

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar - Annaba
Badji Mokhtar University - Annaba



جامعة باجي مختار - عنابة

Année / 2021

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

Filière : Chimie

Option : Chimie Analytique et Environnement

Etude de l'élimination de la pollution des composés récalcitrants d'un milieu réactionnel en appliquant les procédés d'oxydation avancée (PAO)

Par

M^{me}. BEKAKRIA Hamida

Devant le jury

Président :

Mr. BOUKACHABIA Mourad M.C.A Université Badji Mokhtar Annaba

Directeur de thèse :

Mr. BENDJEFFAL Hacene M.C.A E.N.S.E.T de Skikda

Co- Directrice de thèse :

M^{me}. BENRDJEM Zahia Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Examineurs:

Mr. BOUHEDJA YACINE Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

M^{me}. HATTAB Zhouir Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Mr. ZIATI Mounir M.C.A Université de Boumerdes

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (L.T.E.V.D.I) du département de chimie de l'université de Badji Mokhtar-Annaba, sous la direction du Dr. BENDJEFFAL Hacene Maitre de conférences à l'école nationale supérieure d'enseignement technologique SKIKDA. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements de m'avoir accompagné tout au long de mon travail avec patience et compréhension, Je lui exprime toutes mes reconnaissances pour son soutien et pour m'avoir offert le meilleur encadrement de thèse que je pouvais souhaiter.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame le Pr. BENREDJEM Zahia, de l'université Badji Mokhtar-Annaba, pour sa participation dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Pr. BOUHEDJA Yacine, de l'université Badji Mokhtar-Annaba, pour sa participation dans la réalisation de ce travail, pour la confiance qu'il m'a accordé, pour ses précieux conseils, qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli.

Je remercie chaleureusement Monsieur le Dr. BOUKACHABIA Mourad, de l'Université Badji Mokhtar-ANNABA, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes vifs remerciements vont aux Pr. BOUHEDJA Yacine, Pr. HATTAB Zhour et Dr. ZIATI Mounir, pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse, et surtout pour m'avoir honoré par leur extrême obligeance de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Dr. MAMINE Hadjer, Dr. DJEBLI Abdelkrim et Dr. METIDJI Toufek, pour leur participation dans la réalisation de ce travail et pour ses précieux conseils.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (L.T.E.V.D.I) et toute personne qui m'a aidé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Dédicaces

Au meilleur des pères Abdelkader

A ma très chère maman Farida

Pour m'avoir ouvert ce chemin de sciences et donner beaucoup d'eux-mêmes en volonté, en persévérance et en espérance pour pouvoir exister et résister face aux états de siège... Je les remercie pour tous les sacrifices de tout genre qu'ils ont fait avec conviction pour mon présent et mon avenir.

A ma Chère sœur Nadia

A mes frères Raouf, Azedine, Mouhamed

A mes princesses Salsabil et Amel et Nourhane yakot

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux que j'ai oubliés ou ignorés, merci !

الملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة تحلل الميثيل البنفسجي 10ب (MV10B) بإستعمال طرق الأكسدة المتقدمة. تم إجراء عمليات الأكسدة تحت تأثير الامواج الصوتية و الاشعة الضوئية في وسط متجانس بوجود (H_2O_2 / Fe^{+2}) ، و في وسط غير المتجانس بوجود $Fe_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3$ كمحفز ضوئي. تم تحضير هذا المحفز باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي وتم معاينته بتقنيات تحليلية مختلفة مثل BET و مطيافية الاشعة تحت الحمراء، المجهر الماسح الالكتروني، و انكسار الاشعة السينية.

تم نمذجة العوامل المتحكمة في عملية تحلل الميثيل البنفسجي 10ب (pH ، C_0 ، $C_{H_2O_2}$ ، C_{cat} و زمن التفاعل) باستخدام نموذج التصميم العاملي الكامل، وهذا بهدف التقليل من وقت، تكلفة ، و عدد التجارب المنجزة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن أكسدة MV10B بواسطة عمليات الفنتون الضوئية و الصوتية تكاد ان تكون تامة، حيث وصلت نسبة التحلل إلى 99.17% في الوسط المتجانس و 99.5% بالنسبة لغير المتجانس. تم إجراء إعادة تدوير المحفز عن طريق فصل $Fe_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3$ من وسط التفاعل بواسطة تقنية الترشيح والغسيل بالماء المقطر دون أي معالجة كيميائية أو فيزيائية ؛ أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن معدل أكسدة MV10B انخفض بشكل واضح من 96.5% إلى 82.3% ، بعد اجراء خمس دورات من التدوير و الرسكلة.

