basée sur la cavitation acoustique comprenant la formation, croissance, et implosion des bulles dans un liquide, comme illustré sur la figure I.5.



**Fig. I-5:** Principe des ultrasons

Des pressions sont exercées sur le liquide par compression et expansion des ondes ultrasons, respectivement. Quand la pression appliquée au liquide est suffisamment grande, la distance moyenne entre les molécules excéderait la distance moléculaire critique nécessaire pour contenir intact le liquide qui se cassera en dehors pour former des cavités faites en microbulles pleines de vapeur et de gaz. Le gaz et les vapeurs sont comprimés à l'intérieur de la cavité produisant de la chaleur, qui produit finalement un point chaud localisé de courte vie, créant des pressions et des températures locales très élevées.

Le point chaud localisé produit par l'implosion rapide des cavités acoustiques a une durée de vie très courte ( $<10 \mu\text{s}$ ), impliquant l'existence du chauffage et du refroidissement extrêmement élevés approximativement au  $10^{10} \text{ K/s}$  [67]. Dans le modèle structuré du point chaud représenté sur la figure I-6, il y a principalement trois régions pour les réactions chimiques:

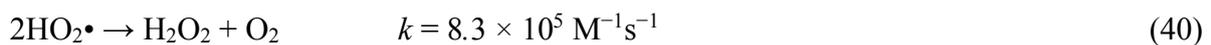
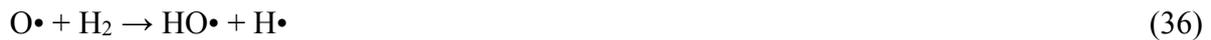
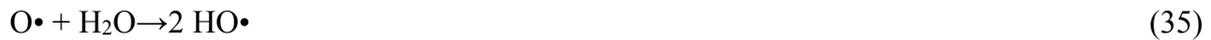
- (a) un noyau gazeux chaud auquel la température et la pression sont extrêmement élevées,
- (b) une région interfaciale avec le gradient radical dans la température et la densité radicale locale, et
- (c) la solution à la température ambiante.

L'énergie ultrasonore influence les réactions chimiques en fournissant la chaleur énorme (pyrolyse) ou en produisant les radicaux réactifs libres, et en augmentant la vitesse de transfert de masse dans un soluté.

A l'intérieur de la bulle de cavitation, les molécules d'eau sont pyrolysées formant des radicaux HO• et H• dans la phase gazeuse de la réaction (Eq.32). Le substrat réagit avec HO• ou subit la pyrolyse. Dans la région interfaciale, une réaction semblable se produit mais dans une phase aqueuse, et la recombinaison des radicaux HO• pour former H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq.33). En solution, un petit nombre de radicaux libres produits dans les cavités ou à l'interface peut se déplacer dans la phase liquide, et les réactions sont réalisées fondamentalement entre le substrat et HO• ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



La sonolyse de l'eau peut être réalisée en présence de tout gaz [67]. À l'air libre, des activités sonochimiques sont améliorées parce que la dissociation thermique de la molécule d'oxygène peut se produire, menant à la génération de radicaux HO• selon les réactions (34-38). L'oxygène peut également agir en tant qu'extracteur d'atome d'hydrogène supprimant la recombinaison de HO• et H•, et un autre agent oxydant HO<sub>2</sub>• est en plus formé selon les réactions (38) et (40). D'ailleurs, un rendement plus grand de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> a lieu comme illustré dans les Eqs.(40) et (41).



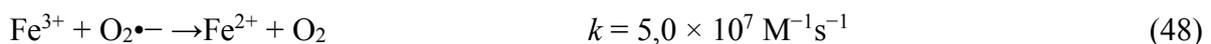
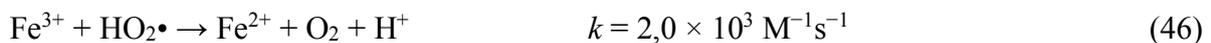
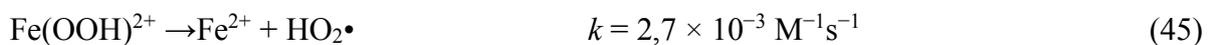
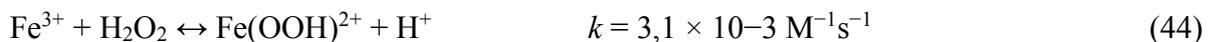
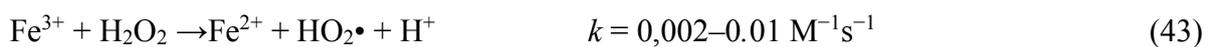
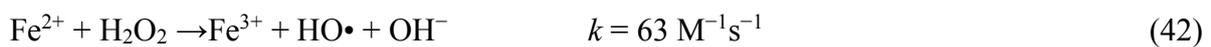
La combinaison des ultrasons avec d'autres procédés peut fournir une dégradation optimale des polluants organiques, par exemple : sonocatalyse, sonophotolyse, et sonophotocatalyse [73].

### I.2.5.3- Procédé Fenton

Diverses revues ont maintenu l'attention sur : le mécanisme complexe de Fenton et des réactions like-Fenton, les facteurs importants influençant l'efficacité de ces procédés dans les applications dans le traitement de l'eau et du sol, le progrès de toutes les technologies électrochimiques basées sur la chimie de la réaction de Fenton, et l'application de l'oxydation par Fenton au traitement des eaux usées industrielles. Fenton et les réactions relatives, vus comme technique potentiellement commodes et économiques, regroupent des réactions de peroxyde (habituellement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou l'oxygène dissous avec des ions de fer pour produire des espèces oxydantes afin de traiter les polluants organiques ou inorganiques.

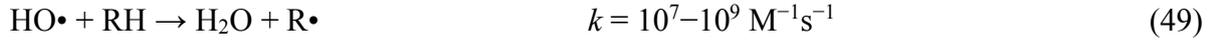
Le mécanisme généralement admis du processus homogène de Fenton, lancé par la génération des radicaux hydroxyles dans un milieu acide, et un certain nombre de réactions cycliques, qui utilisent les ions ferreux ou ferriques comme catalyseurs pour décomposer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eqs. 42 et 43).

La réaction de Fenton (42) est propagée par la régénération de Fe<sup>2+</sup>, qui peut avoir lieu par la réduction de Fe<sup>3+</sup> avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la réaction (43), HO<sub>2</sub>• de la réaction (46), un radical organique R de réaction (47), ou O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> de la réaction (48). La réaction (43) est associée à une transformation en deux étapes dans laquelle les complexes Fe(III)-peroxo formés dans la réaction d'équilibre (44) se décomposent en Fe<sup>2+</sup> et HO<sub>2</sub>• suivant la réaction (45).



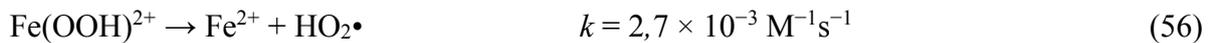
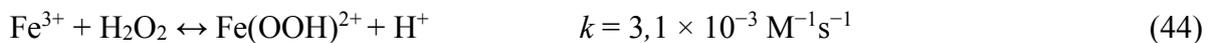
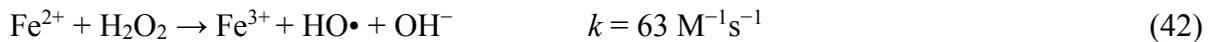
La décomposition des polluants organiques (RH) par HO• est principalement par soustraction de H des liaisons C-H, N-H ou O-H (Eq. 49), et de s'ajouter aux liaisons C=C ou anneaux aromatiques, selon le potentiel d'ionisation des polluants organiques. Les radicaux organiques

intermédiaires produits (R•) peuvent réagir avec Fe<sup>3+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formant R<sup>+</sup> et ROH (Eqs. 47, 50 et 51) qui peuvent être encore oxydés. En présence d'oxygène, les radicaux R• peuvent réagir avec O<sub>2</sub> pour donner HO<sub>2</sub>• (Eq. 52), les radicaux peroxy (ROO•), ou radicaux oxyle (RO•), Eq.(53), dans lequel le polluant peut être finalement dégradé en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, et acides organiques.



*a- Procédé sono - Fenton*

Dans le cas des ultrasons couplés au procédé Fenton, la dégradation des polluants est accélérée. La décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous l'irradiation ultrasonore produit une concentration plus élevée de HO• selon la réaction (55). Sans compter que dans les réactions de Fenton décrites précédemment, le complexe Fe(OOH)<sup>2+</sup> peut être efficacement dissocié en Fe<sup>2+</sup> et HO<sub>2</sub>• sous l'irradiation ultrasonore (Eq.56), qui rend plus disponible Fe<sup>2+</sup> dans la solution provoquant un taux plus élevé de la réaction de Fenton (42).



**I.2.5.4- Oxydation par le radical sulfate :**

*a. persulfate activé*

L'utilisation des persulfates est devenue très importante dans les dernières années pour la dégradation des polluants organiques contaminants l'eau et le sol. Les oxydants conventionnels peuvent accepter des électrons d'ions persulfates pour former des radicaux

sulfates, mais la vitesse de réaction est très lente. Par conséquent, le persulfate doit être activé pour accélérer l'oxydation des polluants cibles par l'oxydant, augmentant ainsi la vitesse de décomposition du persulfate et la vitesse de formation des radicaux sulfate. L'anion persulfate  $S_2O_8^{2-}$  est couramment activée par trois voies : thermique (57) [74], milieu alcalin (58-61) [75], lumière ultraviolette (57) [76-79], ultra-sonication (57) [80-82] et les métaux de transition (62) [83-85], matière organique naturelle (63) et réactions électrochimiques (64) [86] pour former le radical sulfate ( $SO_4^{\bullet-}$ ), qui a un potentiel d'oxydo-réduction très élevé  $E^\circ = 2,6 - 3,2$  V, et qui est plus stable que le radical hydroxyle. Par rapport aux catalyseurs à base de métal, le carbone [87], bore [88], catalyseurs à base de soufre [89] pour l'activation hétérogène du persulfate a attiré plus d'attention en raison de ses propriétés écologiques. Le radical  $HO^{\bullet}$  se forme lors de la réaction des radicaux sulfates  $SO_4^{\bullet-}$  avec l'eau  $H_2O$  ou les ions hydroxyles  $HO^-$  (58, 65)

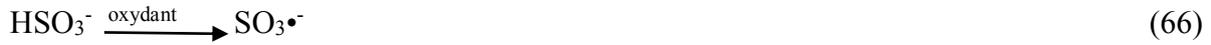


Kolthof et Miller (1951) ainsi que Price et Clifton (1996) rapportent que l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique de la liaison O-O pour la réaction non catalysée est de 120 à 140 kJ/mol [90,91]. Cette énergie d'activation relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à la température ambiante [53].

Le mécanisme de dégradation du bleu de méthylène par le persulfate activé thermiquement est donné par Antoine Ghauch et al. [92] (figure I.6).



La chaîne de réaction est initiée par la formation de  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ , qui peut être généré à partir de l'équation (66), En présence d'oxygène,  $\text{SO}_3^{\bullet-}$  est rapidement converti en  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ , qui agit comme le principal porteur de chaîne, puis subit une nouvelle réaction pour former  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ .



De nos jours, le bisulfite, un agent réducteur typique, a été largement utilisé pour l'assainissement des sites contaminés dans de nombreux cas d'urgence. L'application du bisulfite disponible industriellement comme nouvelle source de radicaux sulfate, au lieu d'utiliser des réactifs persulfates coûteux, semble très prometteuse dans la pratique des technologies d'oxydation avancée [98].

### **I.2.6- Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée**

Afin d'étudier tous les procédés d'oxydation avancée, il est recommandé de faire une comparaison entre eux pour vérifier le procédés le plus efficace.

**Tableau I-3:** Comparaison entre les procédées d'oxydation avancée

<b>Technique</b>	<b>Avantage</b>	<b>Inconvénient</b>
<b>UV seule</b>	-Élimination des colorants; sans production de boue.	-Investissement de base relativement élevé; formation de sous produits.
<b>Procédé Fenton</b>	- Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants organiques.	- Nécessite apport constant en $\text{H}_2\text{O}_2$ - Régénération du catalyseur limitée
<b><math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}</math>,</b>	- Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III)	- Transport, stockage et manipulation de $\text{H}_2\text{O}_2$ - Nécessite ajout de réactif

<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>/UV</b>	- Rendement quantique de la photolyse = 1	chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus.
<b>Sonochimie</b>	-destruction complètement ou conversion des composés organiques. -pas des produits chimiques utilisés.	-faible efficacité de dégradation. -Procédé coûteux. -Pression et température élevées.
<b>Oxydation par les SO<sub>4</sub><sup>•-</sup></b>	-Procédé non couteux -Une forte stabilité des radicaux sulfate -Destruction rapide des produite récalcitrants -Non dangereux pour l'environnement	-Production de sous-produits inconnus. - Nécessite ajout de réactif chimique -Nécessite de température élevée

### **I.3- synthèse**

Cette étude bibliographique montre que les colorants organiques synthétiques sont des composés utilisés dans de nombreux domaines industriels. On les retrouve donc dans les domaines de l'automobile, de la chimie, de la papeterie et surtout du textile qui représentent toutes les nuances et familles chimiques. L'affinité entre les textiles et les colorants dépend de la structure chimique du colorant et du type de fibre utilisé. On constate souvent que dans le processus de teinture, 15% à 20% du colorant seront rejetés avec les eaux usées et cours d'eau sans traitement préalable.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique hétérocyclique persistant, il est utilisé dans plusieurs domaines tels que la médecine comme antiseptique, la chimie comme indicateur d'oxydo-réduction, la biologie comme colorant vital...etc. comme la majorité des colorants synthétiques, le MB a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. Ils ont besoin de traitements spécifiques. Cependant, les méthodes classiques utilisées dans les stations

d'épuration sont moins efficaces et parfois même inadaptées au traitement de ces polluants récalcitrants. La plupart de ces procédés sont trop sélectifs pour le type de colorant à traiter et ne peuvent que remplacer plutôt que supprimer la pollution. Cependant, lorsqu'une méthode semble prometteuse, les coûts d'investissement ou d'exploitation des applications à grande échelle deviendront trop élevés.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit d'abord dégrader les molécules jusqu'à ce qu'elles soient totalement minéralisées afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux, notamment pour éviter la formation de produits cancérogènes. Les procédés décrits dans ce chapitre ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Cependant, les procédés d'oxydation avancés répondent à ces normes en utilisant des oxydants puissants qui peuvent décolorer les solutions en détruisant les chromophores et en réduisant la teneur en matières organiques non biodégradables.

Ce chapitre prouve également que les radicaux hydroxyles peuvent être utilisés efficacement en milieu aqueux pour traiter des composés organiques. Leur fort potentiel oxydant en fait un oxydant puissant pour la plupart des espèces chimiques, avec une réactivité élevée. L'attaque de ces radicaux libres sur les polluants organiques déclenche le mécanisme des radicaux libres conduisant à la minéralisation à travers trois modes d'action: l'addition électrophile, l'abstraction d'atomes d'hydrogène et le transfert d'électrons.

De nombreuses techniques permettent la formation du radical sulfate. Parmi celles-ci, la thermolyse de l'ion persulfate permet d'obtenir ce radical comme seule espèce oxydante du milieu. Le radical sulfate est une espèce oxydante très forte. Ces études ont donc montré que les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ) et sulfates ( $\text{SO}_4\bullet^-$ ) ont des potentiels redox voisins ainsi que des mécanismes d'action similaires.

Les évaluations des coûts globaux disponibles indiquent que les POA sont des technologies économiques et efficaces pour la réduction des polluants.

Une attention principale devrait être consacrée à l'avenir par des chercheurs pour remplir un certain espace spécifique qui existe pour ces techniques dans les secteurs tels que :

- identification des intermédiaires de réaction,
- développement de taux des expressions basées sur les mécanismes de réaction établis,

## **Chapitre I : Partie Bibliographique**

- identification à haute échelle des paramètres et des critères pour la rentabilité et l'efficacité de destruction maximale.

Une comparaison entre les procédés a été effectuée à la fin de ce chapitre.

# Chapitre II

## Partie Expérimentale

---

Dans ce chapitre, nous présenterons les produits chimiques, les dispositifs expérimentaux ainsi que les techniques d'analyses utilisées dans cette recherche.

### **II.1- Produits chimiques**

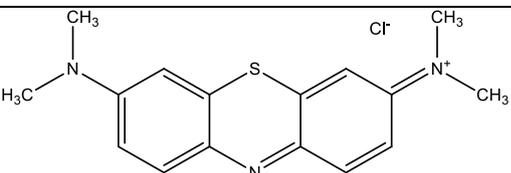
Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont illustrés dans le tableau II-1.

**Tableau II-1:** Produits chimiques utilisés.

Produit	Fournisseur	Qualité
Bleu de méthylène	Fluka	96%
Peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Préparé par Prochima	30%
Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fluka	95-97%
Sulfate ferreux, sept fois hydraté FeSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99%
Persulfate d'ammonium	Aldrich	99%
Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> -P-25	Riedel – de Haën	99,5%
Hydroxyde de Sodium NaOH	Sigma Aldrich	100%
Acétonitrile-grade HPLC	Sigma Aldrich	99,5%
Bisulfite de sodium	Sigma Aldrich	99%

Le tableau II-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

**Tableau II-2** : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriétés		Réf.
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)	-
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium	-
Famille	Colorant basique	-
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS	-
Masse molaire (mg/l)	319,85	Directive 2001/58/CE
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40	Directive 2001/58/CE
Point de fusion (°C)	180	Directive 2001/58/CE
pH	5,9	[99]
pKa	3,8	Directive 2001/58/CE
$\lambda_{\max}$ (nm)	665 ou 662	[17] [99]
Structure		[11]

Une analyse avec les rayons-X du bleu de méthylène pentahydraté a montré qu'il s'agit d'un cristal monoclinique [100], les coordonnées de cette forme cristalline sont représentées dans le tableau II-3:

**Tableau II-3** : Propriétés cristallines du bleu de méthylène

Les coordonnées de la maille élémentaire	Valeurs	unité
a	9.646(9)	Å°
b	31.106(17)	Å°
c	6.992(2)	Å°
$\beta$	96.70(6)	°
U	2083.6	Å <sup>3</sup>
Z	4	-

Où:

**a, b et c** : Paramètres de la maille.

**$\beta$**  : Angle du système monoclinique.

**U** : volume du cristal en Å<sup>3</sup>.

**Z** : la coordinance.

## **II.2- Dispositifs expérimentaux**

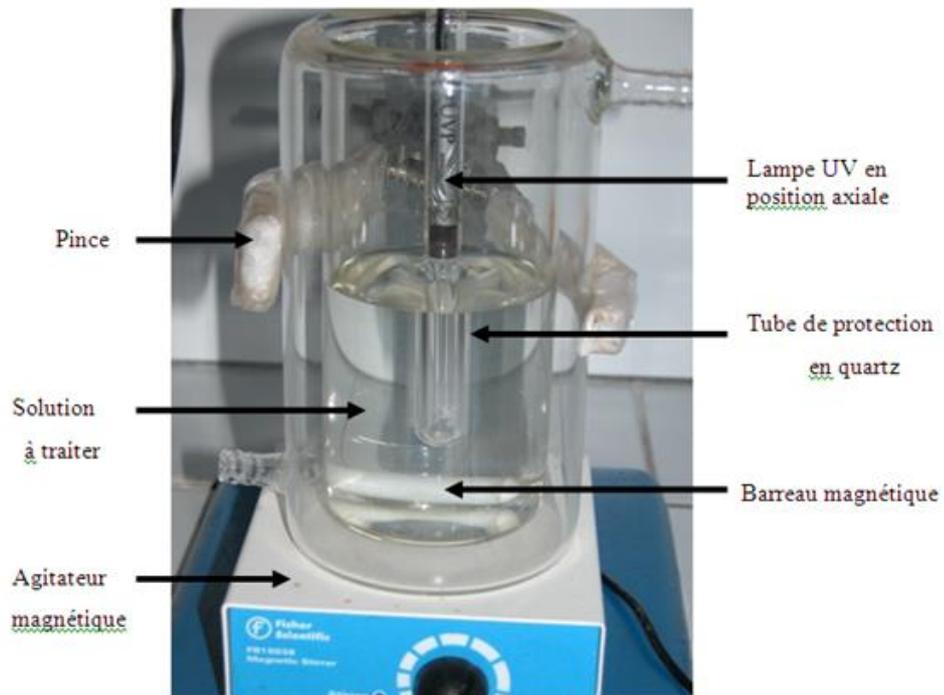
### **II.2.1-Montage utilisé**

#### *a- Réacteurs*

Pour les différents procédés d'oxydation avancée (Fenton, photo-Fenton, UV seul, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>), la dégradation du bleu de méthylène a été effectuée dans le réacteur représenté sur la figure (II-1) avec un volume maximal de 500 ml. C'est un dispositif en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système est fabriqué par SOMIVER. Le volume de traitement est de 300 ml. Par contre, la dégradation du bleu de méthylène par les procédés sonochimiques a été réalisée en présence d'un réacteur en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système, couplé à une source des ultrasons il s'agit d'un disque piézo-électrique (céramique) de 4 cm de diamètre fixé en bas du réacteur. Le générateur utilisé au cours de ces études est de haute fréquence (500kHz, Radiocoms Systèmes ULV300A). La température de la solution est contrôlée par un thermocouple immergé dans la solution (T doit être inférieur à 25°C). Cette valeur de T est assurée par un cryothermostat (Isotemp, Ficher scientifique). Le réacteur est représenté sur la figure II-2.

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis.

La solution est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel (figure II-1).



**Fig. II-1:** Dispositif de procédé d'oxydation avancée.



**Fig. II-2:** Dispositif pour les procédés ultrasonores

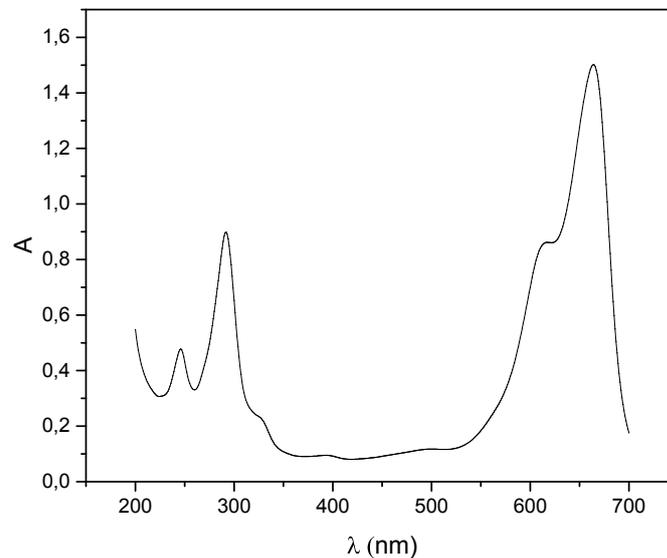
*b- Lampes*

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group, type 1115 (25W, 18mA). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur principale d'émission est 254 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

**II.2.2-Techniques d'analyses**

*a- spectrophotométrie UV/Visible*

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre OPTIZEN POP UV/Vis . Le spectre du bleu de méthylène est représenté ci-dessous

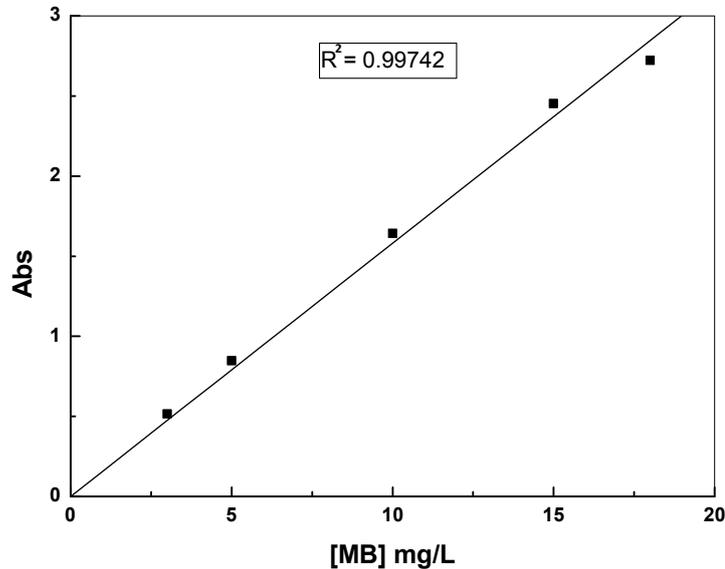


**Fig. II-3:** Spectre UV/Visible du bleu de méthylène.

**Courbe d'étalonnage**

**1- Bleu de méthylène**

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ( $\lambda_{\max} = 665$  nm). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du bleu de méthylène à des concentrations connues (3; 5; 10; 15 et 18 mg/L) a été réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont illustrés sur la figure II.4.



**Fig. II-4:** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

La courbe ci dessus (fig.II.4) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \quad (70)$$

$$\text{à } t=0 : A_0 = \varepsilon.l.C_0 \quad (71)$$

$$\text{au temps } t : A = \varepsilon.l.C \quad (72)$$

En faisant le rapport (72)/(71) on obtient :

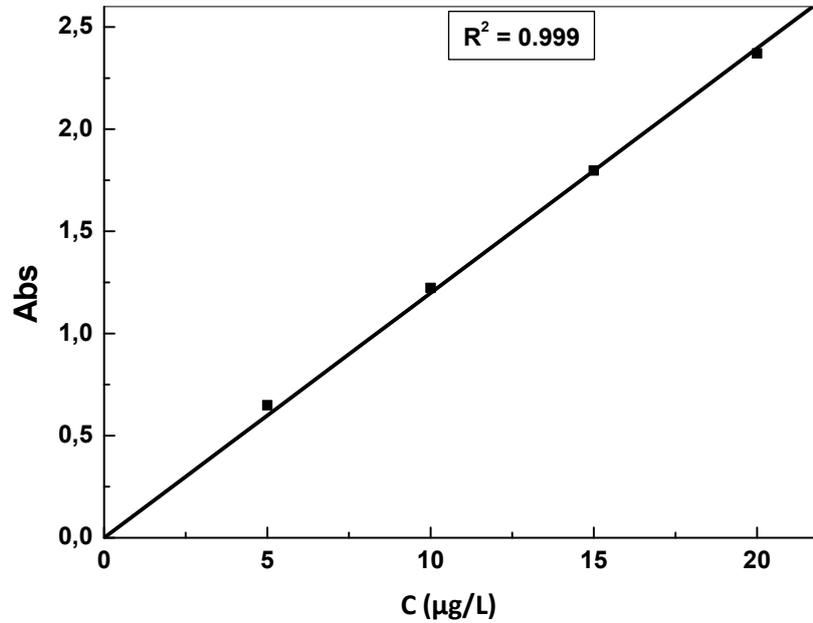
$$A/A_0 = C/C_0 \quad (73)$$

$C/C_0$  : représente la fraction du bleu de méthylène non-dégradé.

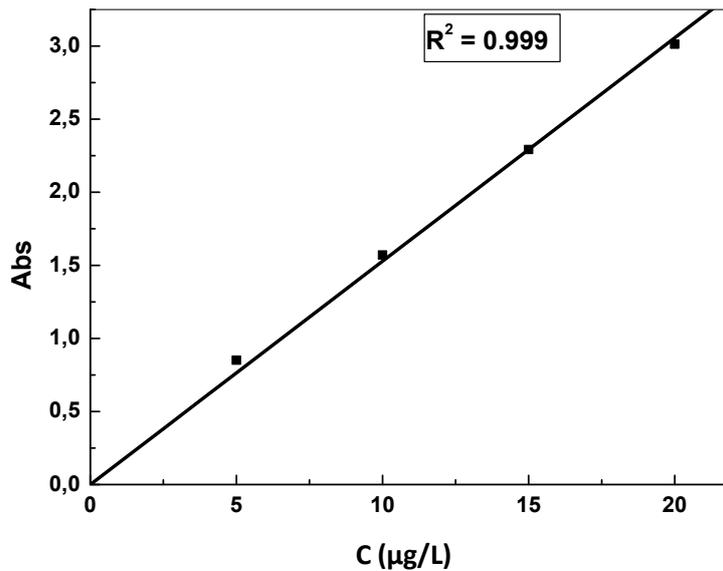
## **2- Dosage de nitrates et nitrites :**

Dans le but de suivre la dégradation du bleu de méthylène, Une solution mère de nitrate de sodium et une autre de nitrite de sodium on été préparées puis diluées à des solutions filles

pour tracer la courbe d'étalonnage dans le but de leur dosage dans les solutions de bleu de méthylène dégradé . Les nitrates et les nitrites sont suivis le long du traitement par spectrométrie d'absorption à 201 et 210 nm, respectivement. Les courbes d'étalonnage obtenues de chaque anion ont vérifié la loi de Beer-Lambert (fig.II-5,6)



**Fig.II.5** : courbe d'étalonnage de nitrites



**Fig.II.6** : Courbe d'étalonnage de nitrates

b- Dosage de  $H_2O_2$

b.1- Principe :

La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la méthode iodométrique et le dosage se fait par spectrométrie UV-Visible. [101] Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène des ions iodure en diiode  $I_2$  qui se combine avec les ions  $I^-$  pour former les ions triiodure  $I_3^-$  en présence d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur selon les réactions (74-75)



L'espèce absorbante  $I_3^-$  formée est dosée par spectrométrie d'absorption à 350 nm ( $\epsilon_{350} = 26400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

b.2- Mode opératoire :

200  $\mu\text{L}$  d'échantillon sont mélangés à 20  $\mu\text{L}$  d'heptamolybdate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  à  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) et 1 ml de KI ( $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ). L'absorbance est mesurée après 5 minutes de réaction. La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  est déterminée à partir de la relation suivante :

$$[H_2O_2] = \frac{A}{\epsilon l d} \quad (76)$$

Avec : A : Absorbance de la solution

$\epsilon$ : Coefficient d'absorption des ions  $I_3^-$  à 350 nm ( $\epsilon_{350} = 26400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

l : trajet optique (1 cm)

d : facteur de dilution ( $d = 200/1220$ ).

Cette méthode permet la détermination de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans une gamme comprise entre  $10^{-5}$  et  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

$$A.N : [H_2O_2] (\text{mol/L}) = A/4327,869 \quad (77)$$

*c- Mesure de pH*

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 301) muni d'une électrode de verre combinée (HANNA Hi 1131B). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Pour ajuster le pH de la solution du bleu de méthylène, on utilise soit :

- ✓ Une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1éqg/L) ou;
- ✓ Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1éqg/L).

*d- HPLC:*

**Principe**

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation des constituants d'un mélange homogène très performante et présente un champs d'application très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) ou la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser de façon précise une grande variété de composés d'une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe.

L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par la phase mobile conduit à leur séparation selon la polarité du composé et donc son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. On peut ainsi, en faisant varier la composition des phases, jouer sur la qualité de séparation et sur le temps de rétention.

L'identification des sous produits de dégradation a été faite par un chromatographe en phase inverse (Perkin Elmer), avec une Colonne C18, 2.1 x 150 mm et 3 µm la taille de particule, la phase mobile : acétonitrile/eau (50/50), les échantillons ont été analysés avec un débit de 1 mL/min et d'absorbance-longueur d'onde UV de 225 nm. Ce système est relié à une acquisition d'unité et à employer le logiciel d'analyse Chromera.

L'analyse par HPLC est réalisée dans notre laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE), université de Tlemcen.

*e- La centrifugeuse*

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type Sigma 1-6P pour assurer la séparation de la solution hétérogène du bleu de méthylène/TiO<sub>2</sub> avant analyses UV/Vis dans les procédé catalytiques.