من الأمور ذات الأهمية الخاصة ، دراسة تأثير المركبات العضوية وغير العضوية الموجودة في عينة حقيقية علي أكسدة الأصباغ مثل المياه العذبة ومياه البحر. لهذا الغرض أجريت تجارب الأكسدة باستخدام ثلاثة محاليل ملوثة تم تحضيرها بإذابة ميثيل البنفسجي 10ب في الماء المقطر ، ماء عذب و ماء البحر، أظهرت هذه الدراسة أن عملية التحلل في المياه النقية سريعة للغاية، بمعدل أكسدة يصل إلى 96.5% بعد 30 دقيقة من التفاعل. و في حالة المياه العذبة، أصبحت نسبة التحلل أبطأ بمعدل يصل إلى 80%. اما في حالة أكسدة MV10B في مياه البحر ، نسبة التحلل تأثرت بشدة ولم تتجاوز 60% حتى بعد 240 دقيقة من التفاعل.

الكلمات المفتاحية: الأكسدة؛ الميثيل البنفسجي 10ب؛ فانتون الضوئية ؛ فانتون الصوتية؛ $Fe_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3$ ؛ النمذجة؛ التصميم العاملي الكامل.

Abstract

The aim of this work is to study the degradation of methyl violet B10 (MV10B) using advanced oxidation processes. The sono- and photo-degradation of MV10B were carried out in homogeneous mode in the presence of Fenton's reagent ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), and in the heterogeneous system in presence of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as a new photocatalyst. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ was synthesized by the chemical precipitation technique and characterized by various analytical techniques including BET, FTIR, SEM and XRD.

The optimization of the parameters governing the degradation process of methyl violet B10 (pH, C_{MV10B} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, C_{cat} and reaction time) was carried out using a full factorial design to minimize the time and number of experiments. The obtained results showed that the MV10B degradation by the photo and sono Fenton processes is almost total with degradation efficiency up to 99.17% and 99.5%, respectively in the homogeneous and heterogeneous system.

The recycling of the catalyst was carried out by separation of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ from the reaction medium by filtration and washing with distilled water without any chemical or physical treatment. Findings showed that the rate of degradation of MV10B is considerably reduced from 96.5% to 82.3% after five cycles of regeneration.

The study of the influence of organic and inorganic compounds present in a real sample (freshwater and seawater) on the degradation of dyes is considered of particular interest. For this purpose, degradation experiments were carried out using three contaminated solutions prepared by dissolving methyl violet 10B in distilled water, fresh water and sea water. This study showed that the degradation process in pure water is very fast, with a degradation rate reaching 96.5% after 30 min of reaction; the degradation rate of MV10B became slower in the case of fresh water with a degradation rate of about 80%. However, in the case of degradation of MV10B in seawater, the rate of degradation was strongly affected and did not exceed 60% even after 240 min of reaction time.

Keywords: Degradation; Methyl violet 10B; Photo-Fenton; Sono-Fenton; $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$; Optimization; Full factorial design.

Résumé

L'objectif de ce travail est axé sur l'étude de la dégradation du méthyle violet B10 (MV10B) par les procédés d'oxydation avancée. La sono et la photo dégradation du MV10B à été réalisé en mode homogène en présence des réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) et en mode hétérogène en présence du $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ comme un nouveau catalyseur. Ce dernier a été synthétisé en utilisant la méthode de précipitation chimique, et caractérisée par différentes techniques d'analyse telles que la BET, FTIR, MEB et XRD.

L'optimisation des paramètres gouvernants le procédé de la dégradation du méthyle violet B10 (pH, C_0 MV10B, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, C_{cat} et le temps), a été réalisé en utilisant un plan factoriel complet dans le but de minimiser le temps et nombres des expériences. Les résultats obtenus ont montré que la dégradation de MV10B par les procédés photo et sono Fenton est presque totale, avec des taux de dégradation atteignant 99,17% en mode homogène et 99,5% dans le cas du mode hétérogène.

Le recyclage du catalyseur a été réalisé par la séparation du $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ du milieu réactionnel par filtration et lavage avec l'eau distillée sans aucun traitement chimique ou physique ; les résultats obtenus ont montré que le taux de la dégradation du MV10B est diminué considérablement de 96,5% à 82,3%, après cinq cycles de régénération.

L'étude de l'influence des composés organiques et inorganiques présents dans un échantillon en complexe (l'eau douce et l'eau de mer) sur la dégradation des colorants est considérée comme un intérêt particulier. Cette étude a montré que le processus de dégradation dans l'eau pure est très rapide, avec un taux de dégradation atteignant 96,5% après 30 min de réaction; la vitesse de la dégradation du MV10B est devenue plus lent dans le cas de l'eau douce avec un taux de dégradation de l'ordre de 80%. Cependant, dans le cas de la dégradation du MV10B en eau de mer, le taux de la dégradation a été fortement affectée et ne dépassant pas 60% même après 240 min de réaction.

Mots-clés : Dégradation; Méthyle violet 10B; Photo-Fenton; Sono-Fenton; $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$; Optimisation; Plan factoriel complet.