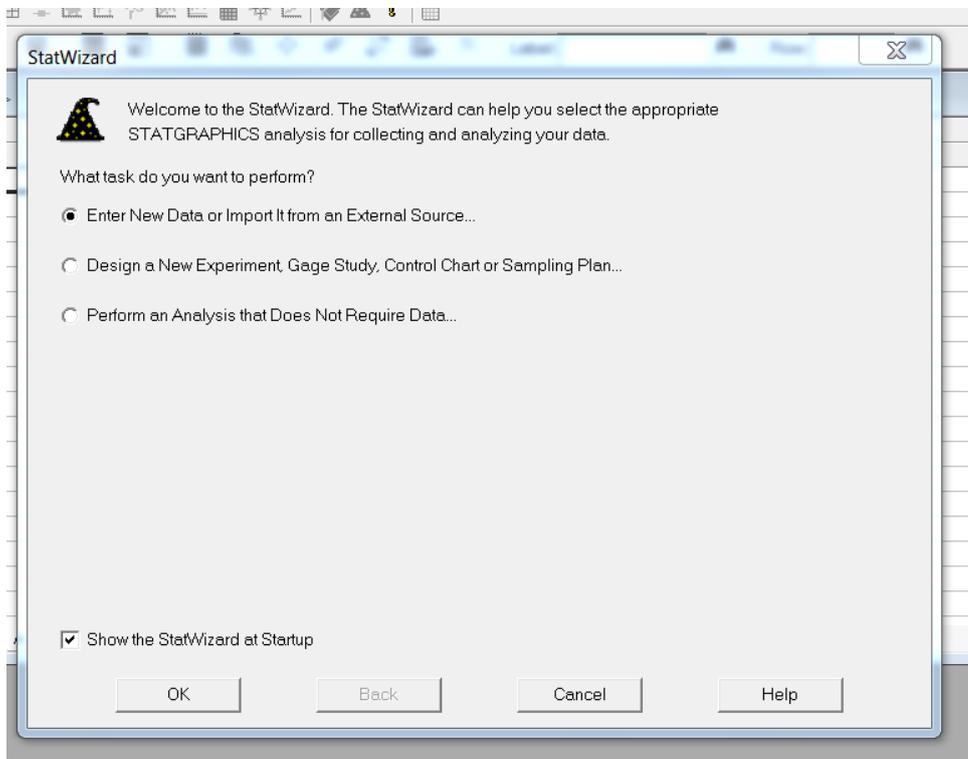
*f- Logiciel d'optimisation*

L'optimisation et modélisation de notre travail a été faite par un logiciel appelé Statgraphics Centurion.

Statgraphics Centurion est un logiciel de statistiques, le logiciel a été créé en 1980 par Neil Polhemus. Il est édité par Statpoint Technologies, une société située à Warrenton; Virginie.

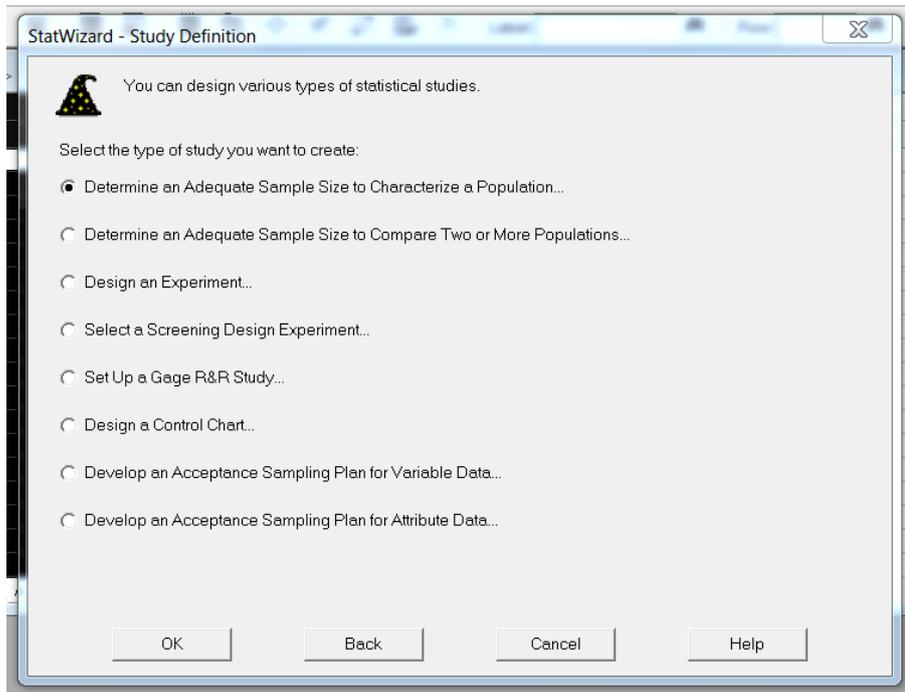
Mode d'emploi :

- Avant tout il faut installer le logiciel sur l'ordinateur
- Appuyer sur l'icône , il va s'ouvrir la fenêtre suivante :

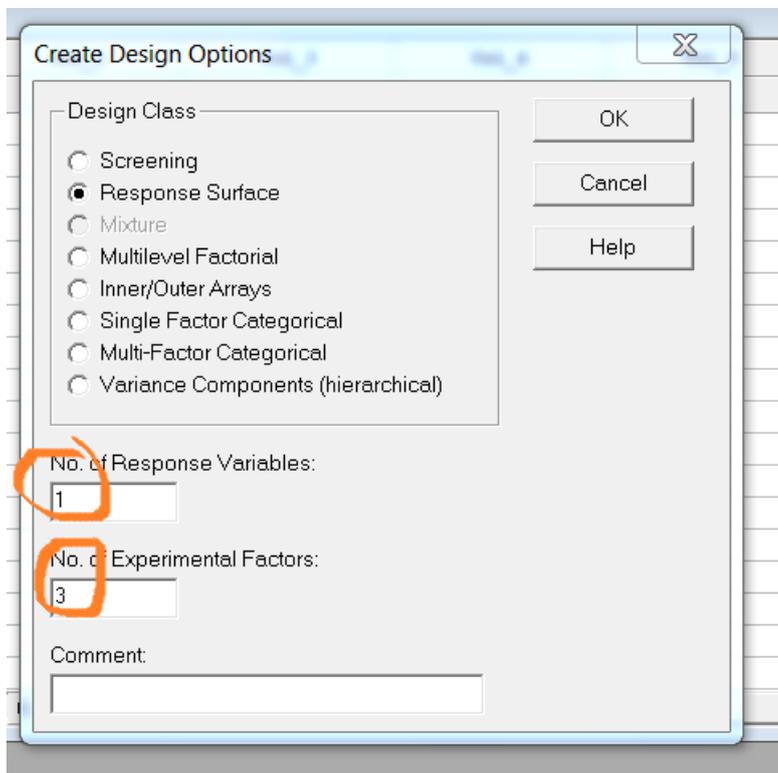


- 
-

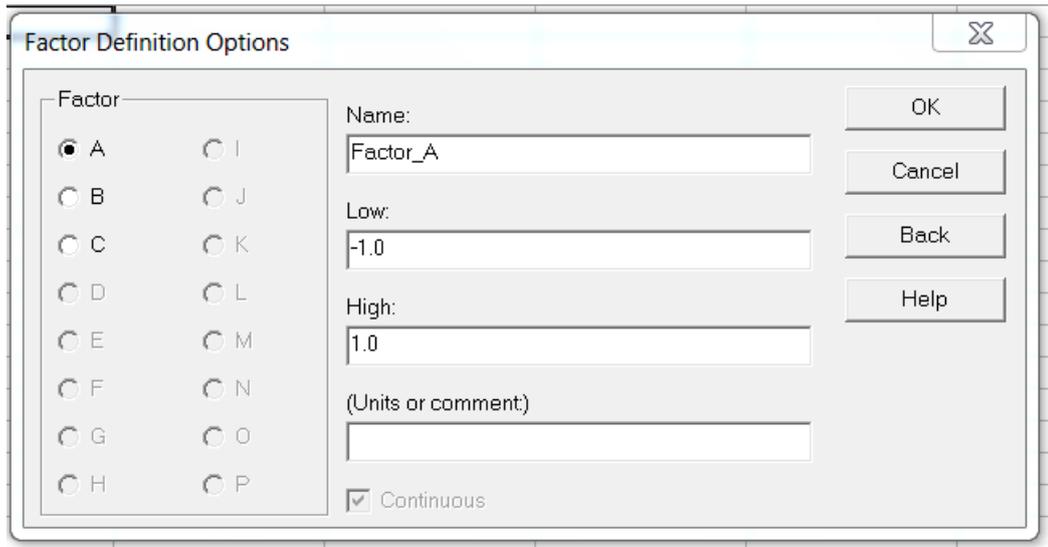
- Choisir **design a new experiment...**, puis **OK**



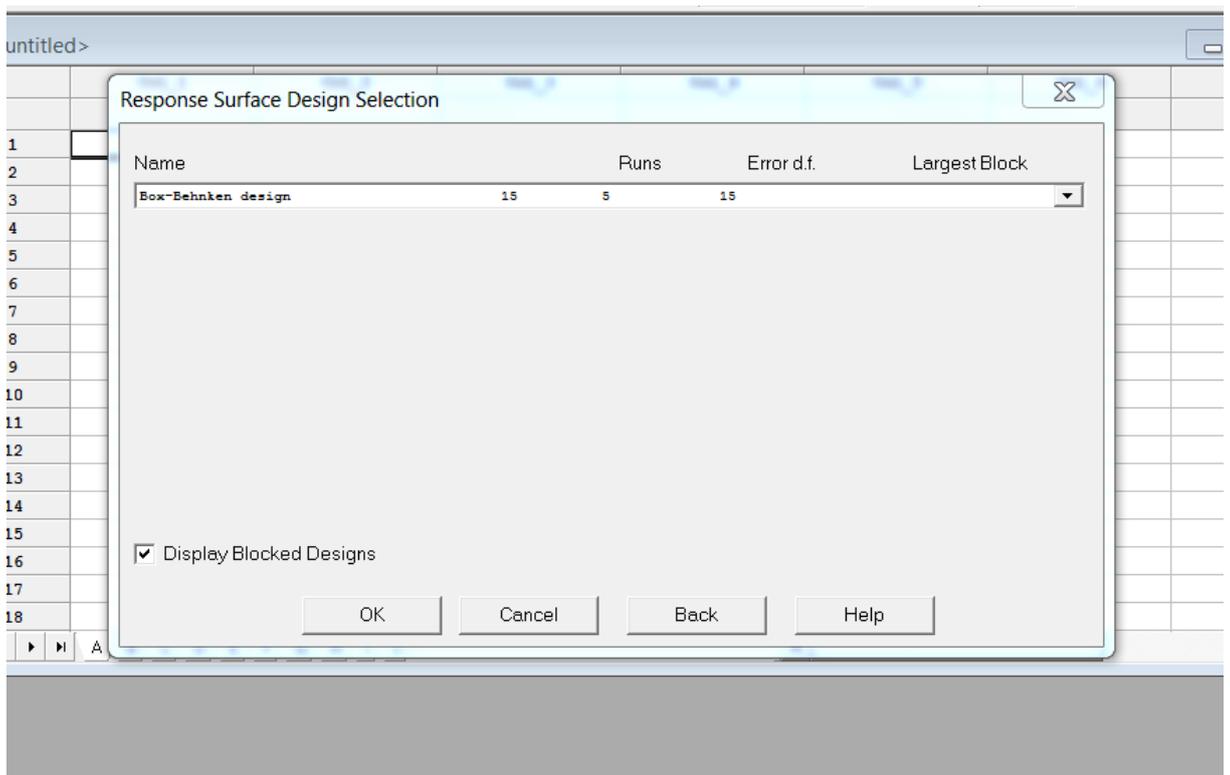
- Choisir l'étude par exemple **Design and experiment**, **OK**
- Puis dans la fenêtre suivante, il faut déterminer la classe de design, le nombre de réponse et le nombre des facteurs



- Nommer les facteurs et les réponses



- pour tracer surface de réponse, il faut choisir un plan d'expériences parmi les plans suivants :



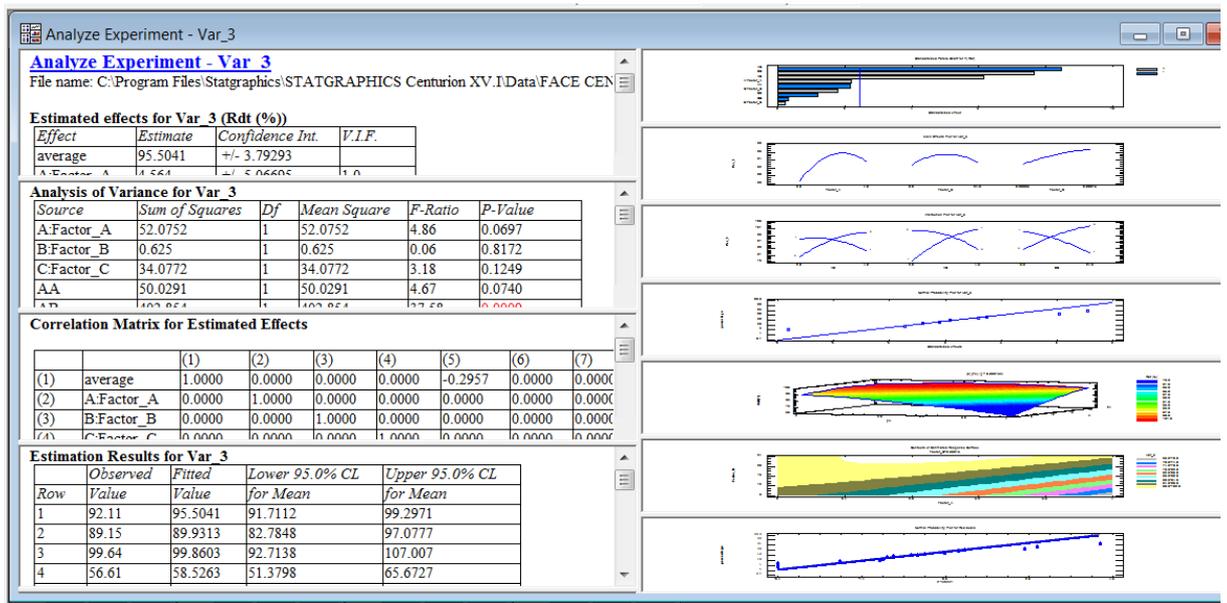
- Le tableau suivant apparu:

	BLOCK	Factor_A	Factor_B	Factor_C	Var_1	Col_6	Co
1	1	-1.0	1.0	1.0			
2	1	1.0	-1.0	-1.0			
3	1	-1.0	-1.0	-1.0			
4	1	1.0	1.0	1.0			
5	1	0.0	0.0	0.0			
6	1	1.0	-1.0	1.0			
7	1	-1.0	1.0	-1.0			
8	1	1.0	1.0	1.0			
9	1	-1.0	-1.0	1.0			
10	2	0.0	0.0	-1.76383			
11	2	-1.76383	0.0	0.0			
12	2	1.76383	0.0	0.0			
13	2	0.0	0.0	0.0			
14	2	0.0	1.76383	0.0			
15	2	0.0	0.0	1.76383			
16	2	0.0	-1.76383	0.0			
17							
18							

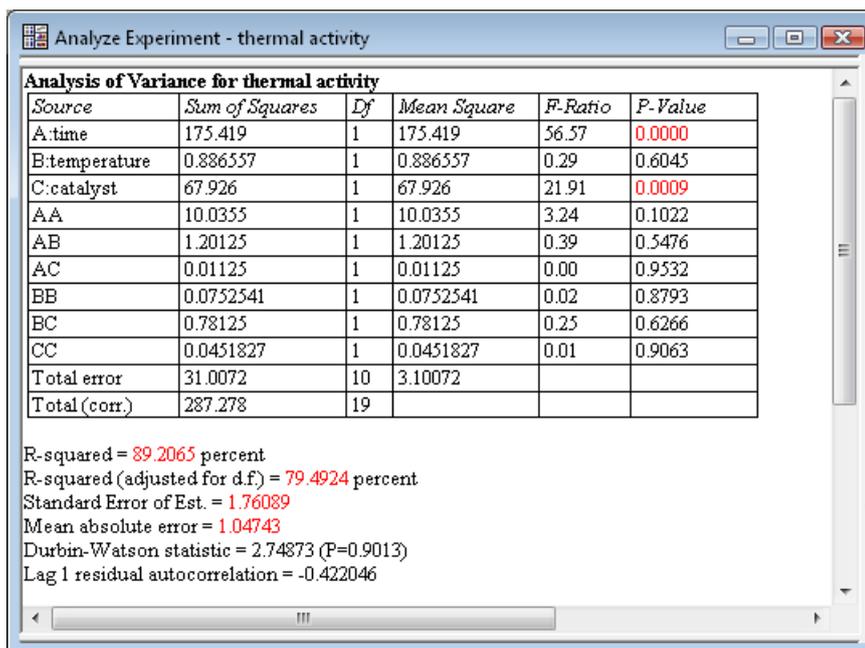
- Il faut le remplir avec les valeurs réelles de l'expérimentation, après aller à **improve**  
→ **Experiment design analysis** → **analyze design**, pour évaluer le design choisi

TABLES	GRAPHS
<input checked="" type="checkbox"/> Analysis Summary	<input checked="" type="checkbox"/> Design Points
<input checked="" type="checkbox"/> Design Worksheet	<input checked="" type="checkbox"/> Prediction Variance Plot
<input checked="" type="checkbox"/> ANOVA Table	<input checked="" type="checkbox"/> Prediction Profile
<input checked="" type="checkbox"/> Model Coefficients	<input checked="" type="checkbox"/> Variance Dispersion Graph
<input checked="" type="checkbox"/> Alias Matrix	<input checked="" type="checkbox"/> Fraction of Design Space Plot
<input checked="" type="checkbox"/> Correlation Matrix	<input checked="" type="checkbox"/> Power Curve
<input checked="" type="checkbox"/> Leverage	<input type="checkbox"/> Desirability Plot
<input type="checkbox"/> Desirability	<input type="checkbox"/> Overlaid Contour Plots

- Vous obtenez les résultats suivants pour les analyser



- L'analyse de la variance ANOVA



- Optimiser la réponse

The screenshot shows the 'Experimental Design Wizard' window at Step 9: Optimize responses. It displays a table of 'Response Values at Optimum' and 'Factor Settings at Optimum'.

Response	Optimized	Prediction	Lower 95.0% Limit	Upper 95.0% Limit
conversion	yes	96.148	87.2221	105.074
thermal activity	yes	57.5	56.5677	58.4323

Desirability  
0.807398  
1.0  
Optimized desirability = 0.898553

Factor	Setting
time	11.2019
temperature	210.0
catalyst	2.31889

- A la fin sauvegarder les résultats sur un fichier

The screenshot shows a 'Save StatFolio As' dialog box. The 'Save in' location is 'Webinar'. A list of files is shown in the main pane:

Name	Date taken	Tags	Size
analysis of countries.sgp			1,322 KB
bivariate.sgp			260 KB
defects1.sgp			185 KB
friday.sgp			309 KB
my analysis.sgp			309 KB

File name: Conversion \$ activity  
Save as type: SGWIN StatFolios (\*.sgp)

Buttons: Save, Cancel, Help

# Chapitre III

## Résultats et discussion

---

### Elimination du bleu de méthylène par les différents procédés d'oxydation avancée

Cette thèse consiste en l'étude de la dégradation d'un colorant, le bleu de méthylène, par les procédés d'oxydation avancée suivants : US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, US/UV/TiO<sub>2</sub>, US seul, US/UV et les procédés d'oxydation chimique in-situ : persulfate et bisulfite. Elle a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et représentée par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement. Pour une durée de temps suffisamment long, on obtient une absorbance nulle. Une optimisation des facteurs de dégradation de procédé Fenton a été mise en compte dans ce travail pour identifier en dernier quelques produits intermédiaires par HPLC.

#### **III.1- Dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton**

Cette étude a été déjà effectuée en Magister, nous avons fait ce rappel pour mettre en évidence les résultats obtenus et les comparer avec ce travail de Doctorat [102]:

- Le pH convenable à cette dégradation est le pH = 2 avec un rendement de 98,4% au bout de 120 min;
- Le rapport  $R = [H_2O_2] / [MB] = 32$  donne une décoloration totale du MB, l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation du colorant.
- la concentration de fer ferreux nécessaire à la dégradation est  $2.10^{-4}M$ .
- une augmentation du rendement de dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène. Nous pouvons expliquer ces résultats par la formation d'un précipité à 3 mg/L et ceci a rendu la dégradation du bleu de méthylène difficile.

#### **III.2-Dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton**

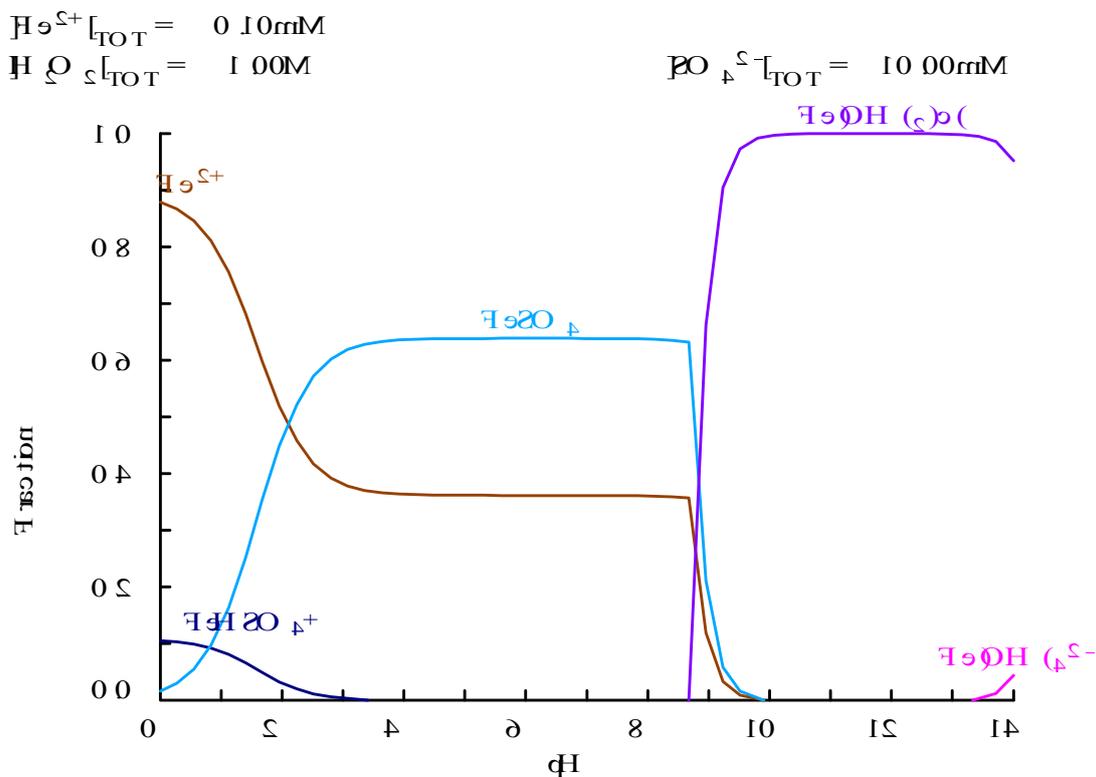
##### **III.2.1-les paramètres influençant le processus**

###### a) Effet du pH

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité des ions Fe<sup>2+</sup> dépend du pH du milieu (Fig.III.1). Ce diagramme de prédominance des espèces de cation Fe(II) a été élaboré à l'aide du logiciel

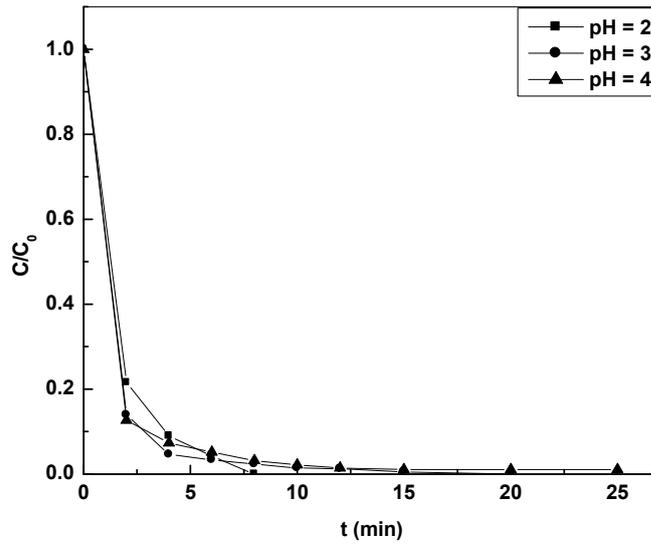
MEDUSA (**M**ake **E**quilibrium **D**iagrams **U**sing **S**ophisticated **A**lgorithms), qui est une interface Windows aux programmes INPUT-SED-PREDOM de MS-DOS et qui exécutent les calculs requis pour créer des diagrammes d'équilibre chimique. La base de données utilisée par le logiciel MEDUSA (HYDRA) a été développée à Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden.

Nous avons essayé de déterminer le pH optimal pour améliorer l'efficacité de ce procédé. Nous avons fait varier le pH de 2 à 4. Les résultats sont présentés dans la figure III-2 et le tableau III-1.



**Fig.III.1** : prédominance des espèces de Fe(II) en solution aqueuse

- A pH très acide, le cation  $\text{Fe}^{2+}$  est prédominant.
- A  $\text{pH} \geq 3$ , l'espèce  $\text{FeSO}_4$  devient importante,
- A  $\text{pH} \geq 8$ , le fer précipite sous forme d'hydroxyde ( $\text{Fe(OH)}_2$ ).



**Fig.III-2:** Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton.

[MB] = 5 mg/L; [Fe<sup>2+</sup>] = 10<sup>-4</sup> M; R ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [MB]) =16; T = 19°C ; P= 80 W.

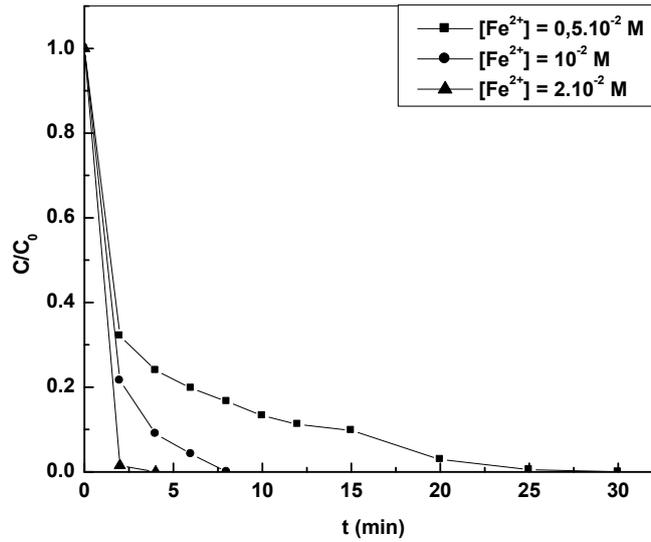
**Tableau III-1:** Rendements de dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction du pH :

pH	Rendement (%)
2	100
3	98,9
4	97,3

D'après le tableau précédent, nous avons remarqué que le pH favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton est pH = 2, avec un rendement de 100% au bout de 10 min. Les sulfates de fer utilisés sont très solubles à pH inférieur à 2 (voir le digramme). Lorsque le pH est supérieur à 2, le pourcentage de dégradation du colorant diminue.

b) Effet de la concentration des ions Fe(II)

L'étude de l'effet de la concentration du fer ferreux sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé sono-Fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations de Fe (II) de 0,5×10<sup>-4</sup> à 2×10<sup>-4</sup> M. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3.



**Fig. III-3:** Effet de la concentration en Fe (II) sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton. [MB] = 5 mg/L; pH = 2; R =16; P = 80 W ; T = 20°C.

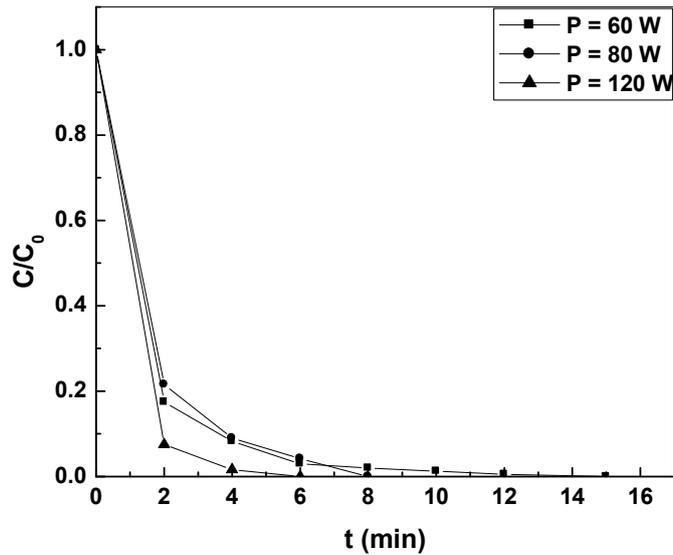
**Tableau III-2:** Rendements de dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction de  $[Fe^{2+}]$

$[Fe^{2+}]$ (M)	Rendement (%)	t (min)
$0,5 \times 10^{-4}$	97,9	10
$10^{-4}$	100	10
$2 \times 10^{-4}$	100	5

Le tableau III-2 résume pour chaque concentration de fer ferreux, les rendements de dégradation du bleu de méthylène par le procédé sonoFenton. A  $t= 5$  min, nous avons obtenus un rendement de 100% pour une concentration de fer ferreux de  $2 \cdot 10^{-4}$ M.

c) *Effet de la puissance*

La puissance des ondes ultrasonores est un autre paramètre à étudier dans le procédé d'oxydation sonochimique. C'est pour cette raison que nous avons évalué l'influence de ce paramètre dans le procédé US/Fenton. Nous avons fait varier la puissance des ondes ultrasons de 60 à 120 W, en fixant les autres paramètres ( $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$ M, pH = 2, R = 16). Les résultats sont représentés sur la figure III-4 et le tableau III-3.



**Fig. III-4:** Effet de la puissance des ondes ultrasonores sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton. [MB] = 5 mg/L;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{ M}$ ; pH = 2; R = 16; T = 20°C.

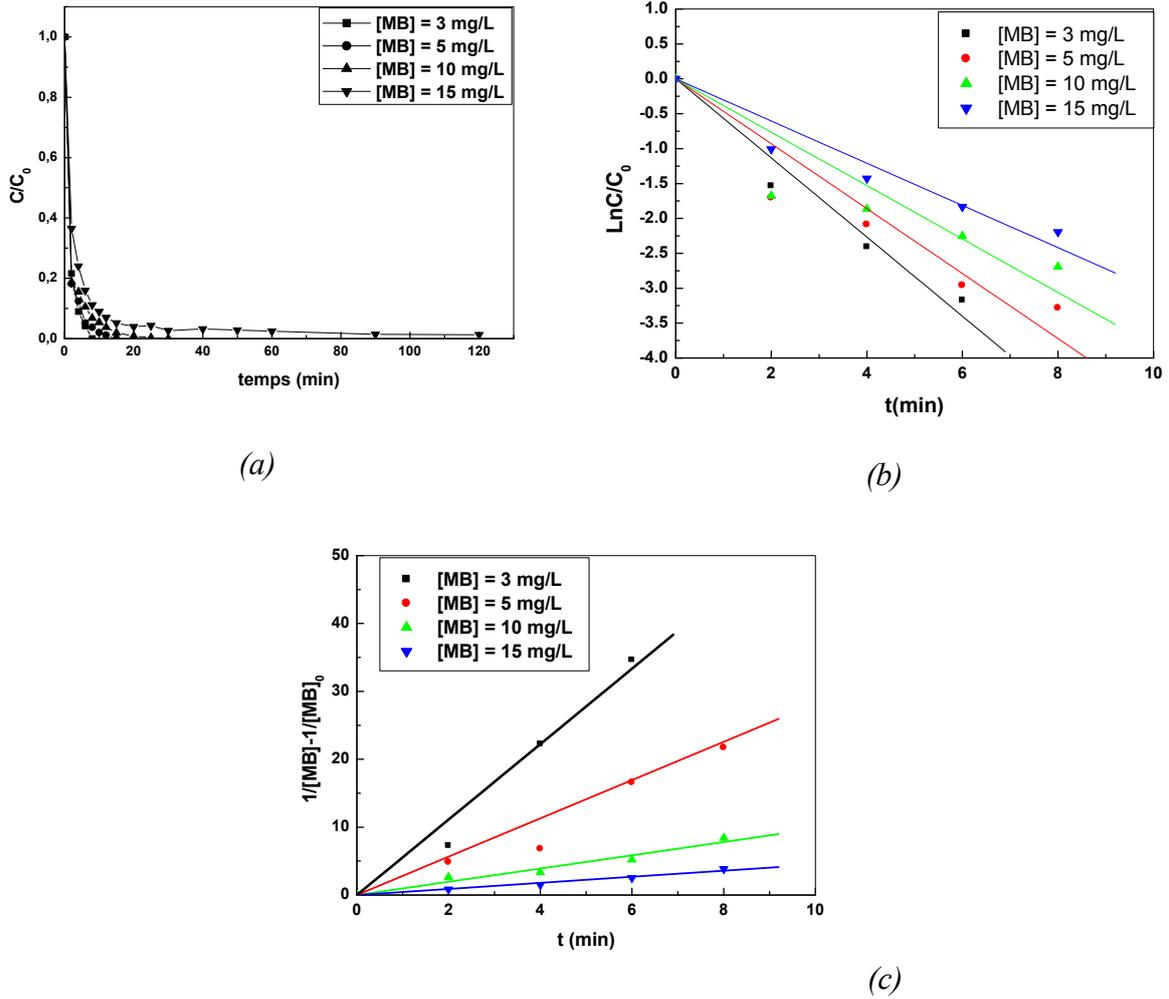
**Tableau III-3:** Rendements de dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction de la puissance P.

P (W)	Rendement (%)	Temps de traitement (min)
60	98	10
80	100	10
120	100	6

D'après les résultats ci-dessus nous constatons que la puissance des ondes ultrasonores a une influence remarquable sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/Fenton. Le meilleur rendement est obtenu pour une puissance  $P = 120\text{ W}$  et un temps de traitement de 6 min. Qui dit augmentation de la puissance, dit l'élévation de la température à l'intérieur de la bulle de cavitation c.à.d. le pyrolyse de polluant sous l'action des ondes ultrasonores et les radicaux hydroxyles produits de la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  du procédé Fenton.

d) Effet de la concentration du MB

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. Dans ce paragraphe, nous avons abordé l'effet de la concentration du colorant par le procédé US/Fenton (US/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Nous avons fait varier la concentration du bleu de méthylène de 3 à 15 mg/L, en fixant les autres paramètres ( $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{ M}$ , pH = 2, R = 16, P = 80 W). Les résultats sont consignés dans la figure III.5 et le tableau III.4:



**Fig. III-5:** (a) Effet de la concentration en MB sur le rendement, (b) la vitesse de sa dégradation par le modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre et (c) par le modèle pseudo 2<sup>nd</sup> ordre. pH = 5,9;  $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$  M; R = 16; T = 20 °C; P = 80 W; v = 500 kHz.

**Tableau III-4:** Rendements et constantes cinétiques de dégradation du MB par le procédé US/Fenton en fonction du [MB].

[MB] (mg/L)	t (min)	Rendement (%)	pseudo 1 <sup>er</sup> ordre		pseudo 2 <sup>nd</sup> ordre	
			$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_2$ (L. mol <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
3	8	100	0.566	0.958	5.556	0.991
5	15	100	0.464	0.869	2.580	0.979
10	30	100	0.382	0.744	0.975	0.979
15	120	98,6	0.302	0.902	0.448	0.992

Nous remarquons d'après ces résultats que la concentration du polluant influe sur l'efficacité du procédé sono-Fenton, où à des concentrations plus élevées du bleu de méthylène le processus de dégradation nécessite plus de temps.

La combinaison du processus Fenton avec la cavitation acoustique provoque une activité très grande de dégradation de polluant organique et ceci due à la turbulence microscopique à l'interface liquide- solide et la génération des radicaux libres [96,97]. Les ultrasons aident à générer les ions  $Fe^{2+}$  dans la solution (eq. 56) et donc augmentent la dégradation [98].



Pour étudier la cinétique de dégradation, nous avons testé deux modèles cinétiques :

➤ **Modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre** : Ce modèle est décrit par l'équation suivante:

$$\frac{dC}{dt} = k_{app} C_0 \quad (78)$$

D'où :

C : concentration à l'instant t en mol/L;

$C_0$  : concentration avant le traitement en mol/L;

$k_1$  : constant apparente de vitesse en  $min^{-1}$

L'intégration de cette équation entre 0 et t permet d'obtenir la forme linéaire suivante :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t \quad (79)$$

Le tracé la courbe  $\ln (C/C_0)$  en fonction de t permet de déterminer la constante  $k_1$ . Les résultats obtenus sont inscrites dans le tableau III.4. Les faibles valeurs du coefficient de corrélation nous permettons de déduire que la cinétique de dégradation n'est pas du premier ordre.

➤ **Modèle pseudo 2<sup>ed</sup> ordre** : il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = k_2 C_0^2 \quad (80)$$

D'où  $k_2$  : constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo- 2<sup>ème</sup> ordre en  $L.mol^{-1}.min^{-1}$ .

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre suivante :

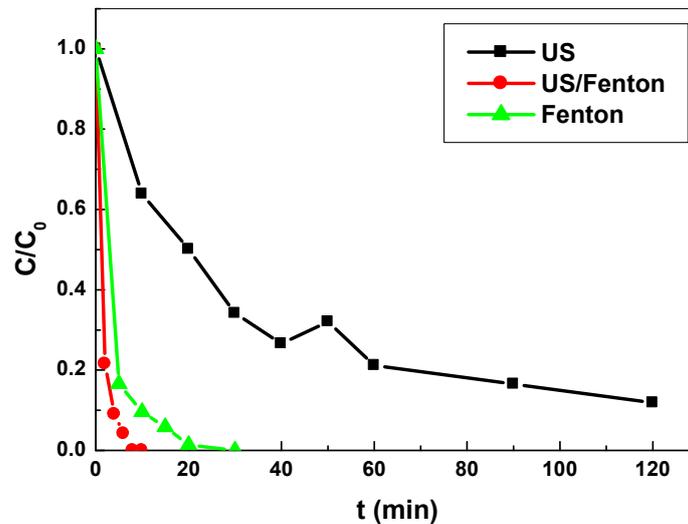
$$\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C_0]} + k_2 t \quad (81)$$

Le tracé la courbe  $(1/C - 1/C_0) = f(t)$  permet de déterminer la constante  $k_2$ . les résultats obtenu sont représentés sur le tableau III.4.

Les résultats obtenus montrent que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux le processus de dégradation par sono-Fenton étudiés. Ce modèle présente un facteur de corrélation  $R^2$  très élevé et les constantes apparentes diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du MB. Alors ce modèle est satisfaisant pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé sono-Fenton.

### III.2.2- Comparaison entre US seul et US/Fenton et dosage des nitrates et nitrites

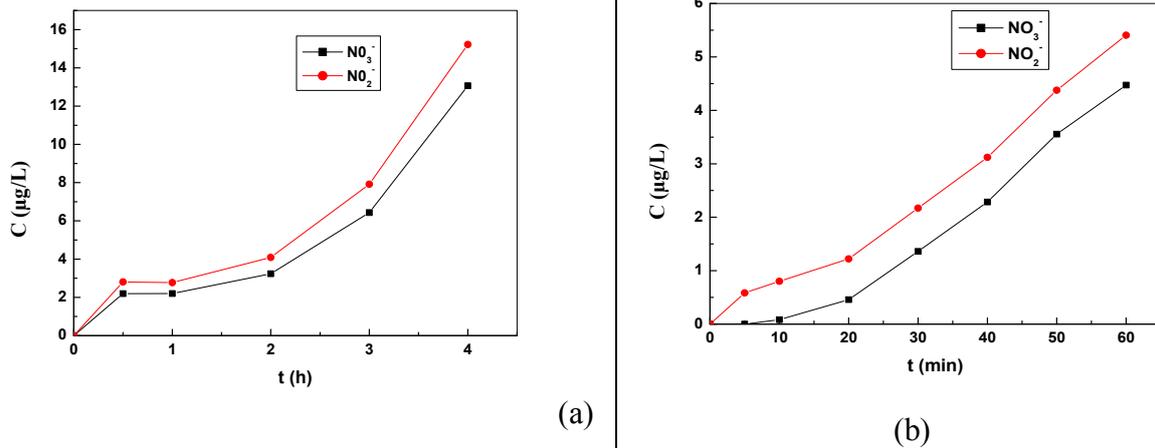
Une comparaison entre les procédé US seul, Fenton et US /Fenton a été réalisée. La figure III. 6 montre que la dégradation du MB est plus rapide par le procédé US/Fenton que par la sonolyse US.



**Fig.III. 6:** Comparaison entre les procédés US seul, Fenton et US/Fenton. [MB] = 3 mg/L

Le dosage de nitrate et nitrite est réalisée pour confirmer l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène par chacun de ces procédés (US seul et US/Fenton).

Le suivi de l'évolution de la formation des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) a été effectuée par spectrométrie UV/Vis.



**Fig.III. 7:** Evolution des ions nitrates et nitrites lors de la dégradation par US seul (a), US/Fenton (b).

Les résultats présentés sur la figure III. 7 indiquent que parmi les produits de dégradation du méthylène bleu sont les ions inorganiques nitrates et nitrites après le clivage de la liaison C-N par l'attaque des radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup>. Cependant, l'augmentation en concentration de ces entités en fonction du temps prouve l'efficacité de ces procédés. En comparant la quantité des ions formés dans chaque procédé (par exemple à 60 min), nous trouvons que le procédé US/Fenton présente une dégradation rapide du bleu de méthylène par rapport au procédé US seul. Ce qui confirme les résultats de la figure III.6. Au bout de 20 min, la décoloration complète du MB a été obtenue, mais la dégradation s'est poursuivie, d'après la figure III. 7, qui peuvent refléter la formation des produits intermédiaires incolores

### III.3- Dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/UV/TiO<sub>2</sub>

Plusieurs chercheurs ont essayé de traiter les effluents de colorants organiques, en utilisant la photocatalyse hétérogène (TiO<sub>2</sub> comme catalyseur en présence de rayonnement UV) [57].

Les facteurs qui peuvent influencer sur l'efficacité de décoloration sont : la quantité de TiO<sub>2</sub>, la concentration en colorant, l'intensité des rayonnements UV utilisée.

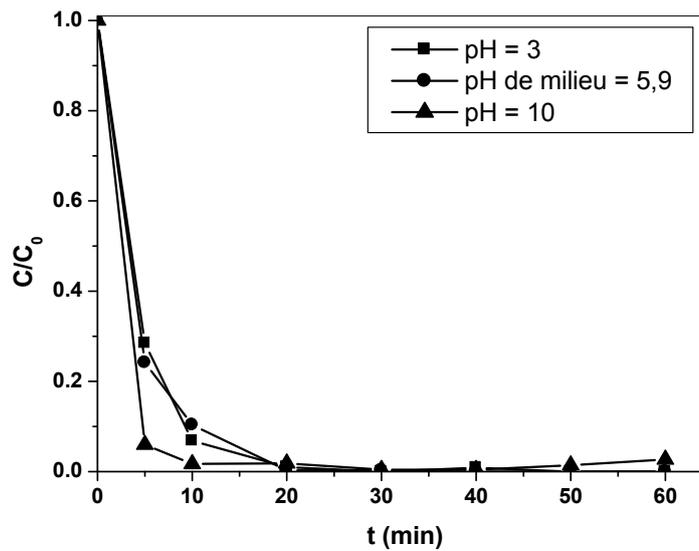
Dans le travail de magister [102], nous avons étudié l'effet du type de catalyseur (anatase et P25), et nous avons trouvé que le TiO<sub>2</sub> – P 25 a donné de meilleurs rendements de dégradation du bleu de méthylène que le TiO<sub>2</sub>- Anatase. Ensuite, l'effet de la source UV (UV<sub>254</sub>, UV<sub>365</sub> et UV<sub>solaires</sub>) sur la dégradation du bleu de méthylène a donné les résultats

suivants : Les ultraviolets artificiels de longueur d'onde égale à 254 nm sont efficaces pour l'excitation des molécules de  $\text{TiO}_2$  et donc pour la dégradation du bleu de méthylène, par contre les  $\text{UV}_{365}$  sont moins efficaces même lorsqu'on les compare avec les UV naturels (solaire). Dans cette thèse, nous avons couplé la photocatalyse aux ultrasons, en utilisant le  $\text{TiO}_2 - \text{P} 25$  et l'irradiation  $\text{UV}_{254}$ .

### III.3.1- Paramètres influençant le procédé US/ $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2\text{-P} 25$

#### a- Effet de pH

Le pH de la solution est un facteur essentiel dans la dégradation du bleu de méthylène par le procédé *sono-photocatalyse hétérogène*. Nous avons varié les valeurs entre milieu acide (pH =3) et basique (pH = 10) en passant par le pH de milieu c.à.d. le pH de la solution aqueuse du bleu de méthylène qui est égal à 5,9. Les résultats sont représentés sur la Fig. 8 et le tableau III.5.



**Fig. III-8:** Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/ $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2\text{-P} 25$ .  $[\text{MB}] = 3 \text{ mg/L}$   $[\text{TiO}_2\text{-P}25] = 1 \text{ g/L}$  ;  $P = 80 \text{ W}$ ;  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tableau III-5:** Rendements de la dégradation par US/ $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2\text{-P} 25$  en fonction du pH.

pH	Rendement (%)
pH = 3	99
pH de milieu = 5,9	100
pH = 10	96

L'élimination du colorant par le procédé sono-photocatalytique a été favorisé à pH du milieu (figure III.8). Le rendement obtenu est de 100%, au-delà de cette valeur de pH, le taux de dégradation décroît.

Ces résultats peuvent être dus à l'effet de pH sur la charge superficielle de TiO<sub>2</sub>. Par conséquent, le TiO<sub>2</sub> avec point zéro charge (PZC) égal à 6,3 peut exister sous trois formes (chargées), différentes de sa forme habituelle, en fonction de la valeur du pH (tableau III.6).[99]

**Tableau III.6:** les différentes formes de TiO<sub>2</sub> en fonction du pH du milieu réactionnel.

pH	Espèces chimiques
pH < 3	TiOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ≥ 20%
3 < pH < 10	TiOH ≥ 80%
pH > 10	TiO <sup>-</sup> ≥ 20%

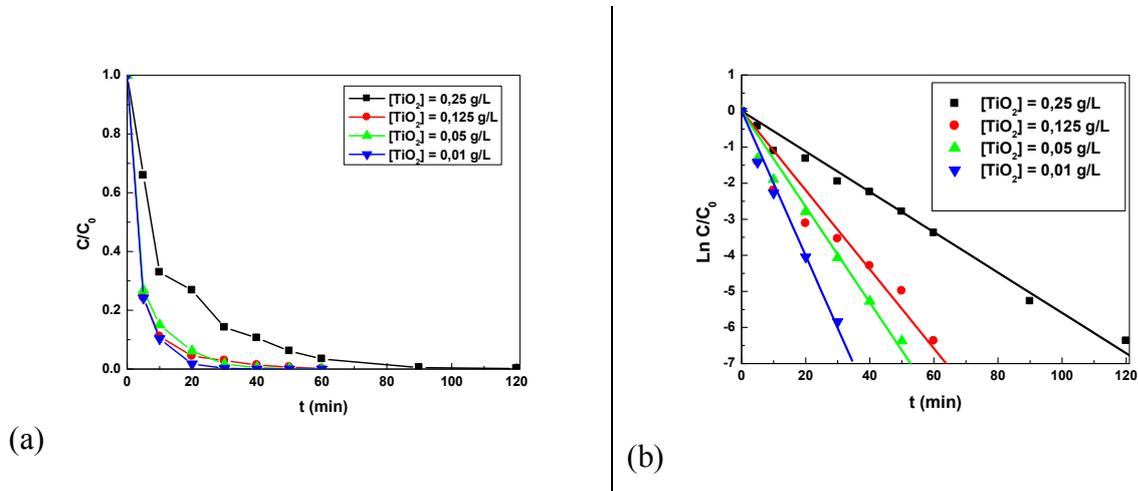
En effet, dans le domaine de prédominance d'espèce chimique TiOH où on a une meilleure dégradation du MB avec le procédé US/UV<sub>254</sub>/TiO<sub>2</sub>– P 25. Des interactions intéressantes peuvent se produire entre le polluant sous sa forme moléculaire et la charge superficielle du catalyseur TiO<sub>2</sub>.

Lorsque pH < pKa (3.8) la forme acide de MB est prédominante dans le milieu aqueux, qui conduit à une répulsion avec le catalyseur qui est chargé positivement à pH acide TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>, provoquant une faible dégradation de MB. Par contre à 6.3 > pH > pka la forme basique du MB est plus prédominante dans la solution, une interaction électrostatique forte de produit entre le polluant et la forme positive de catalyseur, qui explique la dégradation rapide de MB. Pour (pH > 6.3), La dégradation du MB diminue avec l'augmentation du pH, cette diminution peut être expliquée par la répulsion des charges entre le TiO<sup>-</sup> du catalyseur et les charges négatives de la forme basique qui prédomine à pH > pKa.

*b- Effet de concentration en TiO<sub>2</sub>– P 25*

L'effet de la concentration du catalyseur TiO<sub>2</sub>– P 25 sur l'efficacité de la dégradation du MB par le procédé US/ UV<sub>254</sub> / TiO<sub>2</sub> a été étudié. Nous avons suivi la dégradation de 3 mg/L de MB à différentes concentrations de TiO<sub>2</sub>- P25 allant de 0,01 à 0,25 g /L. Le mélange réactionnel doit être maintenu sous agitation constante pendant 20 minutes, à l'abri de la

lumière pour atteindre le temps d'équilibre estimé, avant irradiation avec une lampe UV de 254 nm et les ondes ultrasonores US.



**Fig. III-9:** (a) Effet de la concentration de  $TiO_2$ -P25 sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé US/UV<sub>254</sub>/ $TiO_2$ - P 25, (b) cinétique de dégradation du pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

[MB] = 3 mg/L; pH = 5,9; P = 80 W; T = 22 °C.

**Tableau III.7:** Rendements et constantes de vitesse de dégradation du MB par US/UV<sub>254</sub>/ $TiO_2$ - P 25 en fonction de [ $TiO_2$ -P25] (30 min)

[ $TiO_2$ -P25] (g/L)	Rendement (%)	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
0,25	96	0.055	0.995
0,125	99	0.109	0.977
0,05	98	0.132	0.994
0,01	100	0.201	0.996

Les résultats obtenus montrent que :

- A [ $TiO_2$ - P 25] > 0,125 g/L : l'efficacité de dégradation diminue en raison d'un excès de catalyseur qui empêche la pénétration des irradiations UV<sub>254</sub>, le responsable de l'excitation des nanoparticules de photocatalyseur par la construction d'un écran à l'irradiation lumineuse incidente et par conséquent la diminution de l'activité catalytique [103].
- lorsque [ $TiO_2$ - P 25] < 0,125 g/L : la dégradation du colorant devient plus rapide, ceci s'explique par :

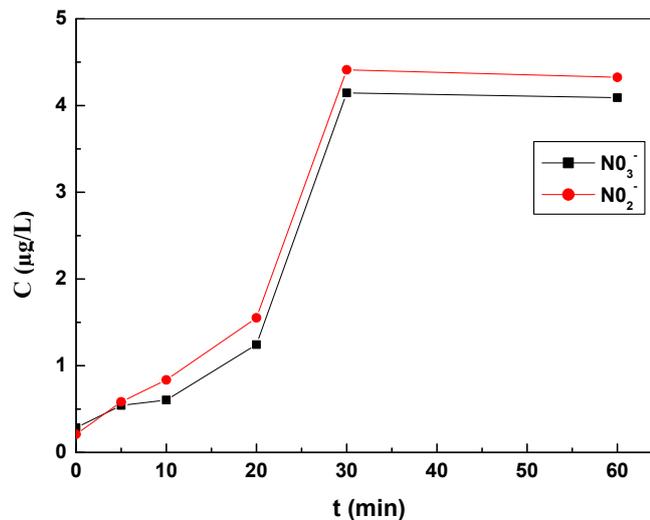
1) la facilité de pénétration des photons de lumière  $UV_{254}$  dans le milieu aqueux qui excitent les nanoparticules de  $TiO_2$ , et à l'abondance des sites actifs pour réagir avec la surface des groupes hydroxyles adsorbés ou de l'eau pour former les radicaux adsorbés  $HO\bullet_{ads}$ . Les radicaux  $HO\bullet$  qui sont produits à la surface du semi-conducteur quittent la surface vers la solution pour former  $HO\bullet$  libre comme montré dans l'Eq.(18).



2) Les ondes ultrasonores augmentent la génération des radicaux hydroxyles  $HO\bullet$  dans le milieu et aident les irradiations  $UV_{254}$  qui ne suffisent pas à eux seules à éliminer complètement le colorant.

L'ajout des ondes US au procédé photocatalytique augmente l'efficacité de dégradation.

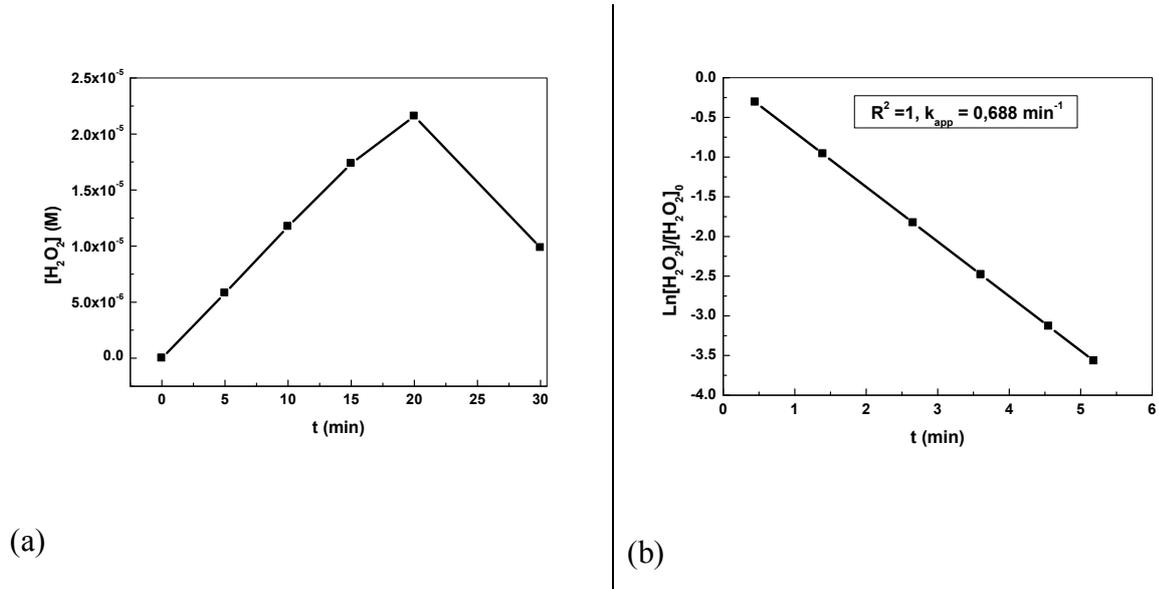
*c- Suivi des nitrates et nitrites :*



**Fig. III.10:** Evolution des nitrates et nitrites lors de la dégradation du MB par US/ $UV_{254}$ / $TiO_2$ - P 25. [MB] = 3 mg/L; [ $TiO_2$ -P25] = 0,01 g/L, pH = 5,9; P = 80 W; T = 22 °C.

De 0 à 30 minutes, les nitrates et les nitrites se forment en augmentant le temps de traitement. Il se stabilise par la suite en formant un palier. Ce qui explique que les sous produits organiques formés ne portent pas un groupe nitreux après 30min.

d- Suivi de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



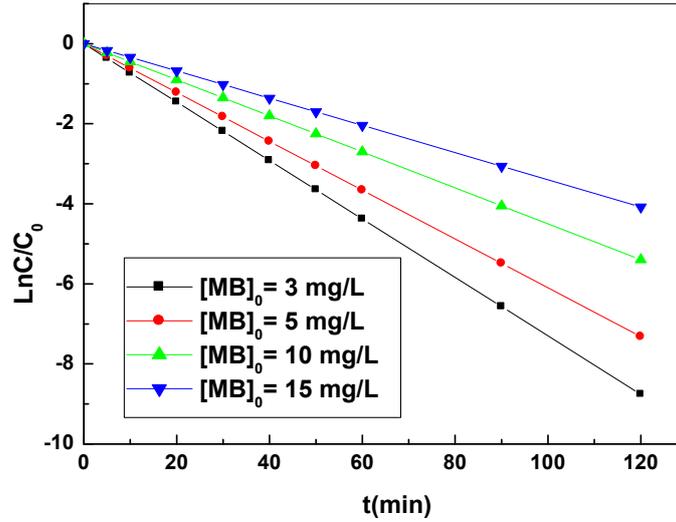
**Fig.III.11:** Dosage (a) et Cinétique d'évolution (b) du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de la dégradation du MB par le procédé US/UV<sub>245</sub>/TiO<sub>2</sub>-P25. [MB] = 3 mg/L; [TiO<sub>2</sub>-P25] = 0,01 g/L, pH = 5,9; P = 80 W; T = 22 °C.

La figure ci-dessus illustre que la concentration de peroxyde d'hydrogène augmente en fonction du temps jusqu'à 20 min, Ceci peut être expliqué par son régénération au cours du procédé sono-photocatalytique. Au-delà de ce temps, nous avons remarqué une chute en concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, qui implique la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en formant les radicaux hydroxyles HO• selon les équations suivantes :



e- Effet de concentration du MB :

Un autre paramètre peut affecter la dégradation du MB, c'est sa concentration initiale. En fixant le pH de la solution qui le pH libre (5,9), la quantité de TiO<sub>2</sub> (0.01g/L), et en variant la concentration initiale de MB 3, 5, 10 et 15 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III. 12 et tableau III.8.



**Fig.III.12:** Effet de la concentration initial la dégradation du MB par le procédé US/UV<sub>245</sub>/TiO<sub>2</sub>-P25.; [TiO<sub>2</sub>-P25] = 0,01 g/L, pH = 5,9; P = 80 W; T = 22 °C.

**Tableau III.8 :** les constantes de vitesse de la dégradation du MB en fonction de la concentration initiale

[MB] (mg/L)	3	5	10	15
<b>K<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0.073	0.061	0.045	0.034
<b>R<sup>2</sup></b>	0.999	0.999	0.999	0.999

Les résultats représenté sur la figure III.12 et le tableau III.8 montrent qu'il y a un effet considérable de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de dégradation sonophotocatalytique. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (HO•, h<sup>+</sup>), à des faibles concentrations. De plus, à forte concentration, la diminution de la pseudo constante de vitesse peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires [104].

*f- Etude de modèle Langmuir-Hinshelwood*

La vitesse globale de la dégradation photocatalytique sur une surface catalytique est donnée, en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir c'est-à-dire s'adsorbent à la surface du photocatalyseur. On aboutit alors

à une équation reliant la vitesse initiale à la concentration du substrat à l'équilibre, et dont l'expression de la vitesse initiale est donnée par l'équation suivante:

$$V_0 = \frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (82)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH}} \frac{1}{C_0} \quad (83)$$

Avec :

$$V_0 = -\ln \frac{C}{C_0} = k_{app} t \quad (84)$$

En remplaçant eq. 84 dans l'eq.83, on trouve :

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r} C_0 + \frac{1}{k_r K_{LH}} \quad (85)$$

Où :

$V_0$ : Vitesse de la réaction de dégradation de substrat;

$C_0$  : Concentration initiale du polluant (mg/L) ;

$C$  : Concentration du polluant (mg/L) ;

$t$  : Temps de traitement (min) ;

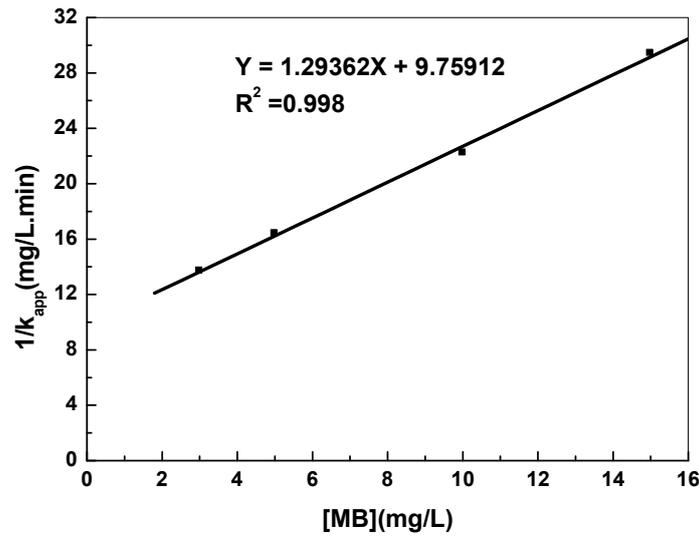
$k_r$ : Constante de la réaction (mg/Lmin) ;

$K_{LH}$ : Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation (L /mg).

$K_{app}$  : Constante apparente de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ )

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood  $k_r$  et  $K_{LH}$  sont déterminées par la représentation graphique de cette équation (85).

Le tracé de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  du MB en présence de  $\text{TiO}_2$ - P25 est montré sur la figure III.13. La courbe de la figure III.13 montre une relation linéaire entre  $1/k_{app}$  et  $C_0$ . La pente de la droite obtenue correspond à  $1/k_r$  et l'ordonnée à l'origine est égale à  $(1/k_r K_{LH})$ . les résultats sont représenté dans le tableau III.9.



**Fig.III.13** : représentation linéaire du modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood

**Tableau III.9** : Les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour la sonophotodégradation de MB en présence de  $TiO_2$ -P25.

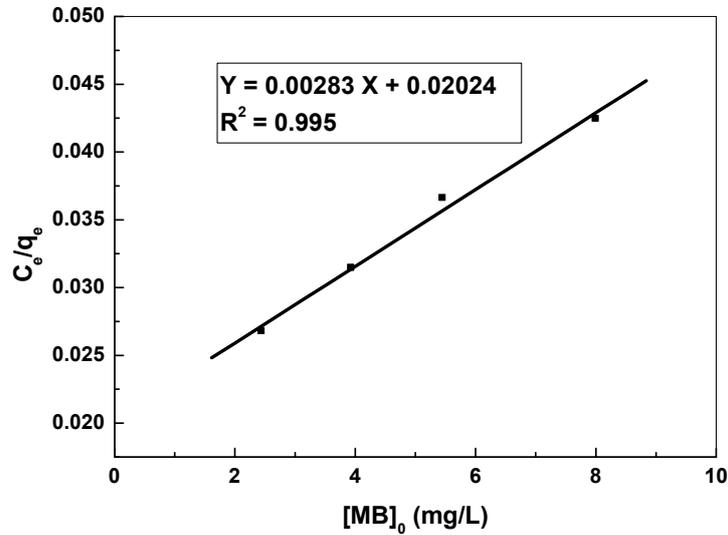
$k_r$ (mg/L.min)	$K_{LH}$ (L/mg)	$R^2$
0.773	0.133	0.998

Les coefficients de corrélation calculés pour les données expérimentales et le modèle sont relativement bons. On peut considérer que la dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood dans la gamme de concentration expérimentale étudié.