Liste de symboles

A	Absorbance
a	Vecteur des coefficients.
$a_0, a_i,$ a_{ij}, a_{ii}	Coefficients du modèle mathématique adopté a priori
C	Concentration de la solution (mol L ⁻¹)
C₀	Concentration initiale du colorant (mg L ⁻¹)
C_t	Concentration du colorant à l'instant t (mg L ⁻¹)
C_f	Concentration résiduelle du colorant (mg L ⁻¹)
d	Densité
e	Vecteur des écarts
ΔE	Energie photonique
E°	Potentiel standard redox (V)
ε	Coefficient d'absorption molaire (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
ε	Nombre de facteurs testés
f	Fréquence (Hz)
h⁺	Trou positif
k	Vitesse de la réaction (M ⁻¹ S ⁻¹)
L	Largeur de cuve (cm)
M	Masse moléculaire g/mol
P	Nombre de points centraux appliqués pour tester les termes quadratiques.
R (%)	Rendement de dégradation (%)
R_{Exp}	Taux de dégradation obtenue
R_{Pred}	Taux de dégradation prédite
(R²)	Coefficient de détermination
R_{adi}^2	Coefficient de détermination ajusté
λ	Longueur d'onde (nm)
V	Volume de la solution (L)
T	Température (°C)
λ_{max}	Longueur d'onde maximale (nm)
x_i	Niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai
X	Matrice de calcul, ou matrice du modèle,
y	Vecteur des réponses

Liste d'abréviations

ANOVA	Aanalyse de variance
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DBO₅	Demande biologique en oxygène (mg L ⁻¹)
DCO	Demande chimique en oxygène (mg L ⁻¹)
DRX	Diffraction des rayons X
DF	Fonction de désirabilité
DJA	Dose journalière acceptable
DL₅₀	Dose létale médiane
E_g	Energie de gap
FAO	Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
FFD	Conception factorielle complète
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃	Nouveau photo catalyseur
MV10B	Méthyl violet10B
MEB	Microscopie électronique à balayage
Numéro de CAS	Numéro attribué par division de l'American Chemical Society ce numéro sert désigner une substance chimique.
OMS	Organisation mondiale de la santé
POAs	Procédés d'oxydation avancée
SPC	Sous-produits de chloration
THM	Trihalométhanés
UV	Ultra-violet
UV-Vis	Ultra-violet-visible
(v.c.r.)	Variables centrées réduites
X_{0Fe}⁺²	Niveau attribué à la concentration initiale des ions ferreux
X_{pH}	Niveau attribué à pH de la solution
X_{C0H2O2}	Niveau attribué à la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène
X_{C0MV10B}	Niveau attribué à la concentration initiale du MV10B
X_{C0Cat}	Niveau attribué à la concentration initiale du photo catalyseur

Liste des tableaux

N°	Titre de tableau	Page
I.1	Structure moléculaire de certains colorants.	8
I.2	Principaux groupes chromophores et auxochromes.	9
I.3	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.	21
II.1	Les principaux avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée.	26
II.2	Comparaison de potentiels d'oxydation de divers oxydants chimiques.	27
II.3	Classification des différents procédés d'oxydation avancée (POA).	29
II.4	Avantages et inconvénients des procédés d'oxydations avancées.	40
III.1	Presque orthogonalité .Valeur de α en fonction du nombre de pointscentraux.	53
III.2	Tableau synoptique des méthodes de plans d'expériences.	55
IV.1	Propriétés physico-chimiques du MV10B.	61
IV.2	Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude de la dégradation du Méthyl violet10B par le technique photo-Fenton.	65
IV.3	Matrice de conception factorielle complète et valeurs des valeurs observées et prédite à l'efficacité d'élimination.	67
IV.4	Coefficients de régression estimés pour l'élimination de MV10B par le procédé sono-Fenton.	68
IV.5	Tests d'analyse de variance (ANOVA) pour les modèles quadratiques éliminations du MV10B par le procédé sono-Fenton.	69
IV.6	Conditions optimales de la dégradation par le procédé sono-Fenton.	75
V.1	Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude de la dégradation du Méthyl violet10B par le technique photo-Fenton.	79
V.2	Matrices du plan factoriel complet et les valeurs du taux de dégradation expérimental et prédites.	80

V.3	Coefficients estimés de la régression de la dégradation du Méthyl violet10B par la technique photo-Fenton.	81
V.4	Tests du ANOVA du model quadratique de la dégradation du MV10B par la technique photo-Fenton.	84
V.5	Condition optimale de la dégradation du Méthyl violet10B par photo-Fenton.	89
VI.1	Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude de la dégradation du MV10B par la technique sono-photo-Fenton.	99
VI.2	Matrice de conception factorielle complète et valeurs des valeurs observées et prédite à l'efficacité d'élimination.	101
VI.3	Coefficients de régression estimés pour l'élimination de MV10B par le procédé sono-photo-Fenton-Fenton.	102
VI.4	Tests d'analyse de variance (ANOVA) pour les modèles quadratiques éliminations du MV10B par le procédé sono-photo-Fenton.	104
VI.5	Valeurs optimales de dégradation des MV10B par la sono-photo-Fenton.	109

Liste des figures

N°	Titres des figures	Page
I.1	Colorant azoïque (Rouge PARA).	10
I.2	Colorant anthraquinonique (bleu d'indanthrène).	11
I.3	Colorant triphénylméthane (Méthyle violet).	12
I.4	Colorant indigoïde (carmin d'indigo).	12
I.5	Colorant xanthène (fluorescéine).	13
I.6	Structure d'un colorant phtalocyanine.	13
I.7	Structure d'un colorant nitré.	14
I.8	Colorant anionique (Orange G).	14
I.9	Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4).	15
I.10	Structure d'un colorant Azoïque insoluble (SudanRed 5B).	15
I.11	Colorants de cuve rendus solubles avec des agents réducteurs en milieu fortement alcalin	16
I.12	Structure d'un colorant direct.	17
I.13	Structure d'un colorant mordant (Colorant C.I.mordant bleue 9).	17
I.14	Effet de la bioaccumulation des polluants dans les milieux aquatiques.	20
II.1	Classification des différents procédés d'oxydation avancée (POA)	28
II.2	Mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.	30
II.3	Schéma simplifié de mécanisme de la dégradation photocatalytique	35
II.4	Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction de pH à $T=25^{\circ}C$, $[Fe^{3+}]=10^{-3}M$.	38
II.5	Spectre solaire.	39
III.1	Schéma d'acquisition des connaissances.	44
III.2	Facteurs étudiés dans un plan d'expérience.	45
III.3	Domaine du facteur.	46
III.4	Domaine d'étude.	47

III.5	Surface de réponse.	47
III.6	Illustration de l'effet d'un facteur.	48
III.7	Illustration d'une interaction.	48
III.8	Plan composite à deux facteurs.	52
III.9	Plan de Box- Behnken pour trois facteurs.	54
IV.1	Description schématique du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceaux.	59
IV.2	Spectre d'absorption UV-Vis du Méthyl violet10B dans l'eau distillée (20 mg L ⁻¹)	62
IV.3	Courbe d'étalonnage du méthyl violet10B dans l'eau distillé dosé à 593 nm..	63
IV.4	Description schématique du réacteur utilisé lors de la dégradation du MV10B par la technique sono Fenton.	64
IV.5	Courbe de Pareto des effets de différent facteurs et leur interaction.	70
IV.6	Courbe de corrélation de l'efficacité de dégradation obtenue (R_{Exp}) en fonction de l'efficacité prévue (R_{Pred}).	70
IV.7	Diagrammes des principaux effets des réponses.	72
IV.8	Effets des interactions entre les facteurs étudiés sur le taux de dégradation du Méthyl violet10B.	73
IV.9	Courbes des surfaces tridimensionnel de la variation du taux de dégradation en fonction de (X_{Fe}/X_{pH}), ($X_{Fe}/X_{[H_2O_2]}$), (X_{MV10B}/X_{pH}) et ($X_{[H_2O_2]}/X_{pH}$).	74
IV.10	Optimisation de la réponse de la dégradation sono- Fenton de MV10B.	75
V.1	Description schématique du réacteur utilisé lors de la dégradation du Méthyl violet10B par la technique photo Fenton.	77
V.2	Courbe de Pareto des effets de différent facteurs et leur interaction sur le taux de la dégradation du Méthyl violet10B.	82
V.3	Evolution du taux de dégradation du Méthyl violet10B obtenue (R_{Exp}) en fonction du taux prédite (R_{Pred}).	83
V.4	Effets individuels des différents facteurs sur le taux de dégradation du Méthyl violet10B.	85
V.5	Effets des interactions entre les facteurs étudiés sur le taux de dégradation du Méthyl violet10B.	88