La modélisation de Langmuir-Hinshelwood est globalement satisfaisante pour modéliser la dégradation du MB par  $TiO_2$ -P25. A partir des vitesses initiales de dégradation mesurées pour différentes concentrations initiales en MB, les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood ont été calculés. En termes de comparaison, en absence et en présence de la lumière, nous constatons que la valeur de la constante d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood ( $K_{L-H} = 0,133$  L/mg) est proche de celle du modèle de Langmuir ( $K_L = 0,139$  L/mg).

Pour établir la constante de Langmuir  $K_L$ , à l'équilibre, nous devons tracer la courbe  $C_e/Q_e = f(C_e)$  représenté dans la figure III.14. C'est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer  $Q_{max}$  et  $K_L$ . Selon l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (86)$$



**Fig.III.14** : représentation de l'isotherme de Langmuir

Alors la dégradation sono-photocatalytique du MB suit d'une manière satisfaisante le modèle de Langmuir-Hinshelwood. S. Khezrianjoo et al. Ont trouvé des résultats similaires pour la dégradation du jaune Metanil par le ZnO, les constante des deux modèles étudiée sont respectivement  $K_{LH} = 0.155$  L/mg et  $K_L = 0.168$  L/mg [105].

*g- Détermination du taux de recouvrement  $\theta$*

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface de TiO<sub>2</sub>-P25 peut être évalué par la relation suivante:

$$\theta = \frac{k_L C_0}{1 + k_L C_0} \quad (87)$$

Où :

$\theta$ : le taux de recouvrement (%)

$K_L$  : constante d'adsorption de Langmuir (L /mg)

$C_0$ : Concentration initiale du polluant (mg /L) ;

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.10 :** Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface de TiO<sub>2</sub>-P25 en fonction de la concentration initiale du BM

[BM] (mg /L)	3	5	10	15
$\theta$ (%)	31,86	41,93	49,13	67,52

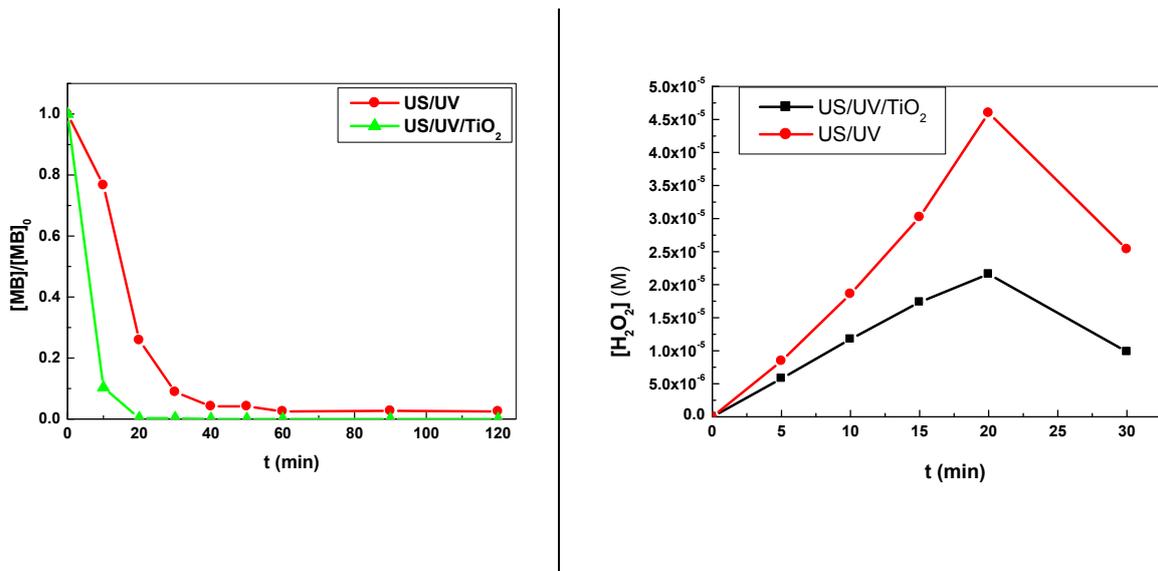
Les résultats présentés dans le tableau III.10 confirment qu'effectivement le taux de recouvrement de la surface augmente considérablement avec la concentration initiale du MB.

Ces résultats montrent que l'irradiation UV et les ondes US et la formation des espèces photogénérées n'influent pas sur la tendance de l'augmentation du taux de recouvrement avec la concentration, créant alors des conditions plus favorables à la réaction.

N.Bouanim a étudié la dégradation photocatalytique du méthyle orange par deux types de photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> P25 et PC500. Elle a trouvée que les taux de recouvrement des ces deux types de TiO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du méthyle orange, et ils sont plus importants dans le TiO<sub>2</sub> PC500 avec un taux de recouvrement de 99%. [104]

### III.3.2-Comparaison entre les procédés US /UV<sub>254</sub>/TiO<sub>2</sub>- P 25 et US/UV<sub>254</sub>

Dans ce paragraphe, nous allons faire une comparaison entre les procédé d'oxydation avancée étudiés précédemment en utilisant le dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour chaque procédé et pour vérifier le procédé qui a donné une meilleure dégradation du bleu de méthylène.



**Fig. III.15:** Dégradation du MB par US/UV<sub>254</sub>/TiO<sub>2</sub>-P25 contre la dégradation par US/UV<sub>254</sub>.

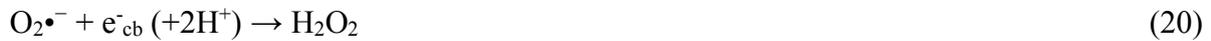
(a) taux de dégradation, (b) évolution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Tableau III.11:** Les rendement et constantes de vitesse pour chaque procédé.

Procédé	Rendement (%)	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $\times 10^2$	$R^2$
US/UV <sub>254</sub>	95	1.67	0,972
UV <sub>254</sub> /US/TiO <sub>2</sub> - P 25	100	7.36	0,996

Le taux de dégradation, du MB par le procédé US/UV<sub>254</sub>/TiO<sub>2</sub>- P 25 est supérieur à celui obtenu par le procédé US/UV<sub>254</sub>. La vitesse de la réaction est plus rapide avec un constante  $k_{app}$  égale à  $7.36 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , d'après le tableau III.11. Ces remarques ont été confirmées par le suivi de l'évolution de peroxyde d'hydrogène pour chaque procédé.

L'augmentation de la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a lieu dans les deux procédés à cause de sa régénération au cours du traitement jusqu'à une valeur maximale, puis il diminue ce qui implique sa dissociation en produisant les radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel. Dans les systèmes aérés, les espèces oxydantes telles que l'oxygène O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> et le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se produisent dans le site de réduction, et des réactions radicalaires ont lieu :



La dissociation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été rapide par le couplage des ondes US et les irradiations UV à un semi conducteur, le TiO<sub>2</sub>-P25 dans ce cas, ce qui engendre une augmentation appréciable dans les rendements de dégradation par rapport au procédé US/UV.

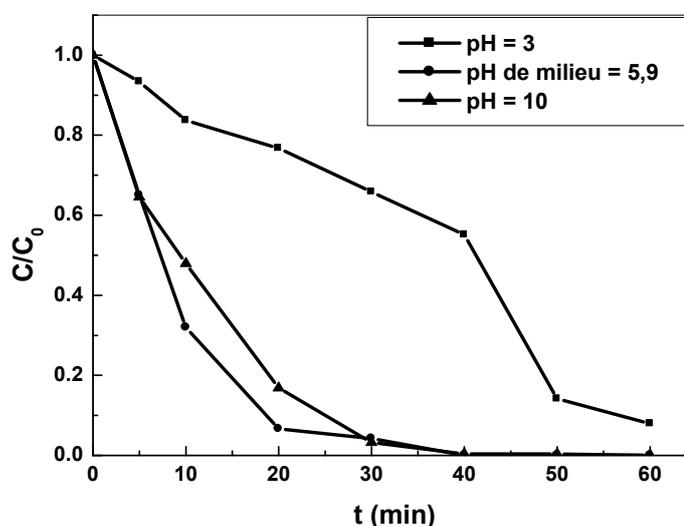
Le procédé sono-photocatalytique a été noté plus efficace pour l'élimination du MB.

### III.4- Dégradation du bleu de méthylène par les persulfates

#### III.4.1- Les paramètres influençant le procédé

##### a- Effet de pH :

L'élimination des polluants par les radicaux sulfates  $SO_4^{\cdot-}$  est affectée par le pH de la solution aqueuse à traiter. Dans cette étude, nous avons varié le pH entre acide (pH = 3), pH du milieu (pH = 5,9) réactionnel et alcalin (pH = 10), en fixant la concentration de MB à 5 mg/L dans un volume de 300 mL et la quantité de persulfate  $S_2O_8^{2-}$  de 1 g/L à température de 70 C°. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.16 et dans le tableau III.12.



**Fig. III.16:** Effet de pH sur la dégradation du MB par les persulfates  $S_2O_8^{2-}$ .

[MB] = 5 mg/L;  $[S_2O_8^{2-}]$  = 1 g/L; T = 70 C°.

**Tableau III.12:** Les rendements de dégradation du MB par les persulfates  $S_2O_8^{2-}$  en fonction de pH

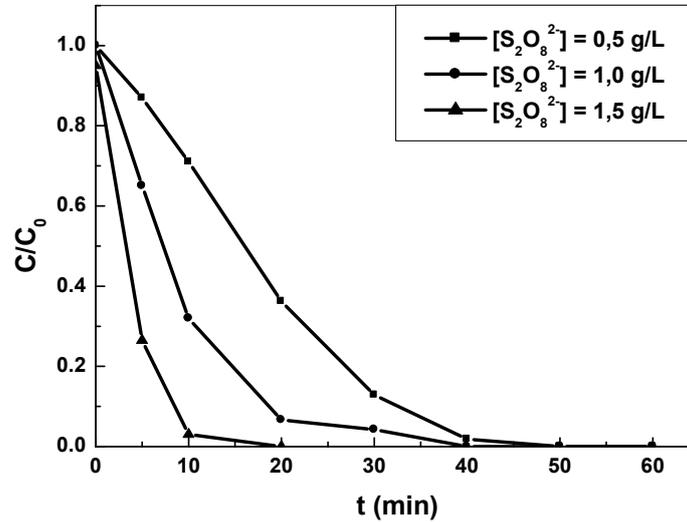
pH	Rendement (%)
3	45
5,9	100
10	99

L'élimination du bleu de méthylène par l'oxydation chimique in-situ en utilisant les persulfates est favorisée à pH du milieu réactionnel 5,9 (Rdt = 100% au bout de 40 min),

En outre, il est intéressant de noter que le pH de la solution dans toutes les expériences a diminué au cours du processus de réaction, tous les pH finaux se situent entre 3 et 2,2, à cause de la décomposition des persulfates et de la formation d'espèces acides. Ghauch et al. ont

trouvé des résultats similaires, d'où ils ont effectué une dégradation du MB par persulfate activé thermiquement [92].

*b- Effet de concentration de  $S_2O_8^{2-}$*



**Fig.III.17** : Effet de  $[S_2O_8^{2-}]$  sur la dégradation du MB par les persulfates.

$[MB] = 5 \text{ mg/L}$ ;  $pH = 5,9$ ;  $T = 70 \text{ C}^\circ$ .

**Tableau III.13**: Rendements de dégradation du MB par PS en fonction de  $[S_2O_8^{2-}]$ .

$[S_2O_8^{2-}]$ (g/L)	Rendement (%)
0,5	64
1,0	94
1,5	100

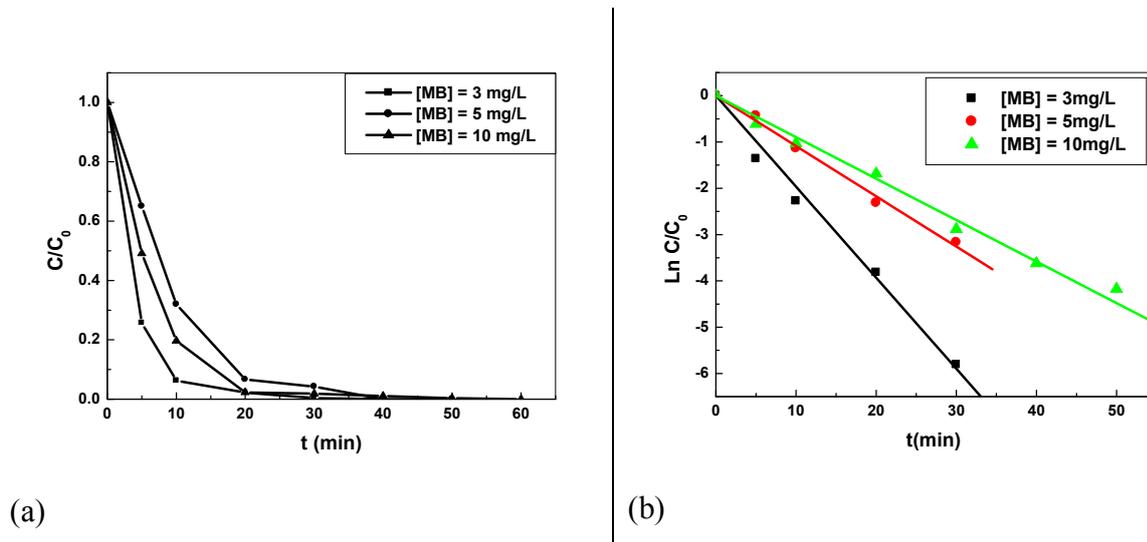
Le taux d'oxydation de MB augmente lorsque la concentration initiale en persulfate augmente. Pour les faibles concentrations en  $S_2O_8^{2-}$ , la transformation de MB est lente. En effet, les taux de décoloration obtenus sont récapitulés dans le tableau III.13. Cependant, une décoloration totale est observée pour des concentrations plus élevées grâce à une production plus importante des radicaux oxydants  $SO_4^{\bullet-}$ . Avec  $[S_2O_8^{2-}] = 1,5 \text{ g/L}$ , une élimination totale du MB a été atteinte après 20 min de chauffage. Ces résultats ont montré que le persulfate est efficacement activé avec la chaleur, car plus de radicaux sulfate peuvent être générés (éq.57).



Hou et al. ont étudié l'influence de la concentration initiale en PDS sur la dégradation de la tétracycline. Les valeurs testées en PDS sont : 20, 50, 100, 200 et 400 mM. L'efficacité de dégradation de la tétracycline augmente significativement quand on augmente la concentration de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans l'intervalle allant de 20 à 200 mM, cependant, quand la concentration en PDS a été augmentée au-delà de 200 mM, l'efficacité de dégradation diminue. L'excès en PDS engendre une production d'anions sulfates et non pas des radicaux sulfates, ce qui explique la diminution de l'efficacité quand la concentration en PDS a été fixée à 400 mM [106].

*c- Effet de concentration en MB :*

La concentration du polluant est un autre facteur qui peut affecter le processus d'oxydation par les persulfates. Nous avons varié la dose de bleu de méthylène, de 3 à 10 mg/L, en fonction du temps de traitement, et gardé les autres paramètres constants (voir figure III.18).



**Fig.III.18:** (a). Effet de  $[\text{MB}]_0$  sur la dégradation du MB par les persulfates. (b). cinétique du pseudo 1<sup>er</sup> ordre.  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \text{ g/L}$ ;  $\text{pH} = 5,9$ ;  $T = 70 \text{ C}^\circ$ .

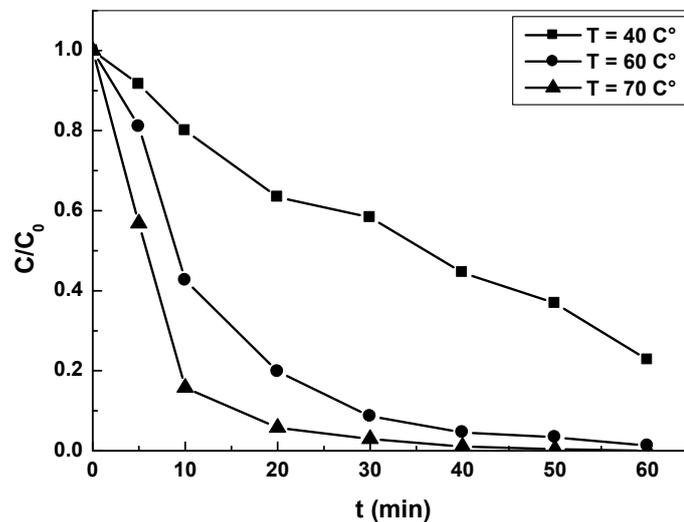
**Tableau III.14:** Rendements de dégradation du MB par les persulfates en fonction de  $[\text{MB}]$ .

$[\text{MB}]$ (mg/L)	Rendement (%)	$k_{\text{app}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
3	100	0.196	0.996
5	100	0.108	0.996
10	98	0.089	0.993

Le tableau ci-dessus résume les taux d'oxydation du bleu de méthylène par les persulfates en fonction de la concentration du polluant. Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation augmente avec la diminution en concentration du MB. Alors à des faibles concentrations du MB, la quantité des radicaux sulfates est en excès par rapport à la quantité des entités organiques à oxyder. En effet, l'augmentation de la concentration du MB accroît le nombre de molécules du MB pour le même nombre de radicaux sulfates produits. Par conséquent, la quantité de radicaux n'est pas suffisante pour dégrader la forte concentration en composé cible, ce qui mène à une diminution de l'efficacité de traitement [107,108]. Par ailleurs, les radicaux sulfates sont des espèces très réactives à durée de vie courte et qui ne s'accumulent pas dans le milieu réactionnel [107]. De ce fait, l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire a été appliquée à la concentration en radicaux sulfates et la réaction d'oxydation du MB par les  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  a été assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.

*d- Effet de température*

La température est un facteur très important dans le procédé d'oxydation par les persulfates, car ce dernier est activé sous la chaleur comme nous l'avons décrit précédemment dans le chapitre I (§§ I.2.4.4). Les expériences mènent à dégrader 5 mg/L de MB à pH du milieu avec une dose de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  égal à 1 g/L, et à différentes température 40,60 et 70 °C.

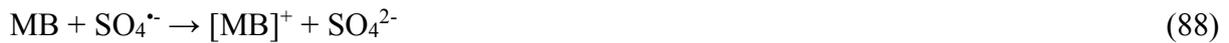


**Fig.III.19:** Effet de la température sur la dégradation du MB par les persulfates. [MB] = 5 mg/L;  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1$  g/L; pH = 5,9.

**Tableau III.15:** Rendements de dégradation du MB par les persulfates en fonction de la température.

Température (C°)	Rendement (%)
40	78
60	98
70	100

Nous constatons, d'après ces résultats, que la décoloration complète de MB est atteinte à 60 et 70 C°. Cependant, à 40 C°, une décoloration partielle s'est produite avec un taux de 78 %. Ceci est dû à la libération progressive directe de radicaux sulfates et formation indirecte de radicaux hydroxyles, selon les équations (57 et 65), également responsable de la transformation des MB en dérivés de MB incolores (éq. 88) ou partiellement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O par minéralisation [92].



Yong-Beom Kim. et al. ont étudié l'effet d'une combinaison de l'irradiation micro-onde (MWI) et persulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, SPS) sur la décoloration et la décomposition du bleu de méthylène. Le taux de dégradation du MB (50 mg/L) a été augmenté et accéléré par MWI, atteignant 99.9% après chauffage à 90 C° pendant 8 minutes et à la puissance 600 W en présence de 5 g/L de SPS; ce qui est supérieur au taux de dégradation (98.3%) par chauffage conventionnel pendant 30 minutes [109].

*e- Calcul d'énergie d'activation :*

Il est important de connaître l'énergie d'activation de persulfate. Pour cela, la loi d'Arrhenius a été utilisée pour cet objectif. La loi est donnée par l'équation suivante :

$$k_{obs} = A. e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (89)$$

Où :

k<sub>obs</sub> : constante de vitesse de la réaction ;

A : facteur de fréquence ;

E<sub>A</sub> : énergie d'activation en J/mol ;

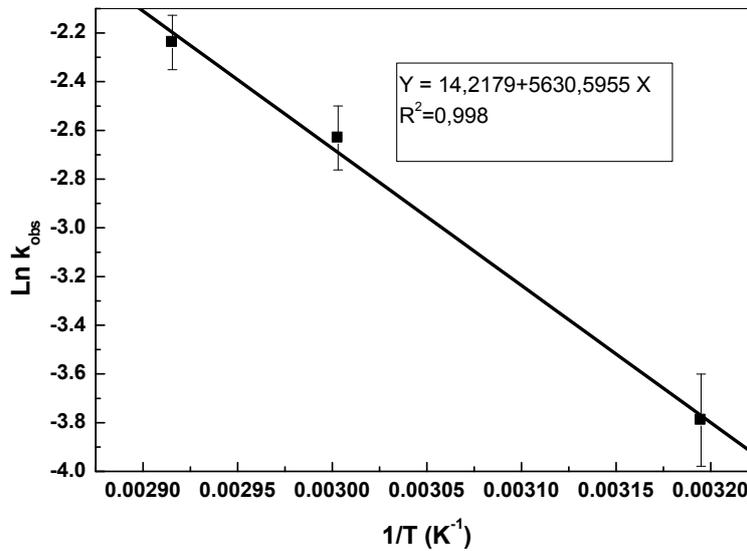
T : température en K ;

R : constante des gaz rares, égal à  $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Pour extraire  $E_A$  de l'équation (89), on doit intégrer l'équation pour obtenir la formule linéaire suivante :

$$\ln k_{obs} = \ln A - E_A/RT \quad (90)$$

Nous avons tracé la courbe  $\ln k_{obs} = f(1/T)$  à partir la figure III.20.



**Fig.III.20:** Graphe d'Arrhenius pour la dégradation du MB par les persulfates activés thermiquement. [MB] = 5 mg/L; [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1 g/L; pH = 5,9.

D'après l'équation (90), l'énergie d'activation déterminée  $E_A = 46,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cela permet de la corrélérer avec le principe de la cinétique du pseudo-premier ordre où la concentration de l'oxydant doit rester largement supérieure par rapport à celle de la molécule traitée. Les radicaux sulfates et hydroxyles sont tous les deux responsables de l'oxydation du MB en dérivés incolores. L'activation de persulfates à des températures supérieures à 40 C° devient difficile à l'échelle industrielle, nous pensons à la remplacer par l'énergie solaire à moindre prix et plus d'efficacité.

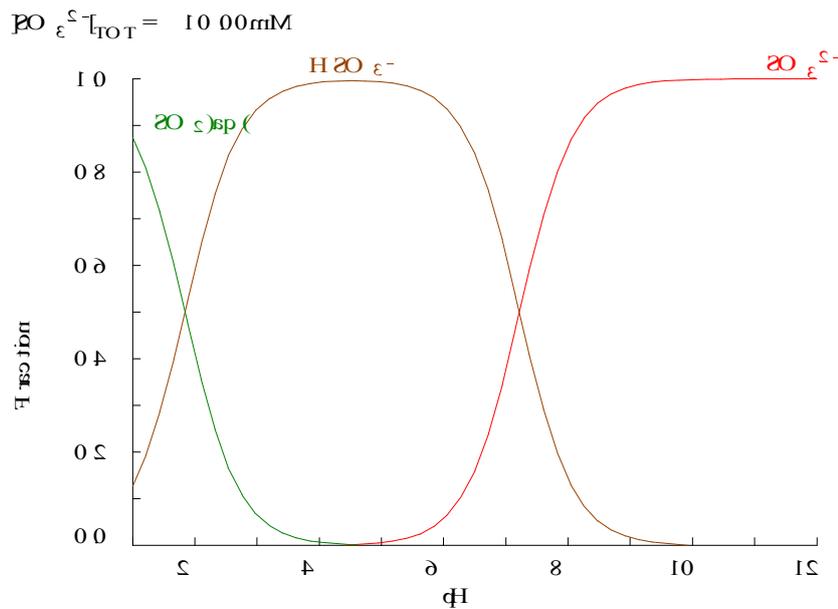
### III.5- Oxydation du bleu de méthylène par le bisulfite $\text{HSO}_3^-$

#### III.5.1- les paramètres influençant le procédé

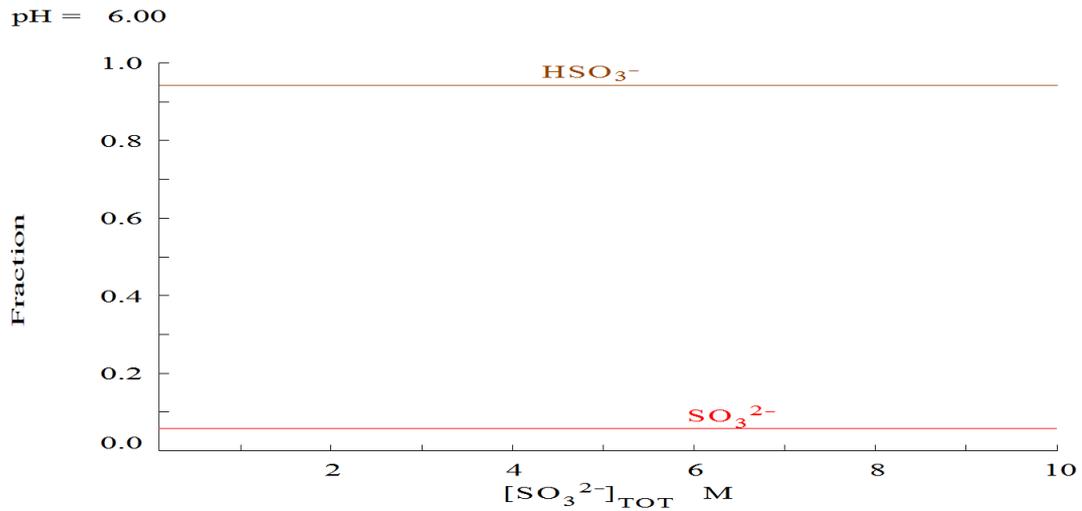
##### a- Effet de pH:

Pour étudier l'influence du pH sur le procédé, il faut d'abord connaître les domaines de prédominance de l'espèce chimique  $\text{HSO}_3^-$ . Le diagramme de prédominance illustré dans la figure III.21, qui a été élaboré à l'aide du logiciel MEDUSA, montre que l'ion  $\text{HSO}_3^-$  est la seule espèce prédominante de S(IV) à pH 3 - 6, tandis que la fraction de  $\text{HSO}_3^-$  diminue fortement lors de l'augmentation du pH de 1 à 3 ou de 6 à 9.

Dans la gamme de concentration de 1 -10,0 mM, l'ion  $\text{HSO}_3^-$  est la seule espèce prédominante de S(IV) (> 90%) à pH 6. Moins de 10% de S(IV) est du  $\text{SO}_3^{2-}$  dissous. Cela signifie que dans le système étudié dans ce travail, l'ion  $\text{HSO}_3^-$  est la seule espèce prédominante.(fig.III.22)

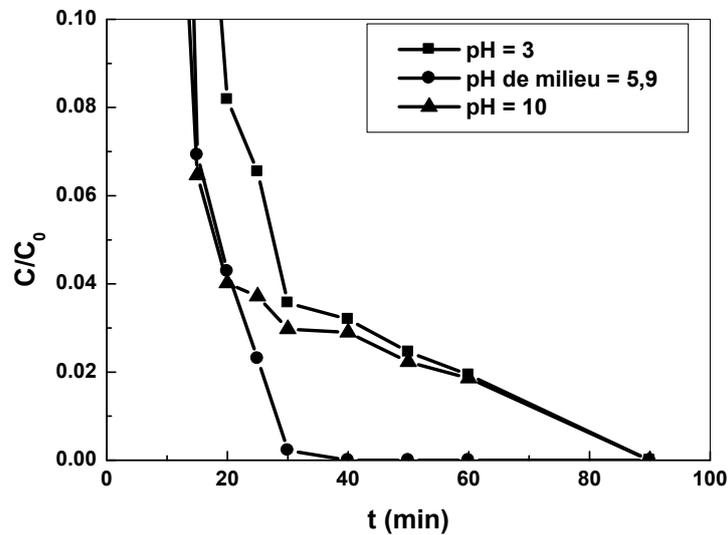


**Fig. III.21:** Répartition des espèces de 1 mM S(IV) dans des solutions aqueuses dans le domaine de pH compris entre 1 et 12.



**Fig. III.22:** Prédominance des espèces chimiques de S(IV) dans des solutions aqueuses à un pH égal à 6.

L'effet de pH sur l'élimination du colorant par le bisulfite est représenté sur la fig.III.23 et le tableau III.16.



**Fig.III.23:** Effet de pH sur la dégradation du MB par les bisulfites. [MB] = 5 mg/L;

[HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 1 g/L; T = 60 °C.

**Tableau III.16:** Rendements de dégradation du MB par les bisulfites en fonction de pH.

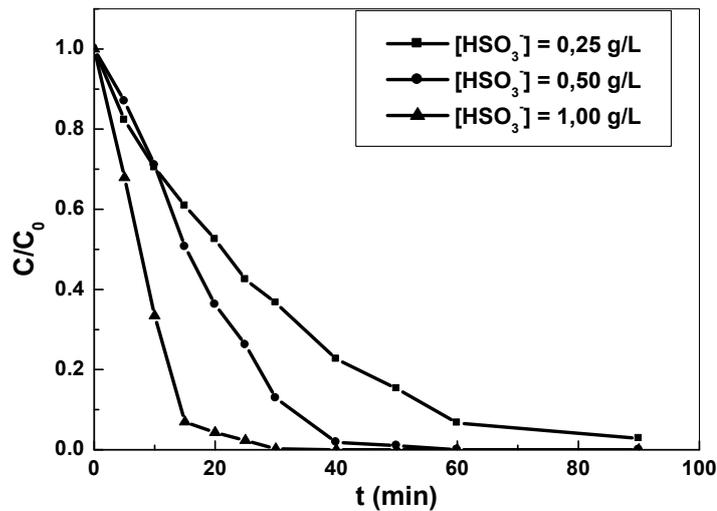
pH	Rendement (%)
3	96
5,9	100
10	97

L'élimination du bleu de méthylène par le bisulfite est totale à pH de milieu réactionnel naturel de la solution aqueuse de MB (pH = 5,9).

Le taux décroît à un pH inférieur (3) ou supérieur (10) à celle de pH de milieu. Ceci peut être expliqué par la prédominance de l'espèce bisulfite  $\text{HSO}_3^-$  dans l'intervalle  $3 < \text{pH} < 6$  (fig.III.22).

*b- Effet de concentration en bisulfite  $\text{HSO}_3^-$*

L'influence de la concentration de bisulfite et un autre facteur qui doit être vérifié dans cette étude. En variant la teneur en  $\text{HSO}_3^-$  de 0,25 – 1 g/L, à une température de 60 °C, et pH de milieu. La concentration de la solution traitée est de 5 mg/L dans un volume de 300 mL.



**Fig.III.24:** Effet de  $[\text{HSO}_3^-]$  sur la dégradation du MB par les bisulfites.  $[\text{MB}] = 5 \text{ mg/L}$ ;

pH = 5,9; T = 60 °C.