V.6	Courbes des surfaces tridimensionnel de la variation du taux de dégradation en fonction de (XFe/XpH), (XFe/X [H2O2]) , (XCV/XpH) et (X [H2O2] /XpH).	88
V.7	Optimisation de la réponse (R%) lors de la dégradation du Méthyl violet10B par photo-Fenton.	89
V.8	Cinétique de dégradation du cristal violet dans l'eau distillée, eau potable, eau de surface et l'eau de mer.	91
VI.1	Spectre infrarouge du catalyseur synthétisé Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ .	94
VI.2	Adsorption d'azote a désorption isotherme BET du catalyseur synthétisé Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ .	95
VI.3	Images de microscopie électronique à balayage du catalyseur synthétisé Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ .	95
VI.4	Spectre XRD du catalyseur synthétisé Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ .	96
VI.5	Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique (ΔE) de la synthèse de catalyseur dimensionné Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ .	97
VI.6	Description schématique du réacteur utilisé lors de la dégradation du méthyl violet10B par la technique sono-photo-Fenton.	98
VI.7	Diagramme de Pareto incluant l'effet de chaque facteur sur le sono-photo-Dégradation de MV10B.	103
VI.8	Diagramme de corrélation de l'efficacité de dégradation obtenue (R _{Exp}) en fonction del'efficacité prévue (R _{Pred}).	105
VI.9	Diagrammes des principaux effets des réponses.	106
VI.10	Effets des interactions entre les facteurs étudiés (A), tracé de surface tridimensionnel de l'efficacité de la dégradation en fonction de cat / [H ₂ O ₂] (B) et cat /temps (C) dans la dégradation sono-photo-Fenton de MV10B.	107
VI.11	Optimisation de la réponse de la dégradation sono-photo-Fenton de MV10B.	108
VI.12	Mécanisme proposé de dégradation par sono-photo-Fenton du méthyle violet 10B en utilisant de Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ .	110
VI.13	Évolution des spectres UV Vis en fonction du temps de réaction pendant la dégradation par sono-photo-Fenton du violet de méthyle 10.	111
VI.14	Évolution des performances catalytiques du Fe ₂ O ₃ avant utilisation et recyclé - Catalyseurs Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ lors de la dégradation en sono-photo-Fenton de MV10B.	112
VI.15	Images MEB du catalyseur Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ avant utilisation (A) et recyclé : (B) après la 1 ^{ère} régénération, (C) 2 ^{ème} régénération, (D) 3 ^{ème} régénération, (E) 4 ^{ème} régénération, (F) 5 ^{ème} régénération.	113

VI.16	Spectres XRD du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ avant utilisation (A) et recyclé : (B) après la 1ère régénération, (C) 2 ^{ème} régénération, (D) 3 ^{ème} régénération, (E) 4 ^{ème} régénération, (F) 5 ^{ème} régénération.	114
VI.17	Evolution des efficacités de dégradation en fonction du temps de réaction lors de la dégradation du MV10B en eau pure, douce et en eau de mer sous-conditions optimal.	115

Sommaire

page

Introduction Générale

1

CHAPITRE I: *Généralités sur les colorants*

I.1. Introduction	7
I.2. Classification des colorants	9
I.2.1. Classification chimique des colorants	10
I.2.2. Classification tinctoriale	14
I.3. Application des colorants	17
I.4. Toxicité des colorants	18
I.4.1. Dangers potentiels	18
I.4.2. Dangers à long terme	19
I.6. Méthyle violet 10B	21
I.6. Conclusion	22

CHAPITRE II: *Procédés d'oxydation avancée*

II.1. Introduction	25
II.2. Procédés d'oxydations avancées	25
II.2.2. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée	26
II.2.3. Réactivité des radicaux hydroxyles	26
II.3. différents procédés d'oxydation avancée	27
II.3.1. Procédés non photochimiques	29
II.3.2. Procédés photochimiques	33
II.4. Comparaison des POAs	39
II.5. Conclusion	40

CHAPITRE III : *Généralités sur les plans d'expériences*

III. 1. Introduction	43
III. 2. Historique	43
III.3. Définition et domaine d'application des plans d'expériences	43
III. 4. Processus d'acquisition des connaissances	44
III.4.1. Facteurs	45
III.4.2. Réponse	45
III.4.3. Différents types des facteurs	45
III.4.4. Domaine d'un facteur	45
III. 4.5. Domaine expérimental et domaine d'étude	46
III. 4.6. Points expérimentaux	46
III. 4.7 .Coordonnées centrées réduites	46

III. 4.8. Surfaces de réponse	47
III. 4.9 Effet d'un facteur	47
III.4.10 .Interaction	48
III.5 .Notion de modélisation mathématique	48
III.6 .Système d'équations	49
III.7. Différents types des plans d'expériences	50
III.7.1. Plans de criblage	50
III.7.2. Plans de Surfaces de Réponse	51
III.7.3 .Plans de mélanges	54
III.8 .Choix du Plan d'expérience	55
III.9. Evaluation du modèle	55
III.9.1. Analyse de la variance (ANOVA)	55
III.9.2. Somme des carrés	55
III.9.3. Variance	56
III.9.4. Test statistique	56
III.9.5. Fonction de Désirabilité	57
III.10. Conclusion	57
CHAPITRE IV : Dégradation du MV10B par sono fenton en milieu homogène	
IV.1. Introduction	59
IV.2. Appareillages	59
IV.2.1. Spectromètre UV- Visible	59
IV.3. Produits chimiques	60
IV.3.1. Méthyl violet10B	60
IV.3.2. Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	61
IV.4. Préparation et analyse des solutions du méthyl violet10B	62
IV.5. Protocole générale de dégradation du méthyl violet10B par le procédé de sono fenton	63
IV.5.1. Choix du modèle d'optimisation	65
IV.5.2. Modélisation et optimisation de la dégradation du Méthyle Violet 10B	66
IV.5.3. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle	68
IV.5.4. Validité du modèle	71
IV.5.5. Principaux effets individuels	72
IV.5.6. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés	73
IV.5.7. Détermination des conditions optimales	74
IV.6. Conclusion	75

CHAPITRE : V	<i>Dégradation du MV10B par photo fenton en milieu homogène</i>	
V.1. Introduction		77
V.2. Protocole générale de dégradation du MV10B par le procédé de photo fenton		77
V.2.1. Choix du modèle d'optimisation		78
V.2.2. Modélisation et optimisation de la dégradation du MV10B		80
V.2.3. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle		81
V.2.4. Validité du modèle		83
V.2.5. Principaux effets individuels		85
V.2.6. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés		87
V.2.7. Détermination des conditions optimales		88
V.2.8. Application pour le traitement de matrices réelles		90
V.3. Conclusion		91
Chapitre VI	<i>Dégradation de méthyle violet 10B par sono-photo-fenton en milieu hétérogène</i>	
VI.1. Introduction		93
VI.2. Synthèse de catalyseur		93
VI.3. Caractérisation de photo catalyseur Procédure expérimentale		93
VI.4. Protocole de dégradation du méthyle violet 10B		97
VI.5. Etude de la dégradation et optimisation des paramètres affectant		98
VI.6. Modélisation et optimisation de la dégradation du Méthyle Violet 10B		100
VI.6.1. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle		102
VI.6.2. Validité du modèle		105
VI.6.3. Principaux effets individuels		106
VI.6.4. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés		107
VI.6.5. Détermination des conditions optimales		108
VI.7. Mécanisme de dégradation		109
VI.8. Récupération et régénération de la photo catalyseur		111
VI.9. Application pour le traitement de matrices réelles		114
VI.10. Conclusion		116
Conclusion General		118
Publication		120

Introduction générale

Introduction générale

La contamination des milieux aquatiques tels que les lacs, les rivières et la mer par divers colorants est devenue un problème sérieux dans notre environnement [1-3]; leur diffusion est due essentiellement au grand développement des activités industrielles dans le monde. Par exemple, de grandes quantités de colorants triphénylméthane (méthyle violet 10B, vert de brillant, vert de malachite et le rouge de phénol) sont utilisées pour colorer divers produits industriels tels que les papiers, les textiles, bois, et le cuir [4-6]. Le méthyle violet 10B (MV10B) est un composé récalcitrant non biodégradable [7,8], il devient une substance toxique en raison de son effet nocif sur les processus environnementaux [9-11].

La toxicité de ce composé est renforcée par la bioaccumulation et peut être transportée et libérée dans différents endroits (eaux, sols et aliments) [12,13]. Des études antérieures ont montré que MV10B a un degré de toxicité élevé pour les animaux, et il convient de noter que les signes les plus courants d'empoisonnement sont la léthargie survenant environ une heure après les doses d'anorexie dans un groupe d'animaux. Ces résultats indiquent également une dose mortelle chez la souris (DL_{50}) estimée à 0,33 g/kg [12]. Chez l'homme, la contamination au MV10B entraîne des effets nocifs, notamment une irritation cutanée, une sensibilité, une irritation des yeux, une irritation de la membrane muqueuse et de la vessie, une irritation du système digestif, des nausées, des vomissements, de la diarrhée et de légères douleurs abdominales après administration de doses supérieures à $2,1 \cdot 10^{-3}$ g/kg/jours [7,8].

plusieurs techniques ont été développées pour éliminer les colorants des milieux aquatiques, y compris la dégradation microbienne [5], adsorption [14-16], dégradation électrochimique [17,18], précipitation chimique [19,20], ozonation [21] et la photocatalyse [22]. Cependant, nombre de ces techniques ne sont pas efficaces et trop coûteuses ou génèrent un autre type de pollution. Par conséquent, les techniques de Fenton sont parmi les techniques les plus pratiques utilisées pour l'élimination des colorants.

Récemment, les technologies sono et photo Fenton ont été acceptées comme des moyens efficaces de dégradation des colorants organiques [23,24] ; ces techniques sont basées sur des générations de radicaux libres ($^{\circ}\text{OH}$, HO°_2 et $\text{O}_2^{-\circ}$) à partir d' O_2 et d'eau. De plus, ces techniques peuvent être considérées comme des procédés propres car la décomposition totale des colorants ne génère que du CO_2 et du H_2O , sans pollution secondaire [25, 26].

Plusieurs études ont rapporté que la dégradation du MV10B par sono et photoFenton peut être utilisée comme une technique simple et économique pour éliminer la contamination de l'eau [27-29]. Le mécanisme de cette technique est sensible à de nombreux facteurs opérationnels, notamment la dose de H₂O₂, la quantité de catalyseur, température, pH et le temps. L'étude de l'influence de chacun et de tous les paramètres est assez fastidieuse et prend du temps [30-33]. Ainsi, un plan factoriel peut réduire les difficultés expérimentales en optimisant tous les facteurs affectant ensemble en même temps. Cette opération est appliquée pour atteindre la meilleure optimisation du processus de dégradation [33-35].