**Tableau III.17:** Rendements de dégradation du MB par les bisulfites en fonction de  $[\text{HSO}_3^-]$

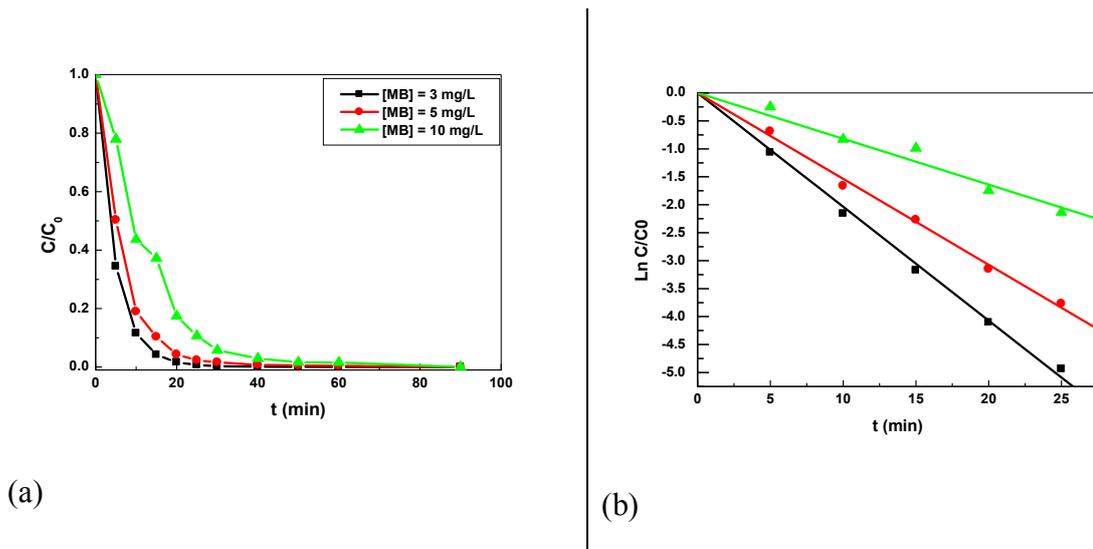
$[\text{HSO}_3^-]$ (g/L)	Rendement (%)
0,25	64
0,5	98
1,0	100

Le taux de dégradation du bleu de méthylène accroît en fonction de l'accroissement en concentration de bisulfite  $\text{HSO}_3^-$ , jusqu'à 1 g/L où le taux est de 100%. Nous pouvons expliquer ça par : Une augmentation de la concentration de bisulfite qui pourrait faciliter l'oxydation de MB et sa décoloration car elle génère des radicaux d'oxysoufre ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ ) (eq.67- 68).



*c- Effet de la concentration en MB*

L'étude de l'effet de la teneur de MB sur le procédé d'oxydation par bisulfite a été effectuée en faisant varier les concentrations de MB de 3 – 10 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.25.



**Fig.III.25:** Effet de  $[\text{MB}]_0$  sur la dégradation du MB par les bisulfites (a), cinétique de dégradation (b).  $[\text{HSO}_3^-] = 1 \text{ g/L}$ ;  $\text{pH} = 5,9$ ;  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

**Tableau III.18:** Rendements de dégradation du MB par les bisulfites en fonction de  $[MB]_0$

<b>[MB] (mg/L)</b>	<b>Rendement (%)</b>	<b><math>k_{app}</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>3</b>	100	0.203	0.998
<b>5</b>	98.6	0.153	0.997
<b>10</b>	94	0.083	0.986

Les rendements d'élimination du MB ont été maximaux à de faibles concentrations (3 et 5 mg/L). Par contre à une concentration de 10 mg/L, le rendement diminue. Les constantes de vitesse, récapitulés dans le tableau III.18, confirme notre observation, le processus de dégradation est contrôlé par le modèle cinétique de pseudo 1<sup>er</sup> ordre. La dégradation est plus rapide lorsque la concentration en colorant est plus faible, ce qui conduit à conclure que la formation des radicaux oxydants est plus rapide.

H. Wang et al. Ont interprété cela, par élévation du nombre des molécules de polluant autour des radicaux réactifs à une plus haute concentration, rapportant un taux plus élevé de dégradation [110].

R. Dou et al. Ont testé l'efficacité de bisulfite activé par les nanoparticules de CoO sur la dégradation du bleu de méthylène. Des taux de dégradation de MB de 91.5% en 1 min et de 99.4% en 6 min ont été obtenus [111].

# Chapitre IV

## Optimisation et modélisation du procédé Fenton

---

Nous allons entamer dans ce chapitre l'optimisation de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton, en utilisant la méthode du plan d'expérience par la surface de réponse. Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

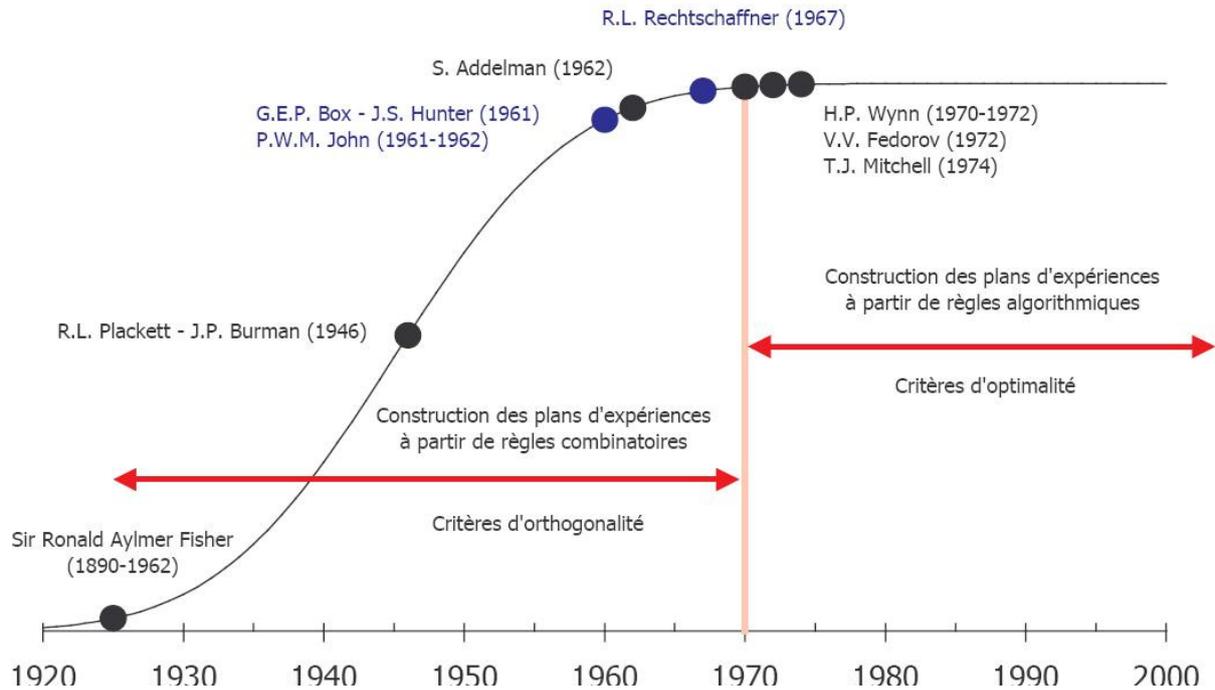
On peut notamment citer :

- industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques
- industries mécaniques et automobiles
- industries métallurgiques

La méthode de surface de réponse RSM est actuellement la méthode la plus couramment utilisée d'optimisation des processus [112], que nous allons décrire par la suite.

#### **IV.1- Historique du plan d'expérience**

La méthodologie d'expérimentation de conception (PPE) est une méthode initiée par Mr R. A. Fisher (statisticien britannique) en 1920 [113]. Les premiers utilisateurs de cette méthode étaient des agronomes, qui ont rapidement compris la valeur des conceptions expérimentales. Dans les années 1960, grâce aux travaux de Taguchi [113], les industries japonaises ont utilisé des conceptions expérimentales pour améliorer la variabilité des processus. Après le Japon, des modèles expérimentaux ont été utilisés aux États-Unis dans les années 80 et en Europe dans les années 90.



**Fig. IV.1** : Evolution des méthodes de plan d'expériences [113]

La conception de plan d'expériences (MPE) tente de déterminer la relation entre deux types de grandeurs :

- La réponse : qui correspond à la grandeur physique étudiée ;
- Les facteurs : qui correspondent à des grandeurs physiques qui peuvent être modifiées par l'expérimentateur et devraient affecter les changements de réponse.

La construction de la conception expérimentale comprend l'extraction du champ expérimental du nombre  $N$  de combinaisons spécifiques suffisants pour estimer, avec une incertitude à la fois la plus petite mais aussi uniforme, les inconnus  $p$  (additif ou polynômial) du modèle. Il est préférable de respecter les contraintes techniques et économiques de la recherche.

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

- Les études de criblage ou screening : La technique de dépistage peut déterminer les facteurs qui ont une influence statistiquement significative sur les variations de réponse parmi les facteurs déterminés par l'expérimentateur. Cela simplifie implicitement le problème. Nous cherchons pourquoi les réponses sont différentes (en fonction de quels facteurs). En plus des facteurs d'influence, les interactions entre les facteurs qui ont un impact significatif sur la réponse peuvent également être déterminées.

- Les études de surface de réponse (MSR) : La variation de réponse est calculée sur la base de facteurs influents et d'interactions précédemment considérés. Cette étude est plus quantitative, et le but est de déterminer comment la réponse change. L'introduction et l'application de cette méthode seront complétées dans ce chapitre.

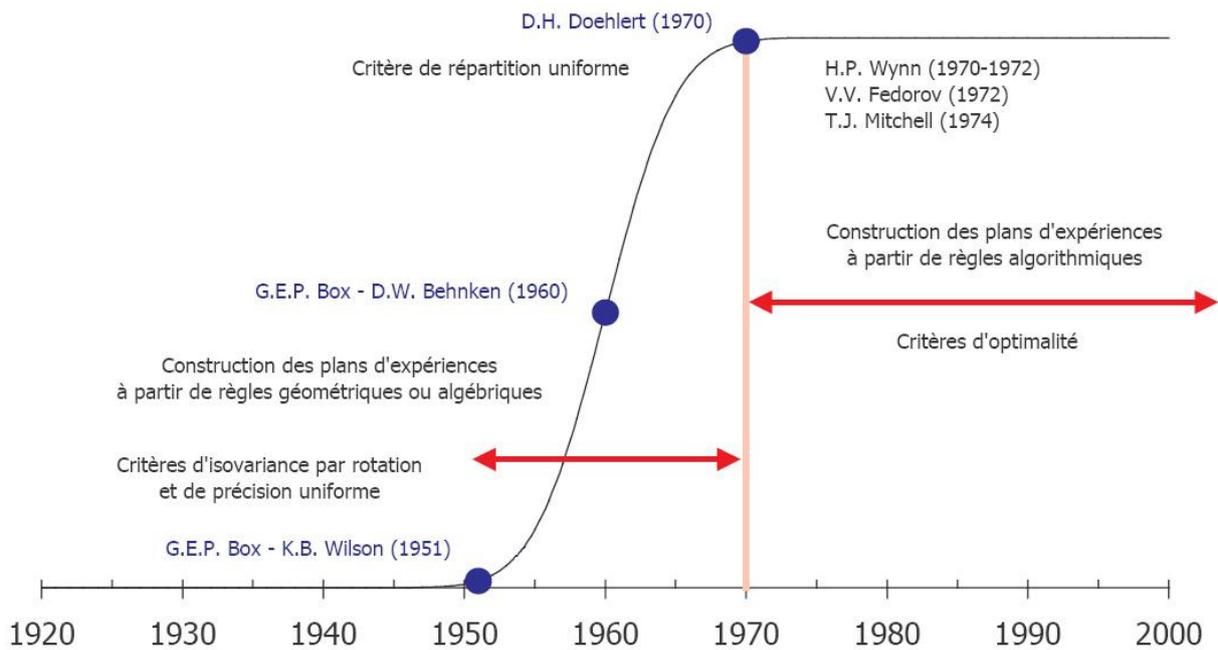
Une dépendance fondamentale existe entre l'objectif recherché (screening ou MSR) et la définition du plan d'expériences. Cependant, dans les deux cas, les étapes de la démarche se déroulent dans un ordre similaire à savoir :

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

#### **IV.2-Historique de surface de réponse :**

Dans la seconde moitié du 20e siècle, un plan expérimental pour étudier les surfaces de réponse est apparu. Par rapport aux dispositifs expérimentaux qui sont coûteux pour étudier l'influence des facteurs, car ils nécessitent plus de tests, mais il est possible d'atteindre un objectif spécifique de répondre à la recherche d'un optimum. Le modèle en construction de ce type de plan a la forme d'un polynôme carré.

Les plans réalisés avant 1970 peuvent être utilisés dans les champs isotropes. En présence d'une ou plusieurs contraintes rationnelles, il est nécessaire de trouver le meilleur plan basé sur l'utilisation d'un algorithme d'échange dont la technologie est apparue après 1970, comme le montre la figure IV.2. Dans tous les cas, les résultats des tests doivent être analysés par le biais du calcul des coefficients du modèle, la méthode des moindres carrés est donc requise. L'évolution des plans d'expériences pour l'étude de surfaces de réponse peut se schématiser comme l'indique la figure IV.2 :



**Fig.IV.2** : Evolution des techniques de surfaces de réponse [113]

Le temps de développement du plan expérimental pour l'étude de la surface de réponse est plus courte que le temps de développement du plan d'expérience pour la recherche d'effets des facteurs. En effet, l'évolution des plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponse s'étend de 1950 à 1970, nous avons vu que l'évolution des plans pour l'étude des effets des facteurs a débuté dès 1925 pour s'achever également vers 1970. Si l'on fait exception des plans pour l'étude de mélange, cette période s'articule autour de trois travaux [113]:

- Les plans composites centrés proposés par G.E.P. Box et K.B. Wilson en 1951 [114].
- Les plans proposés par G.E.P. Box et D.W. Behnken en 1960 [115].
- Les réseaux uniformes proposés par D.H. Doehlert en 1970 [116].

Habituellement, il est possible de calculer le nombre N de traitement expérimental de la conception des composites centrés et du réseau de Doehlert. En revanche, pour le plan proposé par Box et Behnken, il est généralement impossible de calculer le nombre de traitements N.

#### **IV.3- Les plans composite centrés :**

La conception des plans composites centrés utilise la méthode de la surface de réponse et sa construction qui comprend l'ajout du point étoile du plan factoriel complet. Cependant, par rapport aux autres types de plans, ils sont assez «gourmands» en nombre de tests, mais lorsque le nombre de facteurs étudiés est petit (entre 2 et 4), le nombre reste raisonnable. Le nombre d'expériences dans un plan composite centré est donné par la relation suivante :

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (91)$$

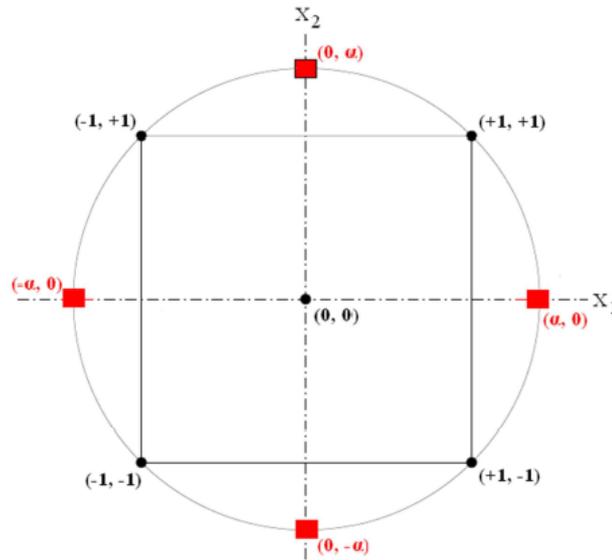
où k est le nombre de facteurs d'entrée. Un plan composite centré se décompose en somme de trois quantités:

- un plan factoriel complet  $2^k$  ;
- deux points en étoile par facteur qui sont positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance  $\alpha$  du centre du domaine, nous verrons par la suite que:  $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$ . Ces points aident à évaluer le terme carré du modèle polynomial, c'est-à-dire qu'ils fournissent des informations sur la courbure de la surface correspondante ;
- $n_0$  représente les répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique. Dans le cas où les expériences sont des simulations numériques, le nombre de répétitions au centre du domaine expérimental est égal à 1 (pas d'erreur expérimentale).

Ils existent trois types de plans composites centrés dans la littérature, ils sont cités dans les paragraphes suivants.

##### **IV.3.1- Plan composite centré ordinaire : circumscribed central composite (CCC) :**

Dans ce type de plan, chaque facteur prend cinq niveaux et le domaine expérimental est un domaine sphérique. Dans ce cas, compte tenu de la relation de codage des facteurs, le domaine expérimental est donc gravé dans un cercle de rayon  $\alpha$  (voir figure IV.3).



**Fig.IV.3** : points expérimentaux d'un plan CCC pour  $k = 2$  facteurs

Les deux axes de la figure représentent la variation de deux facteurs codés. Ce plan est composé de trois familles de combinaisons entre les niveaux des facteurs :

Les sommets du domaine, définis à partir des combinaisons des niveaux  $-1$  et  $+1$  des facteurs. Ces points représentent les traitements expérimentaux d'un plan factoriel complet. Lorsque le nombre de facteurs devient important ( $k > 4$ ), pour que le nombre d'expériences n'augmente pas rapidement, il est possible de ne réaliser qu'une fraction régulière ou irrégulière de cet ensemble de sommets. Pour  $k = 5$  à  $7$  facteurs, on réalise  $2^{k-1}$  sommets ; pour  $k = 8$  et  $9$  facteurs, on réalise  $2^{k-2}$  sommets [117] ;

- ✓ les points en étoile qui se situent sur chacun des axes (deux points par axe). L'objectif ici est d'estimer les courbures de la surface de réponse. Ils sont situés à une distance  $\alpha$  à déterminer ;
- ✓ le centre du domaine  $(0, 0)$  qui fait l'objet de répétitions dont le nombre est noté  $n_0$ .

Dans le cas de deux facteurs ( $k = 2$ ), la matrice d'expériences est alors donnée dans le tableau 1. Les quatre premières expériences représentent le plan factoriel complet (combinaisons possibles des niveaux  $-1$  et  $+1$  de chaque facteur). Les expériences 5 à 8 représentent les points en étoile, chaque facteur prend sa valeur la plus grande du plan. Le dernier point de la matrice représente le centre du domaine  $(0, 0)$ .

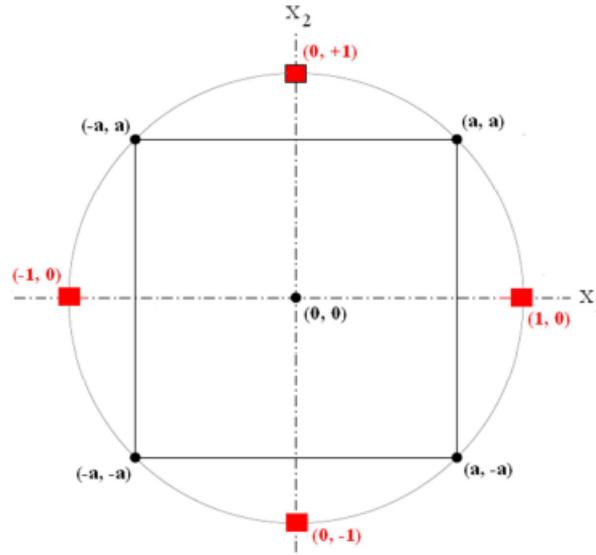
**Tableau IV.1** : matrice d'expérience du plan CCC

Plan CCC	Numéro d'expériences	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
Plan factoriel complet	1	-1	-1
	2	1	-1
	3	-1	1
	4	1	1
Point en étoile	5	$\alpha$	0
	6	$-\alpha$	0
	7	0	$\alpha$
	8	0	$-\alpha$
Point au centre du domaine	9	0	0

**IV.3.2- Plan composite centré inscrit : central composite inscribed (CCI)**

Le domaine expérimental occupé par un plan composite centré inscrit est un domaine sphérique (voir figure IV.4), la valeur de  $\alpha$  est égale à 1, les valeurs codées extrêmes sont alors -1 et 1.

Ce plan est composé d'un point au centre du domaine (0, 0), des sommets du domaine qui sont des combinaisons entre les niveaux  $-a$  et  $a$  de chaque facteur et des points en étoile qui sont situés à la distance unité du centre du domaine.



**Figure IV.4 :** points expérimentaux d'un plan CCI pour  $k = 2$  facteurs

Les plans CCI ont le même fonctionnement que les plans CCC décrits précédemment, l'avantage ici provient du fait que les valeurs extrêmes des facteurs codés sont -1 et +1, ce qui facilite le passage de la matrice d'expériences au plan d'expériences. Il suffit d'utiliser :

- $u_{\min} = u_0 - \Delta u$ , valeur minimale prise par le facteur  $u$  (-1 dans la matrice d'expériences).
- $u_{\max} = u_0 + \Delta u$ , valeur maximale prise par le facteur  $u$  (+1 dans la matrice d'expériences).

La valeur de  $a$  est donnée par eq.92 [117] :

$$a = \frac{\sqrt{k}}{k} \quad (92)$$

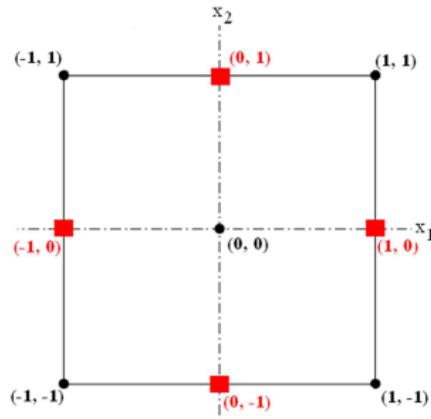
Dans le cas de deux facteurs,  $a$  est égal à 0,7071, les sommets du plan correspondent aux quatre premières expériences de la matrice (tableau IV.2), les expériences 5 à 8 représentent les points axiaux ou points en étoile, en considérant un seul point au centre du domaine (expérience 9). Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de recalculer le pas de variation  $\Delta U$  de chaque facteur puisque la valeur de  $\alpha$  est égale à 1.

**Tableau IV.2** : matrice d'expérience du plan CCI

Plan CCI	Numéro d'expériences	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
<b>Plan factoriel complet</b>	1	-0,7071	-0,7071
	2	0,7071	-0,7071
	3	-0,7071	0,7071
	4	0,7071	0,7071
<b>Point en étoile</b>	5	1	0
	6	-1	0
	7	0	1
	8	0	-1
<b>Point au centre du domaine</b>	9	0	0

**IV.3.3- Plan composite à faces centrées : central composite face centered (CCF)**

Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite trois niveaux qui sont -1, 0, et 1 (voir figure IV.5). Ces plans sont utilisés dans le cas où l'on ne connaît aucun point de fonctionnement du dispositif, le domaine expérimental est limité par un carré, ce qui donne la possibilité de trouver les optima qui se situent à côté des valeurs extrêmes des facteurs (ce qui n'est pas possible dans un domaine sphérique). La valeur de  $\alpha$  est égale à 1, les sommets du domaine sont des combinaisons avec les valeurs -1 et 1 des facteurs d'entrée, ce qui explique le nombre de niveaux de chaque facteur qui est limité à 3.



**Fig. IV.5 :** points expérimentaux d'un plan CCF pour  $k = 2$  facteurs

La matrice d'expériences pour un plan CCF est constituée aussi de trois parties comme le montre le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 :** points expérimentaux d'un plan CCF pour  $k = 2$  facteurs

Plan CCF	Numéro d'expériences	$X_1$	$X_2$
<b>Plan factoriel complet</b>	1	-1	-1
	2	1	-1
	3	-1	1
	4	1	1
<b>Point en étoile</b>	5	1	0
	6	-1	0
	7	0	1
	8	0	-1
<b>Point au centre du domaine</b>	9	0	0

Quelques applications de plan composite centré dans le domaine de la chimie sont présentées dans le tableau IV.4 [118]:

**Tableau IV.4** : Quelques applications de plan composite centré utilisées en chimie

Analytes	Echantillons	Technique d'analyse	Objectif de l'étude	Réf.
<b>Rose bengal</b>	Eau contaminé	UV-Vis	Développement d'un adsorbant a base des feuilles d'ananas pour éliminer les colorants des eaux usées.	[119]
<b>Immunoglobuline humaine G</b>	Mélange artificiel de protéines	HPLC	Optimiser la purification de ces protéines à partir d'un mélange	[120]
<b>Composés volatils</b>	Vinaigrette	CG	Optimiser l'extraction et la désorption analytique conditions d'une extraction par sorption sur un banc d'agitation pour ces analytes	[121]
<b>Diphényl ether polybrominé, biphenyls polybrominé et les naphthalènes polychlorénés</b>	sédiments	CG-MS	Optimisation des conditions expérimentales pour une méthode d'extraction assistée par micro-ondes et injection de grand volume	[122]
<b>Nickel</b>	pétrole	GF AAS	Élaborer une procédure pour la détermination directe  Ni utilisant une stratégie	[123]

			d'échantillonnage solide	
<b>As, Cd, Cu, Fe, Mg, Pb and Zn</b>	eau	AAS	Elimination des métaux lourds par clinoptilolite zeolites modifiée par MgO et NaOH	[124]
<b>Benzylisothiocynate</b>	Milieu bactérienne	ATIR-FTIR, UV-Vis	Développement des nanoparticules de Benzylisothiocynate dans un polymère au lequel servira de stratégie alternative remédiation antibactérienne augmentée	[125]

Nous cherchons dans ce travail à traduire les facteurs du procédé Fenton à travers des modèles quadratiques. Pour cela nous utiliserons la méthode des plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses qui nous permettra d'obtenir des modèles de la forme suivante :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} X_i X_j \quad (93)$$

$b$  représente les coefficients du modèle à identifier ( $b_0$  la constante,  $b_i$  les coefficients associés aux facteurs,  $b_{ii}$  les coefficients associés aux termes quadratiques et  $b_{ij}$  les coefficients associés aux interactions d'ordre 1),  $k$  désigne le nombre de facteurs  $X_i$  pris en considération dans le modèle.

#### IV.4- Variables codées

Afin de pouvoir comparer les «poids» des paramètres entre eux, il est préférable de ne pas utiliser la valeur de la variable naturelle  $U_{ij}$  qui dépend de l'unité utilisée. Pour surmonter cette difficulté, nous utiliserons la valeur de la variable de codage  $X_{ij}$ , dont l'origine correspond au centre du domaine expérimental. Les valeurs des variables codées sont définies de la manière suivante :

$$X_{ij} = (U_{ij} - U_j^0) / \Delta U_j \quad (94)$$

Avec

$X_{ij}$ : valeur de la variable codée  $j$  pour l'expérience  $i$

$U_{ij}$  : valeur de la variable naturelle  $j$  à l'expérience  $i$

$U^{\circ j}$ : valeur de la variable naturelle au centre du domaine

$\Delta U_j$  : pas de variation de la variable naturelle  $j$  (moitié de l'écart entre la valeur maximale et la valeur minimum de la variable).

Le modèle sera toujours calculé à l'aide des variables codées puis pour une meilleure lisibilité nous repasserons en variables naturelles pour l'exploitation des résultats.

#### **IV.5- Optimisation du procédé Fenton**

Pour confirmer l'efficacité du procédé Fenton, le modèle du plan composite face centrée (CCF)  $2^3 + \text{étoile}$  a été choisi. Il nécessite 16 essais pour obtenir un modèle de surface de réponse adéquat (tableau IV.6). Cette conception utilise trois facteurs : pH du milieu ( $X_1$ ), R ( $X_2$ ) et la concentration en Fe(II) ( $X_3$ ). Les variables indépendantes sont codées en trois niveaux, où les niveaux bas et haute sont représentés par -1 et +1, respectivement. Les points axiaux sont notés (0,0) où représente les niveaux moyennes (tableau IV.5). En ce qui concerne la réponse mesurée  $Y$ , elle représente le rendement de dégradation du bleu de méthylène pendant 30 minutes de traitement (exprimé en %).

**Tableau. IV.5 :** Niveaux des facteurs utilisés dans le plan composite à face centrée.

<b>Facteurs</b>	<b>Symboles des variables codés</b>	<b>Niveau bas (-1)</b>	<b>Niveau moyen (0)</b>	<b>Niveau élevé (+1)</b>
<b>pH</b>	$X_1$	2	3	4
<b>R</b>	$X_2$	8	16	24
<b>[Fe(II)] M</b>	$X_3$	0,00005	0,0001	0,00015

**Tableau IV.6** : plan factoriel complet du plan composite face centrée pour le procédé Fenton.

Nbr des essais	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y
	pH	R	[Fe(II)]	Rdt (%)
1	0	0	0	92,11
2	-1	-1	-1	89,15
3	+1	-1	-1	99,64
4	-1	+1	-1	56,61
5	+1	+1	-1	96,96
6	-1	-1	+1	94,5
7	+1	-1	+1	67,35
8	-1	+1	+1	98,86
9	+1	+1	+1	98,62
10	-1	0	0	93,16
11	+1	0	0	92,53
12	0	-1	0	93,76
13	0	+1	0	95,85
14	0	0	-1	95,84
15	0	0	+1	97,33
16	0	0	0	92,11

a- Analyse mathématique :

Pour notre étude, un modèle quadratique a été développé. L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

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

(95)

Où Y est la réponse, b sont les coefficients de régression et les X sont les niveaux des variables codés.

Les coefficients qui figurent dans cette équation sont récapitulés dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7** : Coefficients de régression pour les réponses Y

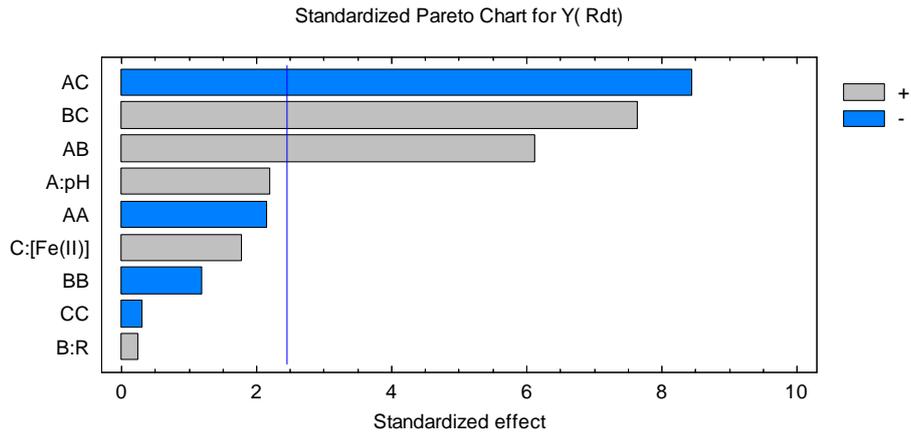
<i>Coefficient</i>		<i>Estimé</i>
Constant	b <sub>0</sub>	52,5406
A:Factor_X <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	33,7842
B:Factor_X <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	-3,6458
C:Factor_X <sub>3</sub>	b <sub>3</sub>	3,18692
AA	b <sub>11</sub>	-4,35621
AB	b <sub>12</sub>	0,887031
AC	b <sub>13</sub>	-195575,
BB	b <sub>22</sub>	-0,0374407
BC	b <sub>23</sub>	22140,6
CC	b <sub>33</sub>	-2,46483E8

En reportant les valeurs obtenues dans l'équation précédente (95), nous obtenons l'équation suivante :

$$Y = 52,5406 + 33,7842X_1 - 3,6458X_2 + 318692X_3 + 0,887031X_1X_2 - 195575X_1X_3 + 22140,6X_2X_3 - 4,35621X_1^2 - 0,0374407X_2^2 - 2,46483E8X_3^2 \quad (96)$$

Le signe positif indique un effet synergique, alors qu'un signe négatif indique un effet antagoniste.