La conception détermine l'effet de chaque facteur seul sur le processus de traitement, en plus de l'effet du facteur en modifiant le niveau d'autres facteurs associés à ce facteur dans cette expérience. Les effets d'interaction des facteurs de fonctionnement peuvent être obtenus en utilisant uniquement la conception expérimentale [36]. Les utilisations des plans factoriels offrent plus d'un facteur à la fois, ce qui rend ces expériences plus bien organisées et permet la détection des interactions entre ces facteurs [33-38]. Cette méthode a été utilisée pour réduire le temps, le nombre d'expériences et le coût total du procédé [37].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la dégradation méthyle violet 10B en milieu aqueux en utilisant les techniques sono- et photo-Fenton en mode homogène en présence H₂O₂/Fe²⁺, et en mode hétérogène en présence du Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ comme un nouveau catalyseur. Ce dernier a été synthétisé en utilisant la méthode de précipitation chimique et caractérisée par différentes techniques d'analyse telles que la BET, FTIR, MEB et XRD.

L'optimisation des paramètres gouvernants le procédé de la dégradation, a été réalisée en utilisant un plan expérimental factoriel complet. Et pour obtenir une élimination appropriée de ce colorant du milieu aqueux, cinq paramètres ont été sélectionnés pour créer la conception factorielle complète avec deux niveaux, y compris la dose de H₂O₂, la quantité du catalyseur, la concentration initiale du MV10B, le pH et le temps de la réaction. Cette étude a permis de déterminer la condition optimale de dégradation. De plus, le recyclage du catalyseur a été réalisé pour étudier leur stabilité. Les conditions optimales ont été appliquées pour le traitement de l'eau douce et de l'eau de mer contaminé par méthyle violet 10B.

Le présent manuscrit se subdivise en deux parties

La première partie consacrée à l'étude bibliographique sur le sujet, est structurée en trois chapitres. Le premier chapitre rassemble quelques notions sur les colorants, leur impact

environnemental, et aborde en particulier la chimie du méthyle violet 10B ainsi que leurs toxicité chez les animaux et l'homme. Le second chapitre est dédié à une description des procédés utilisés pour le traitement des effluents chargés en colorants, nous mettons l'accent sur les procédés d'oxydation avancées comme techniques d'élimination des colorants. Le troisième chapitre englobe quelque notion sur les plans d'expériences, leurs types, et leurs applications.

La deuxième partie est relate à l'étude expérimentale, elle comporte aussi trois chapitres; le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la photo-dégradation du méthyle violet 10B par le procédé photo-Fenton en milieu homogène en présence du système $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$. L'étude de la sono-dégradation du MV10B par le procédé sono-Fenton en milieu homogène en présence des réactifs de Fenton, sera l'objet du cinquième chapitre. Le sixième chapitre est réservé à l'étude de la combinaison entre la sono et la photo Fenton dans dégradation du méthyle violet 10B en milieu hétérogène, et à la présence du $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ comme un nouveau photo-catalyseur. L'étude de l'optimisation des facteurs affectant le processus de la dégradation a été menée. Les résultats obtenus vont être exploités pour le traitement des matrices réelles (eaux de surface et l'eau de mer) contaminé par le méthyle violet 10B.

Enfin, nous achèverons ce manuscrit par une conclusion résumant les résultats intéressants obtenus au cours de ce travail et des perspectives de recherche.

Références

- [1] De Lima, L. B.; Pereira, L. O.; de Moura, S. G.; Magalhães, F. Degradation of Organic Contaminants in Effluents—Synthetic and from the Textile Industry—by Fenton, Photocatalysis, and H_2O_2 Photolysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, 24 (7), 6299–6306. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6973-x>.
- [2] Puzenat, E.; Bernard, C.; Bernard, M.; Red, C.; Blue, M. Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S , Crocein Orange G , Methyl Red , Congo Red , Methyele Blue) in Water by UV-Irradiated Titania Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S ,. 2015, No. December. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00078-4).
- [3] Michau, D.; Josse, M.; Prakasam, M.; Largeteau, A.; Frizon, V.; Brion, N.; Durand, E.; Pajot, K.; Hernandez, J.; Vernoux, P.; et al. Communications Par Affiche Dans Un Congrès International Ou National. 2017, 1–13.
- [4] An, S.; Min, S.; Cha, I.; Choi, Y.; Cho, Y.; Lee, Y. Decolorization of Triphenylmethane and AzoDyes by *CitrobacterSp* . 2002, 1037–1040.