*b- Interactions entre les facteurs :*

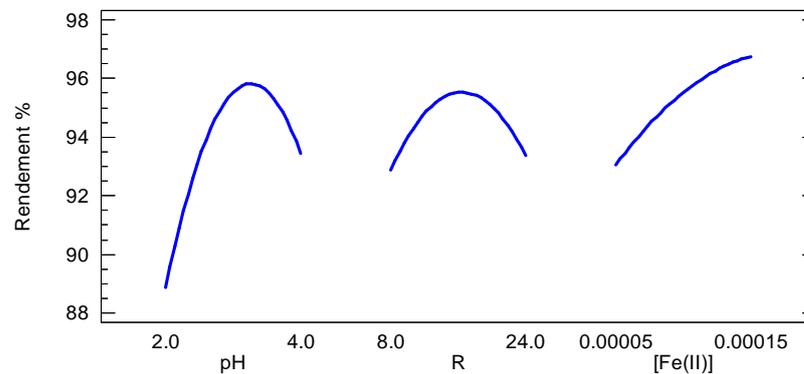


**Fig.IV.6** : Diagramme de pareto

Le diagramme de pareto montre que l'effet d'interaction du 1er ordre entre le pH et la concentration en fer ferreux Fe(II) est négatif, ce qui explique que l'augmentation du pH influe sur l'efficacité du fer ferreux Fe(II) sur la dégradation du bleu de méthylène. Il a un effet significatif, par contre l'effet d'interaction entre le pH et le rapport R, et entre ce dernier et la concentration du Fe(II) est positif, donc l'augmentation du rapport n'influe pas sur le pH et la concentration de Fe(II). L'interaction carrée du pH (AA), R (BB) et la concentration de Fe(II) (CC) a un effet significatif statiquement car l'augmentation du pH influe sur la dégradation du MB, suivi par l'effet de R (l'augmentation de R augmente le rendement de dégradation), et l'effet de concentration en Fe(II) (l'augmentation en concentration en Fe(II) augmente l'efficacité de dégradation à un certain niveau, au-delà la dégradation devient inefficace) (fig.IV.6).

La figure IV.7 présente l'effet de chacun des facteurs sur la dégradation du MB séparément et combinés. La figure IV.7.a montre l'effet particulière de chaque paramètre, elle est tracée en maintenant deux facteurs constants, et en suivant séparément le troisième facteur.

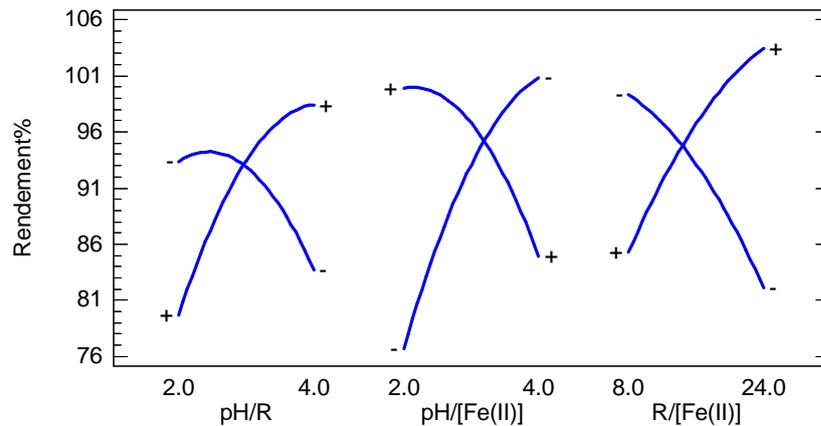
- L'augmentation du rendement de dégradation progressivement avec l'augmentation du pH jusqu'à un saut maximale, puis il commence à diminuer à un pH plus élevé.
- La même remarque a été mise pour R où aux deux extrémités de R, les rendements de dégradation sont faibles, par contre entre ces deux valeurs extrêmes, la valeur de Rdt% augmente.
- L'évolution progressive en concentration de Fe (II) engendre une augmentation du rendement de dégradation jusqu'à la valeur limite de Fe (II).



**Fig.IV.7** : L'effet particilières des facteurs

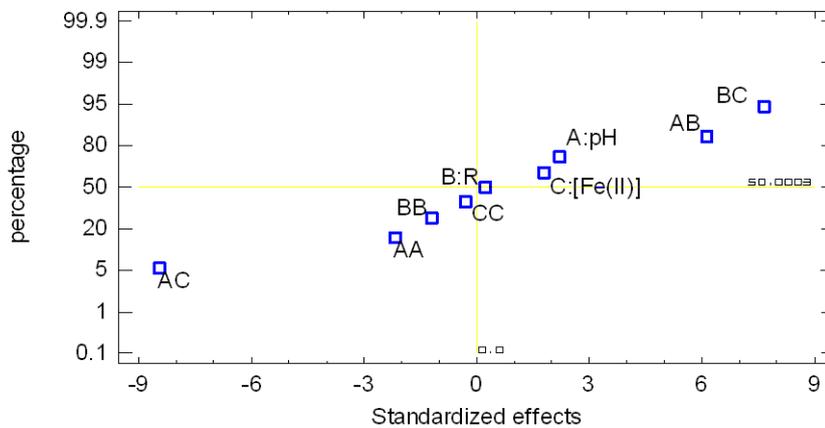
La figure IV.8 présente l'effet d'interaction entre les facteurs, en variant deux paramètres à leurs points le plus élevé (+) et le plus bas (-) tandis que le troisième paramètre est constant.

- L'interaction entre le pH et le rapport R montre qu'à R plus élevé et pH élevé, il y a une augmentation dans le rendement de dégradation, alors c'est un terme d'interaction significatif
- A des concentrations du fer plus élevées et pH faible, des rendements appréciables ont été marqués.
- Un meilleur rendement a été remarqué lorsque la concentration en Fer et le rapport R sont plus élevée.



**Fig.IV.8 :** L'effet d'interaction entre les facteurs

La courbe de probabilité normale des effets normalisés peut être divisée en deux régions : la région en dessous de 50%, où les facteurs et leurs interactions présentent des coefficients négatifs (AC, AA, BB, CC), et la région au dessus de 50%, où les facteurs et leurs interactions présentaient des coefficients positifs (BC, AB, A, B, C). En analysant la figure IV.9 avec le tableau IV.7, on trouve que l'interaction entre le pH et la concentration du fer la plus significatif car il est un facteur normalisé négatif, lorsque ce facteur augmente, le rendement de dégradation diminue. Suivi par l'interaction de R et concentration de Fer, l'interaction de pH et R qui sont des facteurs normalisés positif, leur augmentation mène à une augmentation du rendement. Les effets qui sont éloigné de 0 sur l'axe X sont statiquement plus significatifs.



**Fig.IV.9** : La courbe de probabilité normale des effets normalisés

*c- Analyse de la variance ANOVA :*

L'ANOVA permet de mesurer la précision du modèle par l'analyse des résultats expérimentaux obtenus. Il teste ensuite la signification statistique de chaque effet en comparant le carré moyen à une estimation de l'erreur expérimentale. Dans ce cas, trois effets ont des valeurs P (P-value) inférieures à 0,05, ce qui indique qu'ils sont significativement différents de zéro au niveau de confiance de 95,0%.

La signification des termes linéaires, interactions et quadratiques du modèle a été déterminée à l'aide du test F (F) et valeur P (P-value). L'étude ANOVA suggère que les termes d'interaction entre le pH de la solution et la concentration de Fe (II) sont le plus significatifs que le test F (71,36) et valeur de P (P-value = 0,0002), au niveau de confiance de 5%. Suivi par l'effet d'interaction entre R et la concentration en Fe(II), et en fin l'effet d'interaction entre le pH et R qui est le moins significatif. Les résultats sont résumés dans le Tableau .IV.8

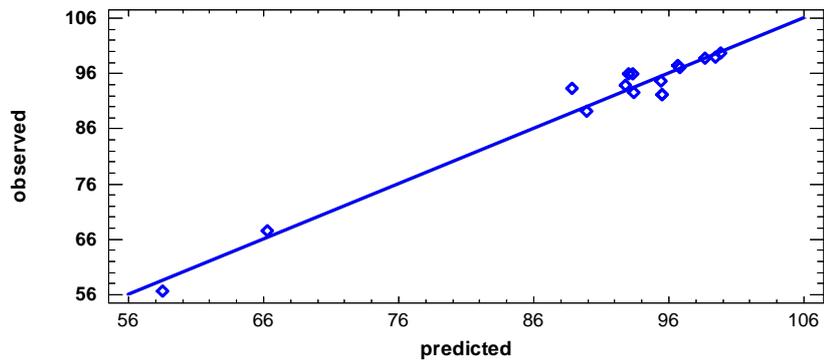
Le test F a été réalisé pour définir le facteur qui a un effet significatif sur le rendement de dégradation. Généralement, les facteurs sont plus significatifs lorsque le test F sera plus grand [128].

Les résultats de l'ANOVA ont indiqué que les paramètres considérés étaient des facteurs hautement significatifs affectant la dégradation du MB par le procédé Fenton.

**Tableau.IV.8** : Analyse de la variance ANOVA

Source	SCE	DI	SCM	F	P-Value
A:pH	52,0752	1	52,0752	4,86	0,0697
B:R	0,625	1	0,625	0,06	0,8172
C:[Fe(II)]	34,0772	1	34,0772	3,18	0,1249
AA	50,0291	1	50,0291	4,67	0,0740
AB	402,854	1	402,854	37,58	0,0009
AC	764,992	1	764,992	71,36	0,0002
BB	15,1375	1	15,1375	1,41	0,2796
BC	627,465	1	627,465	58,53	0,0003
CC	1,00106	1	1,00106	0,09	0,7702
Erreur Total	64,32	6	10,72		
Total (corr.)	2091,62	15			

Il est suggéré que le  $R^2$  doit être au moins 80% pour que le modèle soit bien ajusté [21]. Dans notre étude, nous avons trouvé que  $R^2 = 96,92\%$ , qui a été en accord avec le  $R^2$ -ajusté 92,31%, ce qui signifie que notre modèle est plus fiable, en comparant les rendements de dégradation expérimentaux et les rendements prévus (figure IV.10, tableau IV.9).



**Fig.IV.10:** Comparaisons des rendements expérimentaux (observés) par rapport aux rendements prévus

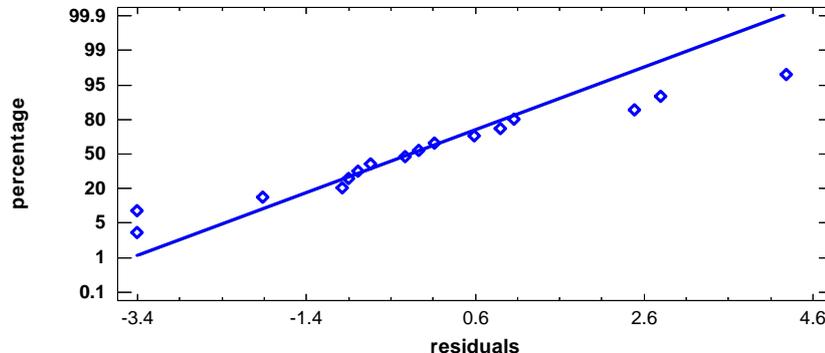
**Tableau .IV.9 :** les valeurs de rendements expérimentaux et prévues

<i>Expérienc e</i>	<i>Valeurs expérimental es</i>	<i>Valeurs prévus</i>	<i>Expérience</i>	<i>Valeurs expérimentale s</i>	<i>Valeurs prévus</i>
1	92.11	95.5041	9	98.62	98.6873
2	89.15	89.9313	10	93.16	88.8659
3	99.64	99.8603	11	92.53	93.4299
4	56.61	58.5263	12	93.76	92.8579
5	96.96	96.8403	13	95.85	93.3579
6	94.5	95.4683	14	95.84	93.0419
7	67.35	66.2823	15	97.33	96.7339
8	98.86	99.4883	16	92.11	95.5041

La figure IV.10 présente les valeurs de rendements expérimentaux contre les valeurs de rendements prévus. On observe que les valeurs de rendements expérimentaux sont proches de celles prédites, ce qui confirme que notre modèle statistique est fiable.

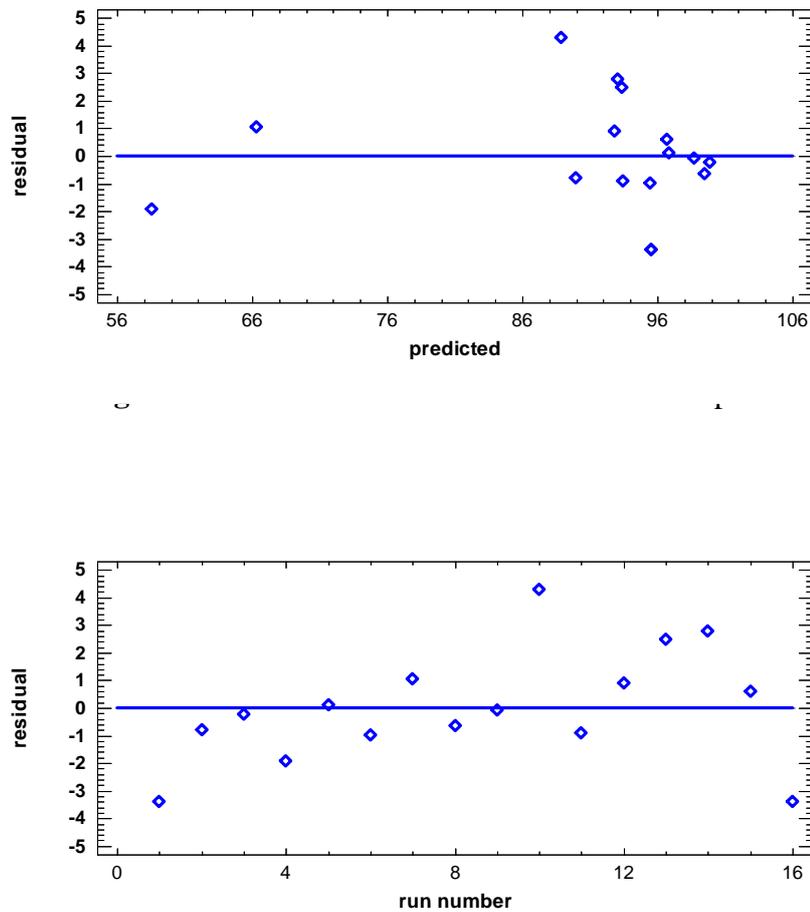
*d- L'analyse des résidus*

L'analyse des résidus est un autre paramètre pour juger la fiabilité du système choisis. Le tracé de probabilité normal des résidus est une représentation graphique permettant d'évaluer si l'ensemble des données obtenues est à peu près normalement dispersé. Fondamentalement, le résidu montre la différence entre la valeur expérimentale et la valeur ajusté ou prédite pour la régression du modèle. Si les points de données sur le graphe sont distribués assez près de la ligne droite, alors on suppose que les données sont normalement diffusées. Nous avons remarqué que les valeurs résiduelles sont alignées de manière satisfaisante, signifiant la distribution normale des données, et elles sont comprises entre (-3,4 et 4,5) qui indique que le modèle présente une déviation minimale entre les résultats expérimentaux et les résultats prévus (figure IV.11)



**Fig.IV.11:** Le tracé de probabilité normal des résidus normalisé

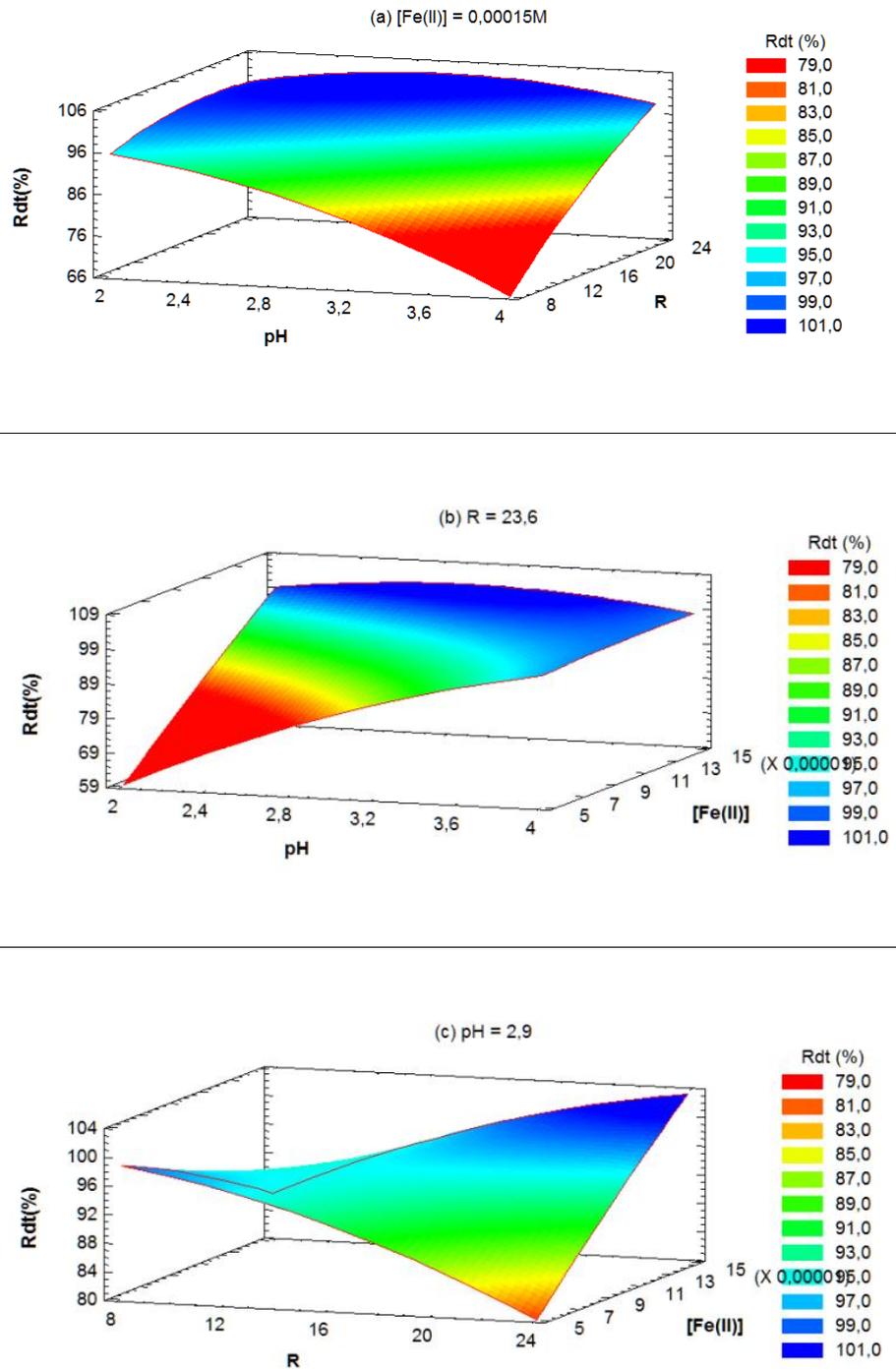
La figure IV.12 présente les résidus versas les valeurs prédites tandis que la figure IV.13 montre les résidus versas le nombre des essais expérimentaux. Les points de données pour les résidus sont dispersés de façon aléatoire autour de zéro, cela révèle que la variance des observations expérimentales est constante [126], tous les points des données observés se situent entre (-5 et +5).



**Fig.IV.13** : Les valeurs résiduelles vs le nombre des essais expérimentaux.

*e- Construction du Surface de réponse :*

Pour mieux expliquer les résultats statistiques précédents, la présentation de surface de réponse a été mise en jeu. L'interaction du pH de la solution et le rapport R amène à une augmentation du rendement de dégradation au maximum quand la concentration en Fe (II) est maximale (figure IV.14.a).



**Fig.IV.14:** surface de réponse 3D correspondant au% d'élimination de MB par le procédé Fenton: (a) Interaction pH et R, (b) Interaction concentration pH et Fe (II), (c) Interaction concentration R et Fe (II)

La figure **IV.14.b** montre que la concentration élevée en Fe(II) à un pH de la solution moyen augmente l'efficacité de dégradation de MB. Par contre, le facteur R conduit le rendement vers la zone rouge à des valeurs très élevés.

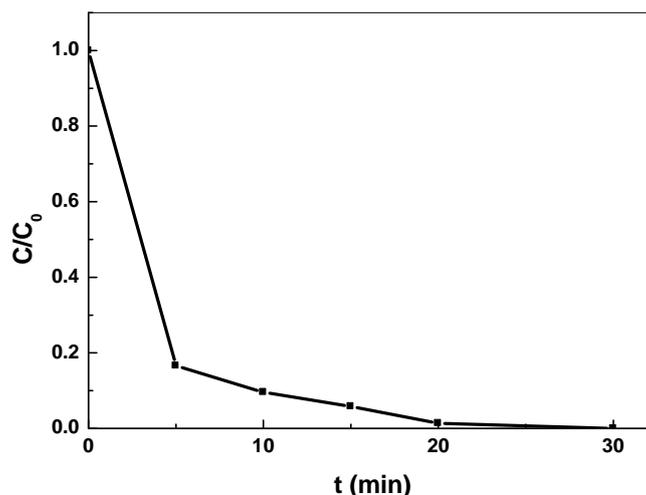
Le pourcentage de dégradation de MB par le procédé Fenton est maximal à des valeurs plus élevés en concentration de Fe (II) et du rapport R se qui est montré sur la figure **IV.14.c**.

Ces présentations graphiques sont en accord avec les résultats estimés par l'analyse de la variance ANOVA et le digramme de pareto, alors ce modèle CCF décrit le phénomène de dégradation du MB.

Des travaux similaires confirment nos résultats. Anam Asghar et al. Compare le plan composite à face centré avec la méthode de Taguchi pour l'optimisation de la dégradation du MB par le procédé Fenton [127].

#### **IV.6. Conclusion**

La dégradation du MB par le procédé Fenton est très efficace au bout d'un temps de 30 min, affectée par les paramètres suivants : pH, R et la concentration de Fe(II). Le modèle de conception composite face centrée (CCF) a été choisi pour obtenir les conditions optimales pour la dégradation du MB par le procédé Fenton afin de minimiser le nombre d'expériences. Cette conception mathématique a été trouvée adéquate pour cette étude avec un coefficient de corrélation  $R^2$  égal à 0,96 et  $Adj-R^2$  égal à 0,92. L'analyse des données expérimentaux par ANOVA et la surface de réponse a mené à optimiser les conditions de dégradation du MB par le procédé Fenton. Nous avons trouvé que : pH = 2,9 ( $X_1$ ), R = 23,6 ( $X_2$ ) et [Fe(II)] = 0,0015M ( $X_3$ ). Alors le procédé Fenton est très efficace pour éliminer le bleu de méthylène dans ces conditions opératoires.



**Fig.IV.15** : Dégradation du MB par procédé Fenton aux conditions optimales

#### **IV.7. Identification des produits intermédiaires :**

La dégradation du MB par le procédé Fenton conduit à l'apparition de quelques produits intermédiaires déterminés par HPLC.

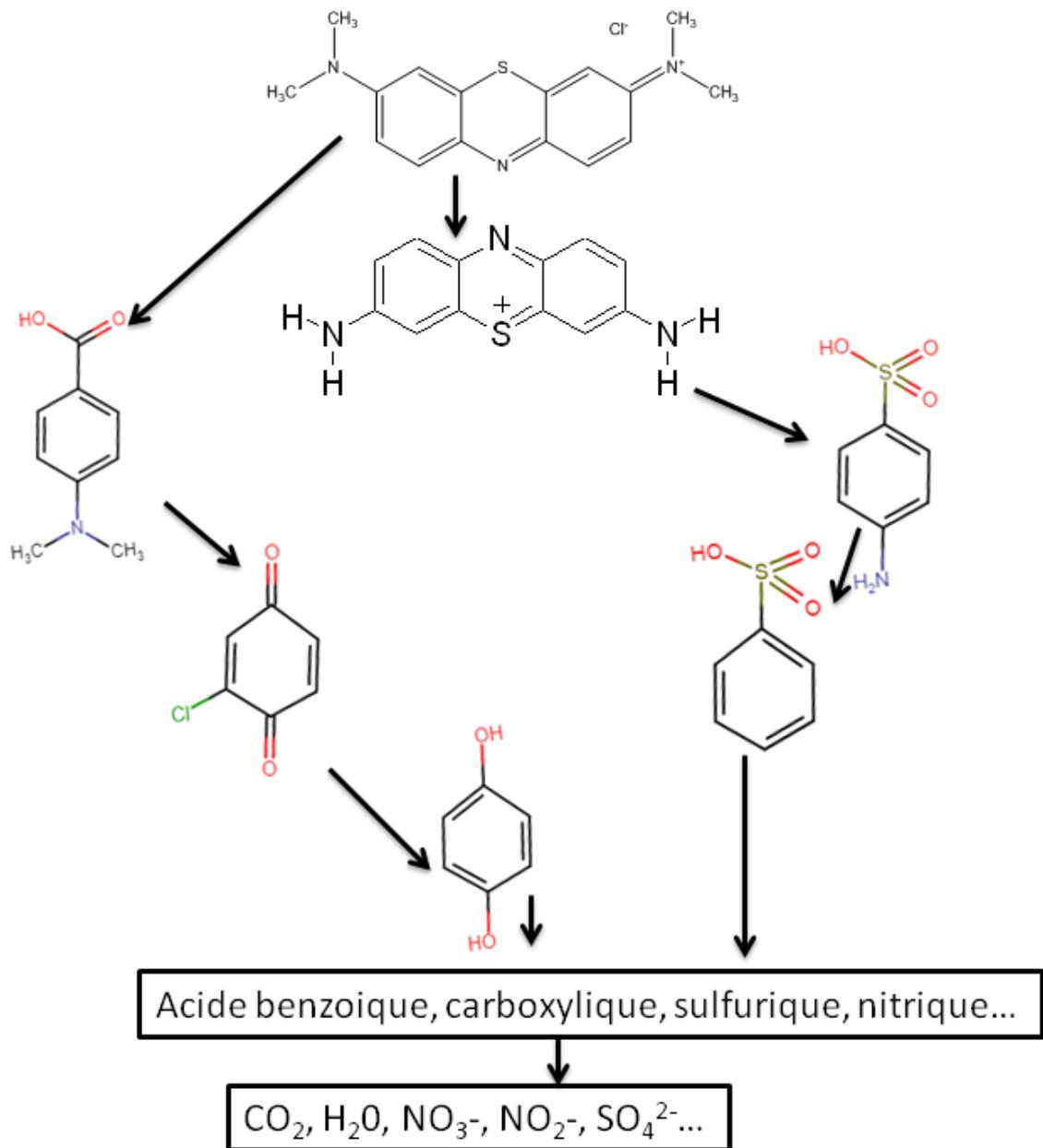
**Tableau IV.10** : les sous produits intermédiaires formés au cours de la dégradation du MB par le procédé Fenton

Temps de rétention	Produits
1.164	Acide 4-diméthyl amino- benzoïque
1.417	Acide sulfanilique
1.447	2-chloro 1,4-benzoquinone
1.744	Thionine
1.863	Acide benzensulfonique
2.179	Hydroquinone
2.600	Bleu de méthylène

Les résultats de l'analyse des échantillons du MB traité par le procédé Fenton, en utilisant la chromatographie liquide à haute performance montre l'apparition des produits intermédiaires après 5 min de l'irradiation jusqu'au 30 min. Ils sont principalement l'hydroquinone, acide 4-diméthyl amino benzoïque.

Par la suite on remarque l'apparition des acides tels que l'acide sulfanilique qui explique le pH acide de la solution traité.

Cette identification nous a permis de proposer le mécanisme de dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton suivant :



**Fig.IV.16** : Mécanisme proposé de la dégradation du MB par procédé Fenton

# Conclusion Générale

---

## **Conclusion générale**

Les colorants sont parmi les composés les plus résistants aux traitements biologiques dans les stations d'épuration conventionnelles, et nécessitent donc des traitements supplémentaires pour leur élimination. Nous pouvons citer les procédés d'oxydation avancée (POA) qui génèrent des espèces hautement réactives comme les radicaux HO<sup>•</sup> et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>. Les travaux menés au cours de cette thèse ont porté, dans un premier temps, sur l'élimination du bleu de méthylène par les procédés d'oxydation suivants : Fenton, sono Fenton, la sono-photocatalyse hétérogène, ainsi que par oxydation par le persulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> activé thermiquement et par le bisulfite HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>; et dans un second temps, une optimisation et modélisation du procédé Fenton par un plan d'expérience par surface de réponse.

Les expériences que nous avons réalisées ont mis en évidence les points suivants :

1. Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant (le rapport R), et de fer (II). Un temps de 120 min a permis d'obtenir un rendement de 98,4%,
2. Le couplage du procédé Fenton avec les ultrasons (sono-Fenton) a donné des résultats idéaux pour la dégradation du bleu de méthylène, où l'élimination était totale (100%) du colorant au bout de 20 min. Nous pouvons donc dire que les US favorisent la formation des radicaux hydroxyles pour la dégradation. Le pH optimal trouvé pour ces deux procédés est pH = 2. . L'effet de la puissance (P = 60 W, 80 W, et 120 W) a été aussi étudié dont la totalité du colorant a été dégradé (100%) au bout de 6 min avec une puissance de 120 W. La variation de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps ([MB] = 3 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L et 15 mg/L) affecte le processus de dégradation. Le rendement augmente lorsque la concentration en bleu de méthylène diminue, et la cinétique de dégradation augmente.
3. La photocatalyse hétérogène couplée aux ultrasons US/UV/TiO<sub>2</sub> est aussi l'un des procédés d'oxydation avancée étudié dans ce travail. Nous avons étudié l'effet de pH sur ce procédé, les expériences montrent que le pH du milieu est le plus convenable pour cette dégradation que les pH acide et basique où le rendement était de 100% au bout de 40 min. Ensuite, nous avons vérifié l'effet de la variation en concentration du catalyseur TiO<sub>2</sub> sur l'efficacité de dégradation, nous avons trouvé qu'à [TiO<sub>2</sub>] = 0,01 g/L, la dégradation du colorant devient plus rapide à cause des ondes ultrasonores

qui augmentent la génération des radicaux hydroxyles dans le milieu et aident les irradiations UV qui ne suffisent pas pour éliminer complètement le colorant au bout de 20 min. D'ailleurs, nous avons trouvé que le procédé US/UV/TiO<sub>2</sub> est plus efficace que le procédé US/UV

4. Un autre procédé a été étudié dans cette thèse qui est la dégradation par les persulfates S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> activés par la chaleur, elle est favorisée à pH du milieu (Rdt = 100% au bout de 40 min) et à des concentration plus élevées en persulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (1,5 g/L), et à une température de 70 °C. Les résultats sont plus faibles lors de traitement en milieu acide pH < 3 (Rdt = 45%) ou basique pH > 6 (Rdt = 99%), et à des concentration en S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> inférieure à 1,5 g/L, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 0,5 g/L (Rdt = 64%), [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1 g/L (Rdt = 94%), aussi à température inférieures que 70 C°, température 60 C° (Rdt = 98%), T = 40 C° (Rdt = 78%).
5. Les ions bisulfites HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont de même des destructeurs du bleu de méthylène car ils génèrent les radicaux sulfates SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> responsables de la dégradation, l'élimination est plus efficace au pH de milieu (Rdt = 100%) au bout de 40 min, à des concentrations en HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> supérieures à 1 g/L. lorsqu' on change ces conditions, les résultats sont les suivants: pH acide < 3 (Rdt = 96%), pH basique > 6 (Rdt = 97%), [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,25 g/L (Rdt = 78%), [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,5 g/L (Rdt = 98%).
6. Une comparaison entre les procédés d'oxydation avancée étudiés dans ce travail a été réalisée. Le procédé qui a présenté un meilleur résultat et une dégradation efficace du bleu de méthylène est le procédé Fenton couplé aux US avec un temps de traitement très court (20 min).

Dans la deuxième partie, Nous avons réalisé une modélisation du procédé Fenton par le plan composite à face centrée qui comprend une étoile. Cette conception mathématique a été trouvée adéquate pour cette étude avec un coefficient de corrélation R<sup>2</sup> égal à 0,96 et Adj-R<sup>2</sup> égal à 0,92. L'analyse des données expérimentales par ANOVA et la surface de réponse a mené à optimiser les conditions de dégradation du MB par le procédé Fenton. Nous avons trouvé que : pH = 2,9 (X<sub>1</sub>), R = 23,6 (X<sub>2</sub>) et [Fe(II)] = 0,0015M (X<sub>3</sub>) sont les conditions optimales. Par conséquent, le procédé Fenton est très efficace pour éliminer le bleu de méthylène dans ces conditions opératoires.

**Références**

**bibliographiques**

---

## Références bibliographiques

- [1]- M.R. Christie, (2007) *Colour Chemistry: A Brief Historical Perspective*, RSC.
- [2]- R. Fghire, H. Elbouhali, M. Esshaimi, Khouhaddo, (2006) *Caractérisation d'un Colorant Naturel*, Mémoire de la licence professionnelle, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.
- [3]- G.P.A. Turner, (1988) *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour*, Chapman and Hall, 3rd Edition.
- [4]- L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han, (2012) *Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud*, *Desalination and Water Treatment*, vol. 47, 31–41.
- [5]- M. Satake, Y. Mido, (1995) *Chemistry Of Color: cationic and related dyes*, Discovery Publishing House, 1st Edition.
- [6]- R. Singh, (2002) *Synthetic Dye: heterocyclic dyes*, Metal Publications, 1st Edition.
- [7]- K. Vijaya Raju, G. Bangar Raju, (1993) *Spectrophotometric Titration of Some Thiazine Dyes With Iron (II) in Buffer Medium in the Presence of Oxalate*, *Analyst*, vol. 118, 101-104.
- [8]- A. Kleemann, J. Engels, (2000) *pharmaceutical substances*, Thieme, 4th edition.
- [9]- S.K. Lee, A. Mills, (2003) *Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes*, *Journal of Fluorescence*, vol. 13, 375-377.
- [10]- K. Kottke- Marchant, B. Davis, (2012) *Laboratory Hematology Practice: processing and normal morphology*, Wiley-Blackwell, 1st Edition.
- [11]- T. M. Wilson, (1907) *On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin*, *American Journal of Physiology*, vol. 19, 647-670.
- [12]- P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, (2006) *Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution*, *Spectrochimica Acta, Part A*, vol. 64, 693–697.
- [13]- J. Cenens, R. A. Schoonheydt, (1988) *Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension*, *Clays and Clay Minerals*, vol. 36, 214-224.

- [14]- T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera , M. John, D. Storeyb, (2012) The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol.14, 8074-8082.
- [15]- R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa, (2006) *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*, Thieme.
- [16]- F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan, (2010) Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, 250-256.
- [17]- K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, (2001) Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *Journal of Hazardous Materials*, vol. B 84, 57-71.
- [18]- M. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad, (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, 70-80.
- [19]- Md.T. Uddin, Md.A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman, (2009) Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, 53-60.
- [20]- V.S. Sukumaran, A. Ramalingam, (2011) Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue, *Journal of Quantum Information Science*, vol. 1, 69-72.
- [21]- P. Barriot, V. Danel, (1999) *Intoxications aiguës en réanimation*, Groupe liaisons S.A. 2nd Edition.
- [22]- J.J. Lefrère, (2000) *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*, Jhon Libbey Eurotext.
- [23]- K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu, (2011) Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, 1246- 1252.
- [24]- L.W. Low, T.T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari, (2013) Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials, *Separation Science and Technology*, vol. 48, 1688-1698.

- [25]- M.S.U. Rahman, J.I. Han, (2012) Biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass, International Journal of Environment Science and Technologies, vol. 10, 865-870.
- [26]- Décret exécutif N° 06-141, (2006) Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile, Journal Algérien officiel.
- [27]- G. Crini, P-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri, (2007) Les principales techniques d'épuration de les eaux industrielles polluées, presse universitaire de Franche-Comté, France.
- [28]- O. O. Jaiyeola, H. Chen, A. B. Albadarin, C. Mangwandi, (2020) Production of bio-waste granules and their evaluation as adsorbent for removal of hexavalent chromium and methylene blue dye, Chemical Engineering Research and Design, vol. 164, 59-67.
- [29]- E. Korzeniewska, M. Harnisz, (2018) Relationship between modification of activated sludge wastewater treatment and changes in antibiotic resistance of bacteria, Science of The Total Environment, Vol. 639, , 304-315
- [30]- N. Barka, (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, Maroc.
- [31]- V.K. Gupta, I. Ali, T.A. Saleh, A. Nayaka, S. Agarwal, (2012) Chemical treatment technologies for waste-water recycling, RSC Advances, vol. 2, 6380-6388.
- [32]- M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad, (2012) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, Journal of Hazardous Material, vol. 177, 70-80.
- [33]- T. N. Vieirade Souza, S. M. Leão de Carvalho, M. G. A. Vieira, M. G. C. Silva, D. S. B. Brasil, (2018) Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors, Applied Surface Science, vol. 448, 662-670.
- [34]- S. Rani, R.K. Mahajan, (2016) Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by groundnut shells and Eichhornia, Arabian Journal of Chemistry, vol. 9, 2, S1464-S1477.

- [35]- L. Bulgariu, L. B. Escudero, O. S. Bello, M. Iqbal, J. Nisar, K. A. Adegoke, F. Alakhras, M. Kornaros, I. Anastopoulos, (2019) The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 276, 728-747.
- [36]- N.B. Douissa, L. Bergaoui, S. Mansouria, R.Khiaria, M.F. Mhennia, (2013) Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *Posidonia oceanic*, *Industrial Crops and Products*, vol. 45, 106-113.
- [37]- M. Ertas, B. Acemioglu, M. H.Almaa, M. Usta, (2010) Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 183, 421-427.
- [38]- M. Qiu, Q. Jian, D. Yu, K. Feng, (2010) Removal of methylene blue using acid and heat treatment of clinoptilolite, *Desalination and Water Treatment*, vol. 24, 61-66.
- [39]- C. Ozer, M. Imamoglu, Y. Turhan, F. Boysan, (2012) Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks, *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 94, 283-1293.
- [40]- S. M. El-Kousy, H. G. El-Shorbagy, M. A. AbdEl-Ghaffar, (2020) Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 254, 123236.
- [41]- M. Zendehtel, Z. Kalateh, H. Alikhani, (2011) Efficiency evaluation of nay zeolite and TiO<sub>2</sub>/nay zeolite in removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of Environment and Health Sciences Engineering*, vol. 8, 265-272.
- [42]- Z. Yang, Y. Zhang, W. Zhu, X. Zan, L. Zhang, Y. Liu, (2020) Effective oxidative degradation of coal gasification wastewater by ozonation: A process study, *Chemosphere*, vol. 255, 126963.
- [43]- K. Turhan, I. Durukan, S. A. Ozturkcan, Z. Turgut, (2012) Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone, *Dyes and Pigments*, vol. 92, 897-901.
- [44]- N. Oubagha, (2011) Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, *Mémoire de magister*, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.

- [45]- S. Bouafia, (2010) Dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton, Thèse de doctorat, Université Saad Dahlab, Belida.
- [46]- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, vol. 53, 51-59.
- [47]- M. C. Edelahi, (2004) Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France.
- [48]- N. Milan-Segovia, Y. Wang, F.S. Cannon, R.C. Voigt, J.C. Furness, (2007) Comparison of Hydroxyl Radical Generation for Various Advanced Oxidation Combinations as Applied to Foundries, *Ozone: Science and Engineering*, vol. 29, 461-471.
- [49]- X. Duan, S. Yang, S. Waclawek, G. Fang, R. Xiao, D. Dionysiou, (2020) Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, 103849.
- [50]- D.M. Standbury, (1989) Reduction potentials involving inorganic free radicals in aqueous solution, *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 33, 69-138.
- [51]- R.E. Huie, C.L Clifton, P. Neta, (1991) Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 38, 477-481.
- [52]- C. Liang, Z.S. Wang, C.J. Bruell, (2007) Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures, *Chemosphere*, 106-113.
- [53]- H. Chenini, (2011) Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange g » en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine.
- [54]- P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R.W. Fessenden, (1977) Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, 163-164.
- [55]- A. Tsitonaki, B. Petri, (2010) In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 40, 1, 55-91.

- [56]- L. Ismail, (2016) Etude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux OH• et SO<sub>4</sub>•- et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France.
- [57]- H. Huang, D.Y.C. Leung, P.C.W. Kwong, J. Xiong, L. Zhang, (2013) Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation, *Catalysis Today*, vol. 201, 189-194.
- [58]- K. Azrague, E. Bonnefille, V. Pradines, V. Pimienta, E. Oliveros, M.T. Maurette, F. Benoit-Marquie, (2005) Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water, *Photochemistry and Photobiological Science*, vol. 4, 406-408.
- [59]- X. Li, C. Nic, C. Yao, Z. Chend, (2012) Development of attapulgite/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanocomposite as catalyst for the degradation of methylene blue, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 117- 118, 118-124.
- [60]- J. Zhang, F.T. Hu, Q.Q. Liu, X. Zhao, S.Q. Liu, (2011) Application of heterogenous catalyst of tris(1,10) -phenanthroline iron(II) loaded on zeolite for the photo-Fenton degradation of methylene blue, *Reaction, Kinetic and Mechanism Catalyst*, vol. 103, 299-310.
- [61]- H.R. Pouretedal, A. Kadkhodaie, (2010) Synthetic CeO<sub>2</sub> nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: kinetics and mechanism. *Chinese Journal of Catalyst*, vol. 31, 1328-1334.
- [62]- U.G. Akpan, B.H. Hameed, (2009) Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Material*, vol. 170, 520-529.
- [63]- M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelliand, A. Albini, (2007) Photocatalysis for the formation of the C-C bond, *Chemistry Review*, vol.107, 2725-2756.
- [64]- A.K. Sinha, M. Basu, S. Sarkar, M. Pradhan, T. Pal, (2013) Synthesis of gold nanochains via photoactivation technique and their catalytic applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 398, 13-21.
- [65]- J. Blanco-Galvez, P. Fernandez-Ibanez, S. Malato-Rodriguez, (2007) Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *Journal of Solar Energy engineering*, vol. 129, 1, 4-15.

- [66]- N. Lamri, (2010) Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Thèse de doctorat, Université de Mantouri, Constantine.
- [67]- J.L.Wang, L. Jin Xu, (2012) Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 42, 251-325.
- [68]- F. Baillon, (2002) Procédé de synthèse du dioxyde de titane: analyse et modélisation des solutions Titane–sulfate; influence des ultrasons sur la précipitation, Thèse de doctorat, École des Mines d'Albi-Carmaux, France.
- [69]- S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, (2002) Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.36, 1, 75.
- [70]- L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud, (2005) Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 61, 227-235.
- [71]- O. Brahmia, A. Boulkamh, T. Sehili, J.P. Aguer, C. Richard, (2002) Kinetics of photocatalytic degradation of Fenuron over TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous suspension, *International Journal of Photoenergy*, vol.4, 2, 84.
- [72]- A. Houas , H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard, J.M. Herrmann, (2001) Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.31, 145-157.
- [73]- C.G. Joseph, G.L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, (2009) Sonophotocatalysis in advanced oxidation process, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.16, 583-589.
- [74]- Z. Gu, W. Chen, Q. Li, A. Zhang, (2019) Kinetics study of dinitrodiazophenol industrial wastewater treatment by a microwavecoupled ferrous-activated persulfate process, *Chemosphere*, vol.215, 82-91
- [75]- OCAMPO Ana Maria, (2009) Persulfate activation by organic compounds, Thèse de doctorat, Université de Washington State.

- [76]- H.G. Guo, T.L. Ke, N.Y. Gao, Y. Liu, X. Cheng, (2017) Enhanced degradation of aqueous norfloxacin and enrofloxacin by UV-activated persulfate: Kinetics, pathways and deactivation, *Chemical Engineering Journal*, vol.316, 471-480.
- [77]- M. Izadifard, G. Achari, C.H. Langford, (2017) Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV-Ozone, *Water Research*, vol.125, 325-331.
- [78]- C.W. Luo, J. Jiang, J. Ma, S.Y. Pang, Y.Z. Liu, Y. Song, C.T. Guan, J. Li, Y.X. Jin, D.J. Wu, (2016) Oxidation of the odorous compound 2,4,6-trichloroanisole by UV activated persulfate: Kinetics, products, and pathways, *Water Research*, vol.96, 12-21.
- [79]- Y.J. Qian, X. Guo, Y.L. Zhang, Y. Peng, P.Z. Sun, C.H. Huang, J.F. Niu, X.F. Zhou, J.C. Crittenden, (2016) Perfluorooctanoic Acid Degradation Using UV-Persulfate Process: Modeling of the Degradation and Chlorate Formation, *Environmental Science & Technology*, vol.50, 2, 772-781.
- [80]- F.F. Hao, W.L. Guo, A.Q. Wang, Y.Q. Leng, H.L. Li, (2014) Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.21, 2, 554-558.
- [81]- L.W. Hou, H. Zhang, X.F. Xue, (2012) Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water, *Separation and Purification Technology*, vol.84, 147-152.
- [82]- Z.S. Wei, F.A. Villamena, L.K. Weavers, (2017) Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study, *Environmental Science & Technology*, vol.51, 6, 3410-3417.
- [83]- J.M. Monteagudo, A. Duran, R. Gonzalez, A.J. Exposito, (2015) In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe<sup>2+</sup> ions, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B-Environmental*, vol.176, 120-129.
- [84]- S. Rodriguez, L. Vasquez, D. Costa, A. Romero, A. Santos, (2014) Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI), *Chemosphere*, vol.101, 86-92

- [85]- X.M. Xiong, B. Sun, J. Zhang, N.Y. Gao, J.M. Shen, J.L. Li, X.H. Guan, (2014) Activating persulfate by Fe-0 coupling with weak magnetic field: Performance and mechanism, *Water Research*, vol.62, 53-62
- [86]- X. Cheng, H. Guo, Y. Zhang, G.V. Korshin, B. Yang, (2019) Insights into the Mechanism of Nonradical  $^1$  Reactions of Persulfate Activated by Carbon Nanotubes: Activation Performance and Structure-Function Relationship, *Water Research*, 157
- [87]- B. Sun, J. Ma, D.L. Sedlak, (2016) Chemisorption of Perfluorooctanoic Acid on Powdered Activated Carbon Initiated by Persulfate in Aqueous Solution, *Environmental Science & Technology*, vol.50, 14, 7618-7624.
- [88]- L.J. Bu, S.Q. Zhou, Z. Shi, L. Deng, N.Y. Gao, (2017) Removal of 2-MIB and geosmin by electrogenerated persulfate: Performance, mechanism and pathways, *Chemosphere*, vol.168, 1309-1316.
- [89]- Y.P. Guo, Z.Q. Zeng, Y.L. Li, Z.G. Huang, J.Y. Yang, (2017) Catalytic oxidation of 4-chlorophenol on in-situ sulfur-doped activated carbon with sulfate radicals, *Separation and Purification Technology*, vol.179, 257-264.
- [90]- I.M. Kolthoff, A.I. Medalia, H.P. Raaen, (1951) The Reaction between Ferrous Iron and Peroxides. IV. Reaction with Potassium Persulfate, *Journal of the American Chemical Society*, vol.73, 1733-1739.
- [91]- G.J. Price, C.L. Clifton, (1996) Ultrasonically enhanced persulfate oxidation of polyethylene surfaces, *Polymer communication*, vol.37, 3971-3973.
- [92]- A. Ghauch, A.M. Tuqan, N. Kibbi, S. Geryes, (2012) Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, vol.213, 259-271
- [93]- C. Long, X. Peng, J. Liu, (2016) Decolorization of Orange II in Aqueous Solution by an Fe(II)/sulfite System: Replacement of Persulfate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.51, 42, 13632-13638.
- [94]- C. Qi, X. Liu, Y. Li, C. Lin, J. Ma, X. Li, H. Zhang, (2017) Enhanced degradation of organic contaminants in water by peroxydisulfate coupled with bisulfate, *Journal of Hazardous Material*, vol.328, 98-107.

- [95]- S. Sun, S. Pang, J. Jiang, J. Ma, Z. Huang, J. Zhang, Y. Liu, C. Xu, Q. Liu, Y. Yuan, (2018) The combination of ferrate (VI) and sulfite as a novel advanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants, *Chemistry Engineering Journal*, vol.333, 11-19.
- [96]- M. Feng, V.K. Sharma, (2018) Enhanced oxidation of antibiotics by ferrate (VI)-sulfur (IV) system: elucidating multi-oxidant mechanism, *Chemistry Engineering Journal*, vol.341, 137-145.
- [97]- Y. Gao, Y. Zhou, S.Y. Pang, J. Jiang, Z. Yang, Y. Shen, Z. Wang, P.X. Wang, L.H. Wang, (2019) New Insights into the Combination of Permanganate and Bisulfite as a Novel Advanced Oxidation Process: Importance of High Valent Manganese-Oxo Species and Sulfate Radical, *Environment Science & Technology*, vol.53, 7, 3689-3696.
- [98]- Y.Yuan, (2018) Oxidation Of Organic Compounds By Oxysulfur Radicals In The Presence Of Transition Metal Ions And Sulfite. Thèse de Doctorat, Université Clermont Auvergne.
- [99]- N. Boualla, F.H. Saad, B. Hadj Hassan, Z. Derrich, A. Benziane, (2012) Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *ScienceLib Editions Mersenne*, vol.4, 2111-4706.
- [100]- H.E. Marr, J.M. Stewart, (1971) The crystal structure of methylene blue, *Chemical Communications*, 131.
- [101]- H. Gaffour, (2016) Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée, Thèse de doctorat, Université Abu-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [102]- F. Z. Saidi, (2013) Dégradation du bleu de méthylène par les procédés d'oxydation avancée, Mémoire de Magistère, Université Abu-Bekr Belkaid, Tlemcen
- [103]- S. Saaidia, (2018) Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, electro-oxxydation et leur couplage, Thèse de Doctorat, Université Badji mokhetar, Annaba
- [104]- N. Bouanimba (2009) Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique du polluants organiques en solution aqueuse, Mémoire de Magistère, Université Mantouri, Constantine

- [105]- S. Khezrianjoo, H. D. Revanasiddappa, (2012) Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expression for the Photocatalytic Degradation of Metanil Yellow Aqueous Solutions by ZnO Catalyst, *Chemical Sciences Journal*, Vol. 2012, 85
- [106]- L. Hou, H. Zhang, X. Xue, (2012) Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Separation and Purification Technologie*, vol. 84, 147-152.
- [107]- I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, (2015) Enhancement of the biodegradability of a mixture of dyes (Methylene Blue and Basic Yellow 28) using the electrochemical treatment on a glassy carbon electrode. *Desalination and Water Treatment*, vol. 57 (26), 12316-12323.
- [108]- C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A.V. Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, (2006) Electro- Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 67, 93–104.
- [109]- Y.B. Kim, J. H. Ahn, (2014) Microwave-assisted decolorization and decomposition of methylene blue with persulfate, *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 95, 208-211.
- [110]- H. Wang, S. Wang, Y. Liu, Y. Fu, P. Wu, G. Zhou, (2019) Degradation of diclofenac by Fe(II)-activated bisulfite: Kinetics, mechanism and transformation products, *Chemosphere*, vol. 237, 124518.
- [111]- R. Dou, H. Cheng, J. Maa, Y. Qina, Y. Kong, S. Komarnenid, (2020) Catalytic degradation of methylene blue through activation of bisulfite with CoO nanoparticles, *Separation and Purification Technology*, vol. 239, 11656.
- [112]- D. Bas, I.H. Boyac, (2007) Modeling and optimization I: usability of response surface methodology, *Journal of Food Engineering*, vol.78, 836-845.
- [113]- F. Rabier, (2007) Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [114]- G.E.P. Box, K.B. Behnken, (1951) On the experimental attainment of optimum conditions, *Journal of the Royal Statistical Society*, vol. B 13, 1-45.

- [115]- G.E.P. Box, D.W. Behnken, (1960) Some new three level designs for study of quantitative variables, *Technometrics*, vol.4, 2, 455-475.
- [116]- D.H. Doehlert, (1970) Uniform shell designs, *Journal of the Royal Statistical Society* , vol. C19, 231-239.
- [117]- K. Khoder, (2011) Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses, Thèse de Doctorat, Université de Limoges.
- [118]- M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, (2008) Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, vol.76, 965-977.
- [119]- S.S. Hassan, A. S. El-Shafie , N. Zaher, M. El-Azazy, (2020) Application of pineapple leaves as adsorbents for removal of rose bengal from wastewater: Process optimization operating face-centered central composite design (FCCCD), *molecules*, vol.25, 3752.
- [120]- P.A.J. Rosa, A.M. Azevedo, M.R. Aires-Barros, (2007) Application of central composite design to the optimisation of aqueous two-phase extraction of human antibodies, *Journal of Chromatography*, vol.A 1141, 50.
- [121]- E.D. Guerrero, R.N.Marin, R.C. Mejias, C.G. Barroso, (2006) Optimisation of stir bar sorptive extraction applied to the determination of volatile compounds in vinegars, *Journal of Chromatography*, vol.A 1104, 47.
- [122]- V. Yusa, O. Pardo, A. Pastor, M. Guardia, (2006) Optimization of a microwave-assisted extraction large-volume injection and gas chromatography–ion trap mass spectrometry procedure for the determination of polybrominated diphenyl ethers, polybrominated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in sediments, *Analytical Chemistry Acta*, vol.557, 304.
- [123]- G.P. Brandao, R.C. Campos, E.V.R. Castro, H.C. Jesus, (2006) Determination of arsenic in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization, *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, vol.386, 2249.

[124]- M. Rahimi, J. Mahmoudi (2020) Heavy metals removal from aqueous solution by modified natural zeolites using central composite design, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol.64, 1, 106- 115.

[125]- A. Parmar, G. Kaur, S. Kapil, V. Sharma, S. Sharma (2019) Central composite design-based optimization and fabrication of benzylisothiocyanate-loaded PLGA nanoparticles for enhanced antimicrobial attributes, *Applied Nanoscience*, doi.org/10.1007/s13204-019-01185-0.

[126]- S. B. Abdhamid, Z. Z. Chowdhury, M. Ziaul Karim (2014) catalytic extraction for microcrystalline cellulose (MCC) from *Elaeis guineensis* using central composite design (CCD), *Bioresources*, vol.9, 4, 7403-7426.

[127]- A. Asghar, A. A. Abdul Raman, W. A. Wan Daud (2014) A Comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for Optimizing Fenton Process, *the Scientific World Journal*, vol.2014, 14.

# Annexes

---

Annexe I

**Vocabulaire utilisé dans la partie optimisation**

**Analyse de régression** : ensemble de tests statistiques permettant de prendre une décision sur, un modèle dans sa globalité (test F de Fisher), sur chacun des coefficients (test t de Student) et sur les résidus (test de la normalité des résidus...).

**Analyse de variance** (ANOVA ou ANAVAR) : test statistique (test F de Fisher) permettant de décomposer la variation d'une réponse à partir des changements des modalités des facteurs et du modèle postulé.

**Bloc** : groupement judicieux d'essais permettant de prendre en compte des difficultés de mise en œuvre du plan d'expériences de façon à perturber le moins possible l'information recherchée. La capacité d'un four par exemple impose un nombre maximal d'expérimentation pouvant être réalisées en même temps.

**Coefficients** : valeur numérique à estimer dans l'équation du modèle.

**Degrés de liberté** : *DL* associé à un facteur *f* est le *nombre de niveaux* (de valeurs distinctes) qu'il prend lors de la réalisation du plan, minoré de 1. On a donc dans tous les cas :  $DL = N_{ni} - 1$

**Désirabilité** : indice de satisfaction appartenant à l'intervalle [0 ; 1] caractérisant les niveaux d'une réponse par rapport à un objectif fixé.

**Domaine expérimental** : espace défini par les variations des facteurs quantitatifs et/ou par les combinaisons des modalités des facteurs qualitatifs. Le modèle n'est pas valide à l'extérieur du domaine expérimental.

**Effet moyen d'un facteur** : variation de la réponse observée ou modélisée lorsque le facteur change de modalité.

**Estimation** : approximation d'une valeur vraie par une valeur calculée à partir d'une analyse appropriée des résultats d'essais.

**Facteur** : variable quantitative ou qualitative sur laquelle on agit au cours du plan d'expériences.

**Fonction de variance** : expression mathématique permettant de traduire l'incertitude sur la prévision ou la prédiction d'une réponse obtenue à partir d'un modèle.

**Interaction ou couplage** : modification de l'effet d'un facteur en fonction de la modalité d'un autre facteur.

**Iso variance par rotation** : critère propre aux plans d'expérience pour l'étude des surfaces de réponse traduisant le fait que la fonction de variance ne dépende que de la distance au centre du modèle.

**Matrice d'information** : matrice définie à partir de la matrice du modèle (X), dont le déterminant permet d'apprécier la qualité de l'information que l'on peut obtenir grâce à un plan d'expérience. Cette matrice se calcule à l'aide de la formule  $(tXX)$ .

**Méthode des moindres carrés** : méthode mathématique permettant d'obtenir une estimation non biaisée des coefficients par minimisation de la somme des carrés des résidus.

**Modalités** : états distincts que l'on attribue à un facteur au cours du plan d'expériences.

**Modèle** : expression de la relation de cause à effet entre la variation d'une réponse et les variations des facteurs. Ce modèle permet des représentations graphiques et des prédictions dans le domaine expérimental. Il peut être de 2 types :

- **Modèle additif** : modèle utilisé pour estimer les effets des facteurs.
- **Modèle polynomial** : modèle utilisé pour estimer une surface de réponse.

**Niveau** : valeur numérique définie au sein de l'intervalle de variation d'un facteur quantitatif.

**Optimisation** : procédure permettant de fixer les niveaux des facteurs pour atteindre une désirabilité.

**Plan d'expériences** : organisation raisonnée d'essai [ISO 3534-3, 98].

**Plan de criblage** : plan d'expériences visant à hiérarchiser les effets moyens d'un grand nombre de facteurs.

**Plan optimal** : plan d'expériences dont les valeurs des niveaux des facteurs ou les combinaisons des modalités de ces derniers sont déterminés afin d'optimiser un critère algébrique particulier, associé à la mise en oeuvre matricielle de la méthode des moindres carrés.

**Plan pour l'étude des surfaces de réponse** : plan d'expériences destiné à optimiser une ou plusieurs réponses.

**Précision uniforme** : critère propre aux plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponse traduisant le fait que la fonction de variance reste quasi constante à l'intérieur d'une sphère ayant le même centre que le domaine expérimental.

**Prédiction** : valeur de la réponse estimée par le modèle en tout point du domaine expérimental.

**Probabilité P** :  $P(F \geq F_{\text{obs}}) \leq \alpha$  ; F : test de Fisher,  $\alpha$  : facteur de risque

**R<sup>2</sup>** : indicateur permettant de préciser la qualité descriptive d'un modèle sans tenir compte de sa complexité.

**R<sup>2</sup>ajusté** : indicateur permettant de préciser la qualité descriptive d'un modèle en tenant compte de sa complexité.

**Randomisation** : affectation d'un ordre aléatoire à la réalisation des essais afin de neutraliser l'éventuelle influence perturbatrice de facteurs non contrôlés.

**Réponse** : caractéristique mesurable d'un produit ou d'un processus dont on analyse l'évolution en fonction des variations des facteurs. Il convient que la réponse soit représentative du phénomène observé.

**Résidu** : écart entre la valeur observée d'une réponse et sa prévision par le modèle.

**Significativité** : traite du caractère significatif d'un facteur ou d'une interaction sur une réponse.

**Sommes des carrés des écarts**  $SCE_t$  :  $SCE_t = \sum_{i=1}^{Nni} \sum_{j=1}^{Nnj} (y_{ij} - \bar{y})^2 = \sum SCE_x$

Avec :

$SCE_t$  : la somme des carrés des écarts totale ;

$SCE_x$  : (x désignant un facteur ou une interaction) la somme des carrés factorielle.

**Somme des carrés moyens**, elle est associée au facteur ou à l'interaction considéré(e)  $x$ ,  
comme étant :  $SCM = \sum \frac{SCE}{DL}$

**Surface de réponse** : représentation graphique de la relation liant une réponse quantitative à 2 facteurs quantitatifs continus selon le modèle d'exploration choisi et paramétré à partir des réponses mesurées.

**Test statistique** : procédure permettant d'affecter une probabilité à une hypothèse. Dans le cadre des plans d'expériences, les tests statistiques les plus utilisés sont le test F de Fisher, pour l'analyse de variance et le test t de Student, pour l'analyse de régression.

On calcule alors le ratio suivant, pour le facteur considéré :  $F = \frac{CM_x}{CM_r}$

Où :

$CM_x$  : carré moy de facteur

$CM_r$  : carré moy résiduel

**Validation** : vérification de l'adéquation du modèle paramétré par l'intermédiaire des réponses du plan d'expériences, en utilisant de nouveaux essais dans le domaine expérimental.

**Annexe II**

**Procédé US/Fenton :**

**Tableau 1 :** Effet de pH ;  $[MB]_0 = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $V = 300 \text{ ml}$ ,  $T = 16^\circ\text{C}$ ,  $P = 80 \text{ W}$

PH t	pH = 2		pH = 3		pH = 4	
	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>
0	0.501	1	0.561	1	0.561	1
2	0.108	0.215	0.078	0.139	0.071	0.126
4	0.045	0.089	0.026	0.046	0.041	0.073
6	0.021	0.041	0.019	0.033	0.029	0.051
8	0.000	0.000	0.013	0.023	0.018	0.032
10			0.008	0.014	0.012	0.021
12			0.007	0.012	0.008	0.014
15			0.003	0.005	0.006	0.010
20			0.000	0.000	0.006	0.010
25					0.006	0.010
30					0.000	0.000

**Tableau 2 :** Effet de  $[Fe^{2+}]$  ; PH = 2,  $[MB]_0 = 3 \text{ mg/L}$ ,  $V = 300 \text{ ml}$ ,  $T = 16^\circ\text{C}$ ,  $P = 80 \text{ W}$

C <sub>MB</sub> t	0.0005 mol/L		0.001 mol/L		0.002 mol/L	
	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>
0	0.542	1.000	0.501	1.000	0.542	1.000
2	0.174	0.321	0.108	0.215	0.008	0.014
4	0.130	0.239	0.045	0.089	0.000	0.000
6	0.107	0.197	0.021	0.041	-	-
8	0.090	0.166	0.000	0.000	-	-
10	0.072	0.132	-	-	-	-
12	0.061	0.112	-	-	-	--
15	0.053	0.097	--	-	-	-
20	0.016	0.029	-	-	-	-
25	0.003	0.005	-	-	-	-
30	0.000	0.000	-	-	-	-

**Tableau 3** Effet de puissance P, pH=2,  $[MB]_0 = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $V = 300 \text{ ml}$ ,  $T = 16^\circ\text{C}$

C <sub>MB</sub> t	60 W		80 W		120 W	
	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>
0	0.561	1.000	0.542	1.000	0.561	1.000
2	0.098	0.174	0.174	0.321	0.042	0.074
4	0.046	0.081	0.130	0.239	0.009	0.016
6	0.017	0.030	0.107	0.197	0.000	0.000
8	0.011	0.019	0.090	0.166	-	-
10	0.007	0.012	0.072	0.132	-	-

12	0.003	0.005	0.061	0.112	-	--
15	0.000	0.000	0.053	0.097	-	-
20	-	-	0.016	0.029	-	-
25	-	-	0.003	0.005	-	-
30	-	-	0.000	0.000	-	-

**Tableau 5 :** Dosage des nitrate et nitrite , pH=2, [MB]<sub>0</sub> = 3 mg/L, [Fe<sup>2+</sup>] = 10<sup>-4</sup>M , P =80 W

t (min)	Abs nitrate	C/C0	Abs nitrite	C/C0
0	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.000	0.000	0.067	0.584
10	0.012	0.083	0.092	0.802
20	0.066	0.458	0.140	1.220
30	0.196	1.361	0.249	2.170
40	0.329	2.284	0.358	3.121
50	0.512	3.555	0.502	4.376
60	0.644	4.472	0.620	5.405

**Tableau 6 :** Effet de [MB]. pH = 2, P = 80 W, [Fe<sup>2+</sup>] = 10<sup>-4</sup>M

C <sub>mg/l</sub> t	3 mg/L		5 mg/L		10 mg/L		15 mg/L	
	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>
0	0.501	1.000	1.041	1.000	1.641	1.000	2.072	1.000
2	0.108	0.215	0.189	0.181	0.307	0.187	0.756	0.364
4	0.045	0.089	0.129	0.123	0.254	0.154	0.498	0.240
6	0.021	0.041	0.054	0.051	0.172	0.104	0.331	0.159
8	0.000	0.000	0.039	0.037	0.111	0.067	0.231	0.111
10	-	-	0.021	0.020	0.088	0.053	0.186	0.089
12	--	-	0.012	0.011	0.062	0.037	0.145	0.069
15	-	-	0.000	0.000	0.031	0.018	0.107	0.051
20	-	-	-	-	0.014	0.008	0.082	0.039
25	-	-	-	-	-	-	0.089	0.042
30	-	-	-	-	-	-	0.055	0.026
40	-	-	-	-	-	-	0.066	0.031
50	-	-	-	-	-	-	0.059	0.028
60	-	-	-	-	-	-	0.051	0.024
90	--	-	-	-	-	-	0.03	0.014
120	-	-	-	-	-	-	0.027	0.013

**Procédé de US/UV<sub>254</sub>/ TiO<sub>2</sub>**

**Tableau 1 :** Effet de pH: [TiO<sub>2</sub> -P 25] = 1g/L; [MB]=3 mg/L, P = 80 W, T = 24 °C.

pH	3		5.9		10	
	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>
0	0.703	1.000	0.687	1.000	0.703	1.000
5	0.200	0.284	0.166	0.241	0.042	0.059
10	0.048	0.068	0.071	0.103	0.012	0.017
20	0.007	0.009	0.002	0.002	0.013	0.018

30	0.000	0.000	0.002	0.002	0.003	0.004
40	0.006	0.008	0.000	0.000	0.003	0.004
50	-	-	-	-	0.010	0.014
60	-	-	-	-	0.019	0.027
90	-	-	-	-	0.000	0.000

**Tableau 2** : Effet de  $[TiO_2]$  : 'P25' ; [MB] = 3 mg/L. pH = 5,9; P = 80 W; T = 22 °C.

$[TiO_2]$ t	0,25 g/L		0,125 g/L		0.05g/L		0.01 g/L	
t (min)	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>
0	0.586	1.000	0.586	1.000	0.586	1.000	0.687	1.000
5	0.176	0.300	0.143	0.244	0.028	0.047	0.166	0.241
10	0.093	0.158	0.035	0.059	0.016	0.027	0.071	0.103
20	0.046	0.078	0.008	0.013	0.008	0.013	0.002	0.002
30	0.033	0.056	0.007	0.011	0.005	0.008	0.002	0.002
40	0.023	0.039	0.006	0.010	0.004	0.006	0.000	0.000
50	0.019	0.032	0.004	0.006	0.003	0.005	-	-
60	0.016	0.027	0.002	0.003	0.002	0.003	-	-
90	0.01	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-
120	0.008	0.013	--	-	-	-	-	-

**Tableau 2** : Dosage de nitrite et nitrate ; [MB] = 3 mg/L. pH = 5,9; P = 80 W; T = 22 °C.

t (min)	Abs nitrate	C/C0	Abs nitrite	C/C0
0	0.041	0.284	0.024	0.209
5	0.078	0.541	0.067	0.584
10	0.087	0.604	0.096	0.836
20	0.179	1.243	0.178	1.551
30	0.597	4.145	0.506	4.411
60	0.589	4.090	0.496	4.324

**Tableau 3** : Dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

t(min)	Abs	C/C0
0	0.000	0.000
5	0.032	7.5077E-06
10	0.056	1.3138E-05
15	0.074	1.7362E-05
20	0.092	2.1585E-05
30	0.042	9.8538E-06

**Tableau 4** : Effet de [MB];  $[TiO_2-P25] = 0,01$  g/L, pH = 5,9; P = 80 W; T = 22 °C.

$[TiO_2]$ t	3 mg/L		5 mg/L		10 mg/L		15mg/L	
t (min)	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>	A	C/C <sub>0</sub>		
0	0.355	1.000	0.586	1.000	1.641	1.000	2.418	1.000
5	0.246	0.694	0.431	0.737	1.310	0.798	2.039	0.843
10	0.171	0.481	0.318	0.543	1.046	0.637	1.721	0.711
20	0.082	0.232	0.173	0.295	0.667	0.406	1.224	0.506

30	0.039	0.111	0.094	0.160	0.425	0.259	0.871	0.360
40	0.019	0.053	0.051	0.087	0.271	0.165	0.620	0.256
50	0.009	0.025	0.027	0.047	0.172	0.105	0.441	0.182
60	0.004	0.012	0.015	0.025	0.110	0.067	0.314	0.130
90	0.000	0.000	0.000	0.004	0.028	0.017	0.113	0.046
120	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.004	0.040	0.016

**Tableau 5** : modèle de Langmuir – Hinshelwood

C mg/L	K <sub>app</sub>	1/K <sub>app</sub>
3	0.073	13.698
5	0.061	16.393
10	0.045	22.222
15	0.034	29.411

**Tableau 6** : modèle de langmuir

A0	C0	Ae	Ce	C0-Ce	qe	C/Qe	θ
0.566	3.365	0.412	2.449	0.915	91.557	0.026	0.318
0.874	5.196	0.663	3.941	1.254	125.445	0.031	0.419
1.169	6.950	0.918	5.457	1.492	149.227	0.036	0.491
2.516	14.958	2.036	12.104	2.853	285.374	0.042	0.675

**Procédé S2O8<sup>2-</sup>/T**

**Tableau 1** : effet de pH ; [MB] = 5 mg/L; [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1 g/L; T = 70 C°.

t min	pH	3		5.9		10	
		A	C/C0	A	C/C0	A	C/C0
0		1.010	1.000	0.950	1.000	1.027	1.000
5		0.943	0.933	0.618	0.650	0.663	0.645
10		0.845	0.836	0.304	0.320	0.492	0.479
20		0.775	0.767	0.063	0.066	0.173	0.168
30		0.665	0.658	0.040	0.0421	0.033	0.032
40		0.557	0.551	0.000	0.000	0.004	0.003
50		0.143	0.141	-	-	0.004	0.003
60		0.080	0.079	-	-	0.000	0.000

**Tableau 2** : Effet de [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>]. [MB] = 5 mg/L; pH = 5,9; T = 70 C°.

[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] t min	0.5 g/L		1 g/L		1.5 g/L	
	A	C/C0	A	C/C0	A	C/C0
0	1.090	1.000	0.950	1.000	0.950	1.000
5	0.948	0.869	0.618	0.650	0.265	0.278
10	0.774	0.710	0.304	0.320	0.030	0.031
20	0.395	0.362	0.063	0.066	0.000	0.000
30	0.140	0.128	0.040	0.042	-	-
40	0.020	0.018	0.000	0.000	-	-
50	0.000	0.000	-	-	-	-
60	0.000	0.000	-	-	-	-

**Tableau 3** : Effet de [MB]<sub>0</sub>; [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1 g/L; pH = 5,9; T = 70 C°.

[MB] t min	3 mg/L		5 mg/L		10 mg/L	
	A	C/C0	A	C/C0	A	C/C0
0	0.545	1.000	0.950	1.000	1.933	1.000
5	0.14	0.256	0.618	0.650	0.949	0.490
10	0.034	0.062	0.304	0.320	0.38	0.196
20	0.012	0.022	0.063	0.066	0.044	0.022
30	0.002	0.003	0.040	0.042	0.036	0.018
40	0.000	0.000	0.000	0.000	0.02	0.010
50	-	-	-	-	0.006	0.003
60	-	-	-	-	0.000	0.000

**Tableau 4 :** Effet de T. [MB] = 5 mg/L; [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1 g/L; pH = 5,9.

T t min	40 C°		60 C°		70C°	
	A	C/C0	A	C/C0	A	C/C0
0	0.950	1.000	0.950	1.000	0.950	1.000
5	0.870	0.915	0.770	0.810	0.540	0.568
10	0.760	0.800	0.405	0.426	0.150	0.157
20	0.602	0.633	0.188	0.197	0.055	0.057
30	0.554	0.583	0.082	0.086	0.028	0.029
40	0.423	0.445	0.044	0.046	0.010	0.010
50	0.350	0.368	0.032	0.033	0.004	0.004
60	0.216	0.227	0.012	0.012	0.000	0.000

**Procédé HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/T**

**Tableau 1:** Effet de pH. [MB] = 5 mg/L; [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 1 g/L; T = 60 °C.

pH t min	Milieu		10		3	
	A	C/C0	A	C/C0	A	C/C0
0	0.910	1.000	1.345	1.000	1.345	1.000
5	0.457	0.503	0.606	0.450	0.787	0.585
10	0.172	0.189	0.264	0.196	0.560	0.416
15	0.093	0.103	0.087	0.064	0.230	0.171
20	0.039	0.042	0.054	0.040	0.110	0.081
25	0.021	0.023	0.050	0.037	0.088	0.065
30	0.014	0.016	0.040	0.029	0.048	0.035
40	0.006	0.007	0.039	0.028	0.043	0.031
50	0.004	0.005	0.030	0.022	0.033	0.024
60	0.003	0.004	0.025	0.018	0.026	0.019
90	0.000	0.000	-	-	-	-

**Tableau 2** Effet de [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>]. [MB] = 5 mg/L; pH = 5,9; T = 60 °C.

[HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] t min	1 g/L		0.5 g/L		0.25 g/L	
	A	C/C0	A	C/C0	A	C/C0
0	0.910	1.000	1.090	1.000	1.318	1.000
5	0.457	0.503	0.948	0.869	1.084	0.822
10	0.172	0.189	0.774	0.710	0.928	0.704

15	0.093	0.103	0.552	0.506	0.802	0.608
20	0.039	0.042	0.395	0.362	0.692	0.525
25	0.021	0.023	0.285	0.261	0.560	0.424
30	0.014	0.016	0.140	0.128	0.483	0.366
40	0.006	0.007	0.020	0.018	0.298	0.226
50	0.004	0.005	0.011	0.010	0.201	0.152
60	0.003	0.004	0.000	0.000	0.088	0.066
90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.037	0.028

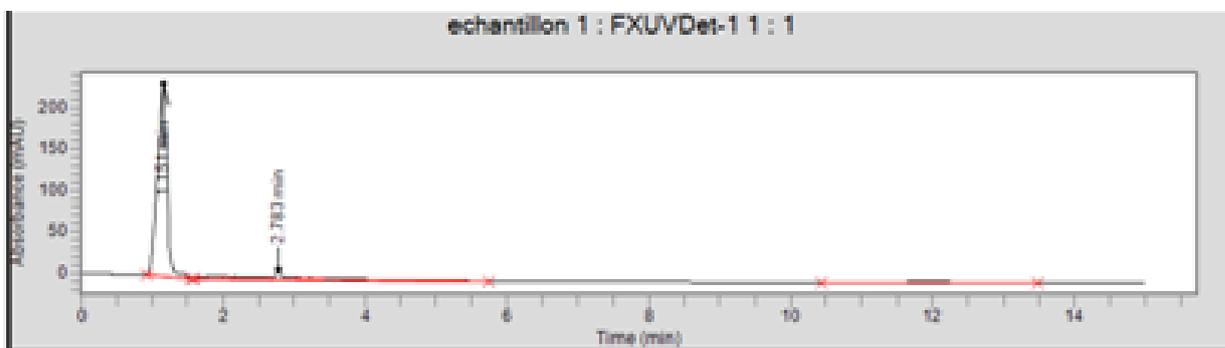
**Tableau 3** Effet de  $[MB]_0$ .  $[HSO_3^-] = 1 \text{ g/L}$ ;  $\text{pH} = 5,9$ ;  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

[MB] t min	3 mg/L		5 mg/L		10 mg/L	
	A	C/C0	A	C/C0	A	C/C0
0	0.545	1.000	0.910	1.000	1.783	1.000
5	0.187	0.344	0.457	0.503	1.389	0.779
10	0.062	0.115	0.172	0.189	0.778	0.436
15	0.022	0.041	0.093	0.103	0.664	0.372
20	0.008	0.016	0.039	0.042	0.311	0.174
25	0.003	0.007	0.021	0.023	0.19	0.106
30	0.001	0.002	0.014	0.016	0.103	0.057
40	0.0005	0.001	0.006	0.007	0.052	0.029
50	0.0003	0.0007	0.004	0.005	0.029	0.016
60	0.000	0.0002	0.003	0.004	0.028	0.015

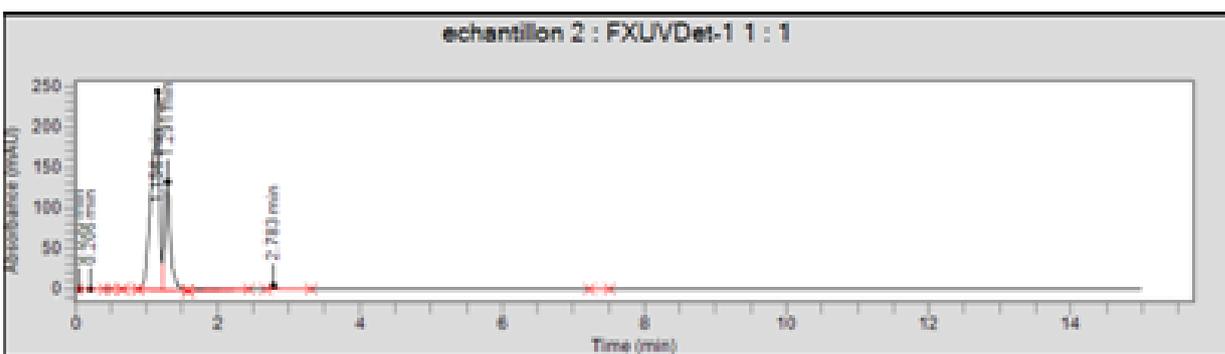
Annexe III

Détermination des intermédiaire par HPLC

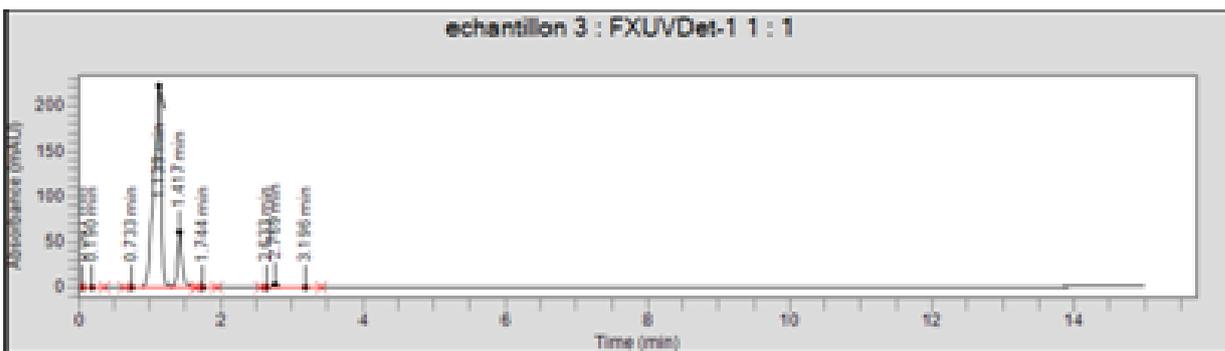
à t = 5 min



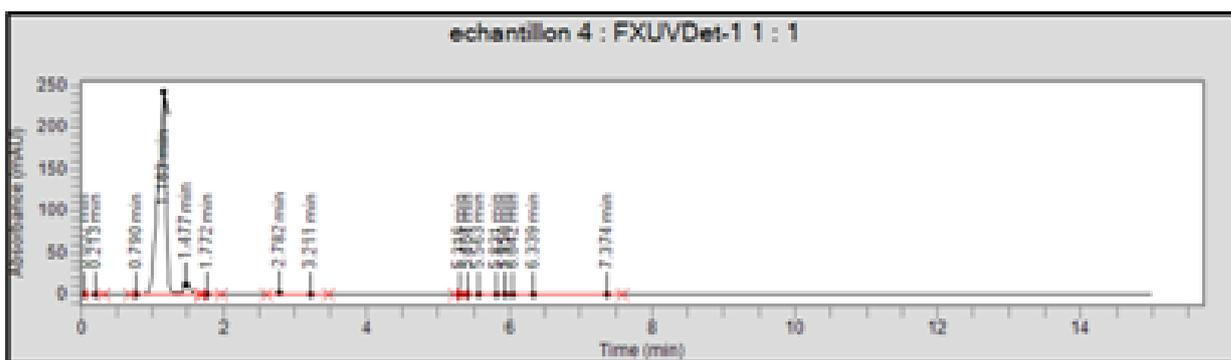
à t = 10 min



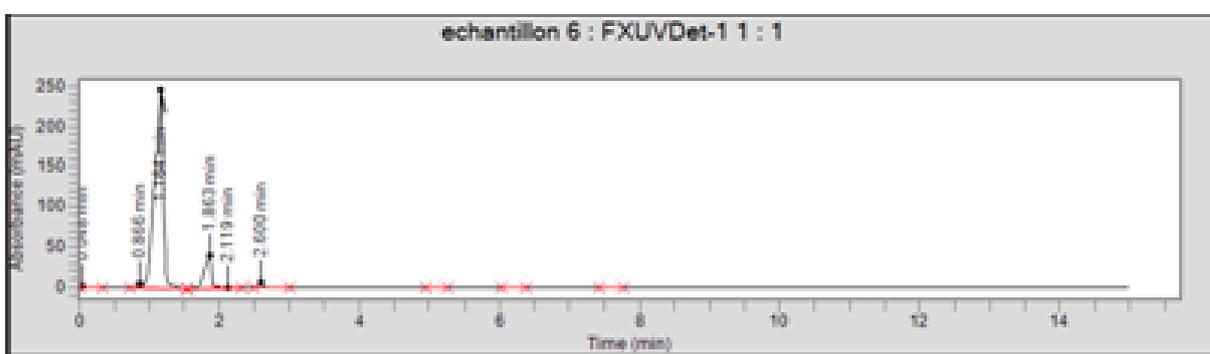
à t = 15 min



à t = 20 min

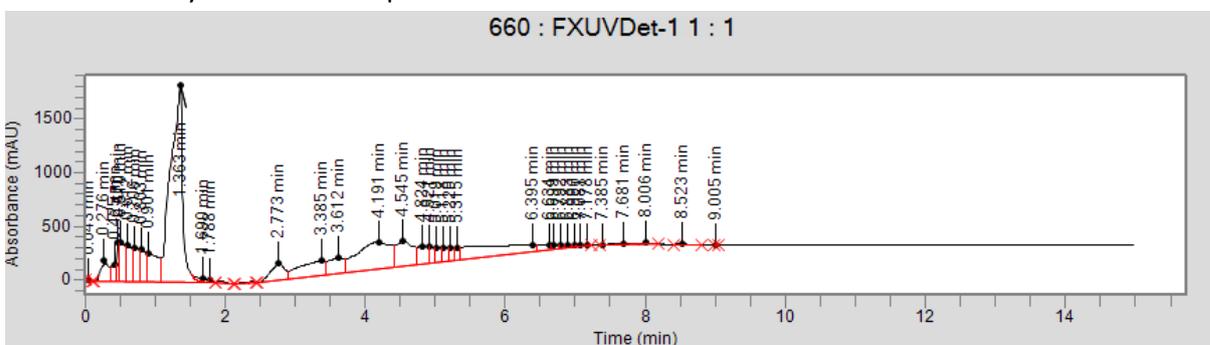


à t = 30 min

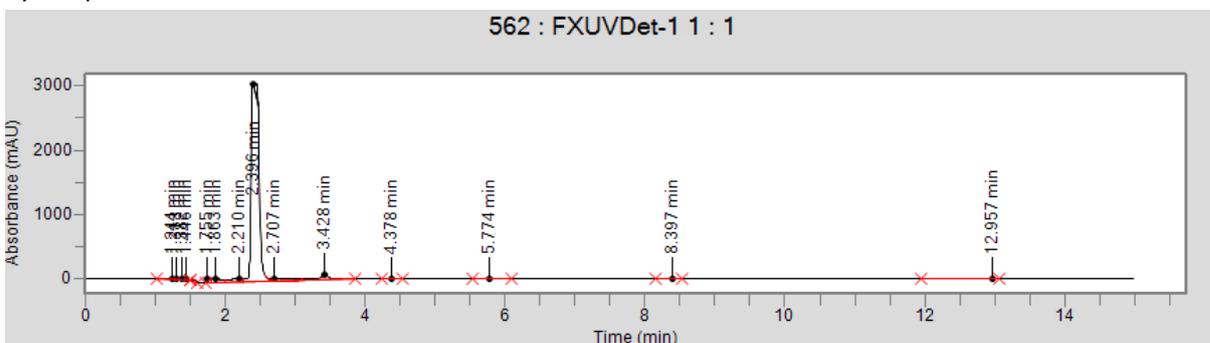


Les produits intermédiaires :

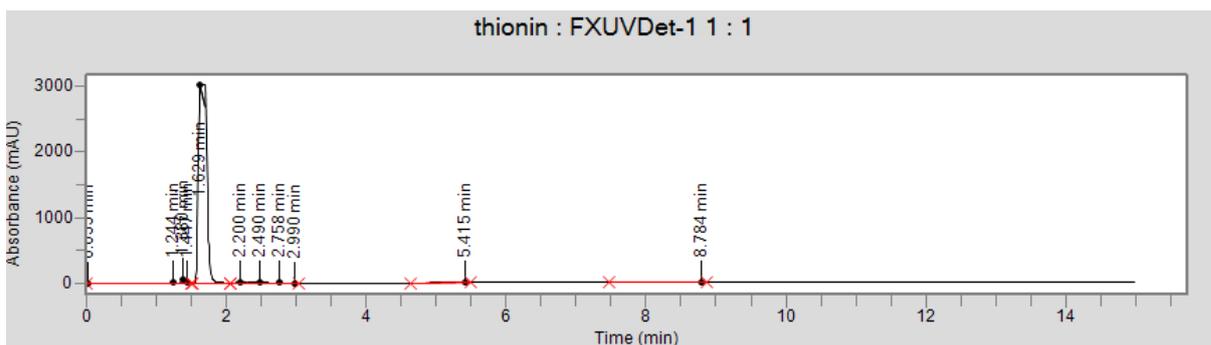
Acide 4-dimethyl amino-benzoïque



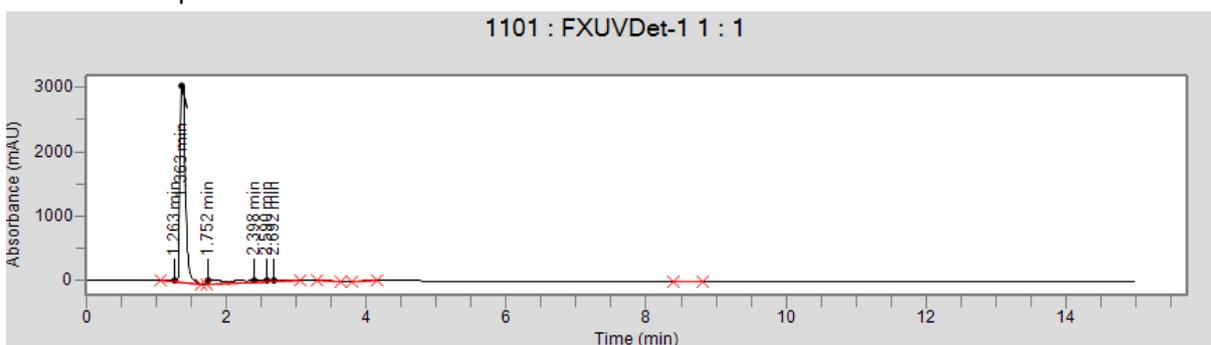
Hydroquinone



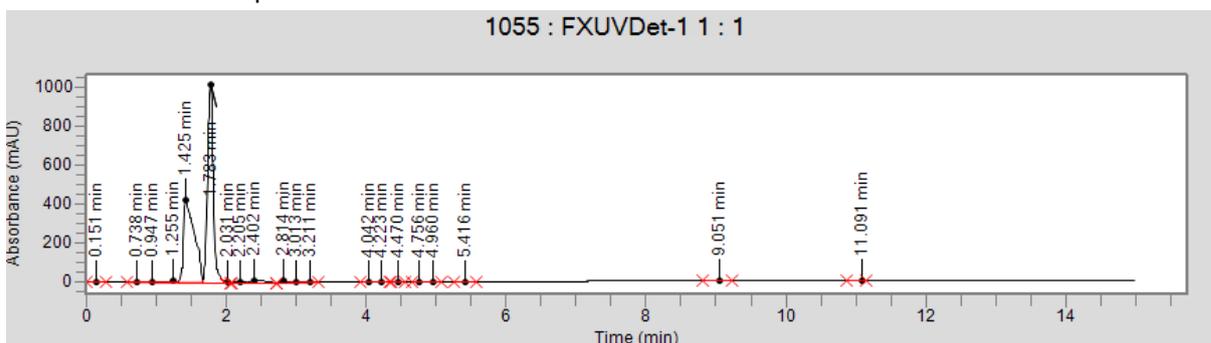
Thionine



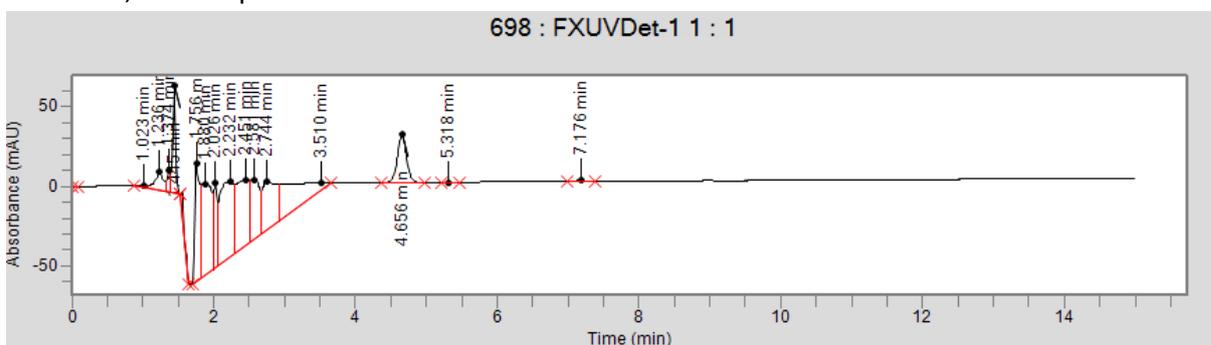
Acide sulfanilique



Acide benzenesulfonique



2-chloro 1,4-benzoquinone



## Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les procédés d'oxydation avancée suivants : US/Fenton, US/UV/TiO<sub>2</sub>, et par le persulfate (PS) activé thermiquement et le bisulfite (BS) et leur efficacité pour l'élimination du bleu de méthylène. L'étude de l'influence des paramètres opératoires (pH, concentration initiale en MB, en PS et en TiO<sub>2</sub>) sur la cinétique et le rendement de dégradation du MB a permis de montrer que: le couplage des ultrasons aux procédés Fenton et photocatalyse hétérogène augmente le taux et la vitesse de dégradation, qui a été confirmé par le suivi de l'évolution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> au cours du traitement. La dégradation par le radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> est favorisée au pH du milieu et des concentrations élevées en oxydant (PS, BS). L'énergie d'activation du PS a été trouvée égale à 46 kJ par la loi d'Arrhenius. Le surface de réponse nous a aidé à extraire les conditions optimales du procédé Fenton (pH = 2,9, R = 23,6 et [Fe(II)] = 0,0015M).

**Mots clé** : dégradation, MB, POA, radical sulfate, surface de réponse.

## Abstract

In this thesis work, we studied the following advanced oxidation processes: US/Fenton, US/UV/TiO<sub>2</sub>, heated activated persulfate (PS) and bisulfite (BS) and its efficiency for the removal of methylene blue. The study of the influence of the operating parameters (pH, initial concentration of MB, PS and TiO<sub>2</sub>) on the kinetics and degradation efficiency of MB has shown that: the coupling of ultrasound to Fenton and heterogeneous photocatalysis processes increases the rate and speed of degradation, which has been confirmed by monitoring the evolution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> during the treatment. Degradation by the SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> radical is favoured at medium pH and high oxidant concentrations (PS, BS). The activation energy of PS was found equal to 46 kJ by Arrhenius' law. The response surface helped us to extract the optimal conditions of the Fenton process (pH = 2.9, R = 23.6 and [Fe(II)] = 0.0015M).

**Key words**: degradation, MB, POA, sulfate radical, response surface

## المخلص:

في هذا البحث ، درسنا عمليات الأكسدة المتقدمة التالية: US / UV / TiO<sub>2</sub> ، US / Fenton ، بيرسلفات المنشط حرارياً (PS) وثنائي كبريتيت (BS) وكفاءته في إزالة الميثيلين الأزرق. أظهرت دراسة تأثير عوامل العملية (حموضة الوسط، التركيز الأولي لـ MB و PS و TiO<sub>2</sub>) على حركية وكفاءة تحلل MB أن: اقتران الموجات فوق الصوتية بـ فنتون وعمليات التحفيز الضوئي غير المتجانسة يزيد من معدل وسرعة التحلل ، وهو ما تم تأكيده من خلال مراقبة تطور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و NO<sub>2</sub><sup>-</sup> و NO<sub>3</sub><sup>-</sup> أثناء العمليات. يفضل التحلل بواسطة الجذر SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> عند درجة الحموضة المتوسطة وتركيزات PS العالية، تم العثور على طاقة التنشيط PS تساوي 46 كيلو جول بواسطة قانون أرهينيوس. ساعدنا سطح الاستجابة على استخراج الظروف المثلى لعملية فنتون ( pH = 2.9 ، R = 23.6 ، [Fe (II)] = 0.0015M ) .  
**الكلمات الأساسية:** التحلل ، MB ، POA ، جذر الكبريتات ، سطح الاستجابة .