- [5] Ayed, L.; Cheriaa, J.; Laadhari, N.; Cheref, A.; Bakhrouf, A. Biodegradation of Crystal Violet by an Isolated Bacillus Sp. *Ann. Microbiol.*, 2009, 59 (2), 267–272. <https://doi.org/10.1007/BF03178327>.
- [6] Dong, Y.; Su, Y.; Chen, W.; Peng, J.; Zhang, Y.; Jiang, Z. Ultrafiltration Enhanced with Activated Carbon Adsorption for Efficient Dye Removal from Aqueous Solution. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2011, 19 (5), 863–869. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60066-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60066-9).
- [7] Violet, G. Evaluation of Certain Veterinary Drug Residues in Food. *World Health Organ. Tech. Rep. Ser.*, 2002, 911, 3–34.
- [8] Mansor, E. S.; Abdallah, H.; Shaban, A. M. Fabrication of High Selectivity Blend Membranes Based on Poly Vinyl Alcohol for Crystal Violet Dye Removal. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, 8 (3), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103706>.
- [9] Bendjeffal, H.; Mamine, H.; Djebli, A.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Removal of 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol from Aqueous Solution Using Natural and Activated Algerian Kaolin. *Sens. Lett.*, 2017, 15 (8). <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3844>.
- [10] Rahimpour, M.; Taghvaei, H.; Rahimpour, M. R. Degradation of Crystal Violet in Water Solution Using Post Discharge DBD Plasma Treatment: Factorial Design Experiment and Modeling. *Chemosphere*, 2019, 232, 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.153>.
- [11] Alshamsi, F. A.; Albadwawi, A. S.; Alnuaimi, M. M.; Rauf, M. A.; Ashraf, S. S. Comparative Efficiencies of the Degradation of Crystal Violet Using UV/Hydrogen Peroxide and Fenton's Reagent. *Dye.Pigment.*, 2007, 74 (2), 283–287. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.02.016>.
- [12] Diamante, C.; Bergfeld, W. F.; Belsito, D. V; Klaassen, C. D.; Jr, J. G. M.; Shank, R. C.; Slaga, T. J.; Snyder, P. W.; et al. Final Report on the Safety Assessment of Basic. 2009, 28 (Suppl 3). <https://doi.org/10.1177/1091581809354649>.
- [13] February, I. Special Report : Policy Carcinogenicity of Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures. 2008, 322–323.
- [14] Peláez-Cid, A. A.; Romero-Hernández, V.; Herrera-González, A. M.; Bautista-Hernández, A.; Coreño-Alonso, O. Synthesis of Activated Carbons from Black Sapote Seeds, Characterization and Application in the Elimination of Heavy Metals and Textile Dyes. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2020, 28 (2), 613–623. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.04.021>.
- [15] Demir, H.; Top, A.; Balköse, D.; Ülkü, S. Dye Adsorption Behavior of Luffa Cylindrica Fibers. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 153 (1–2), 389–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.070>.
- [16] Rêgo, T. V.; Cadaval, T. R. S.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Statistical Optimization, Interaction Analysis and Desorption Studies for the Azo Dyes Adsorption onto Chitosan Films. *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, 411, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.051>.

- [17] Liu, B.; Ren, B.; Xia, Y.; Yang, Y.; Yao, Y. Electrochemical Degradation of Safranin T in Aqueous Solution by Ti/PbO₂ Electrodes. *Can. J. Chem.*, 2020, 98 (1), 7–14. <https://doi.org/10.1139/cjc-2019-0143>.
- [18] Pinheiro, A. C. N.; Bernardino, T. S.; Junior, F. E. B.; Lanza, M. R. V.; Barros, W. R. P. Enhanced Electrodegradation of the Sunset Yellow Dye in Acid Media by Heterogeneous Photoelectro-Fenton Process Using Fe₃O₄ Nanoparticles as a Catalyst. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, 8 (1), 103621. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103621>.
- [19] Sukhorukov, B. G.; Dähne, L.; Hartmann, J.; Donath, E.; Möhwald, H. Controlled Precipitation of Dyes into Hollow Polyelectrolyte Capsules Based on Colloids and Biocolloids. 2000, 9000, 112–115.
- [20] Hou, M.; Baughmant, G. L. Predicting the Precipitation of Acid and Direct Dyes in Natural Waters. 1992, 18, 35–46.
- [21] Bing, J.; Hu, C.; Nie, Y.; Yang, M.; Qu, J. Mechanism of Catalytic Ozonation in Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 Aqueous Suspension for Destruction of Ibuprofen. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49 (3), 1690–1697. <https://doi.org/10.1021/es503729h>.
- [22] Djebli, A.; Boudjemaa, A.; Bendjefal, H.; Mamine, H.; Metidji, T.; Bekakria, H.; Bouhedja, Y. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Zn@[Fe(CN)₅NO] Complex under Sunlight Irradiation. *Inorg. Nano-Metal Chem.*, 2020, 1–8. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1735428>.
- [23] Arzate-Salgado, S. Y.; Morales-Pérez, A. A.; Solís-López, M.; Ramírez-Zamora, R. M. Evaluation of Metallurgical Slag as a Fenton-Type Photocatalyst for the Degradation of an Emerging Pollutant: Diclofenac. *Catal. Today*, 2016, 266, 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.026>.
- [24] Elboughdiri, N.; Mahjoubi, A.; Shawabkeh, A. Optimization of the Degradation of Hydroquinone, Resorcinol and Catechol Using Response Surface Methodology. 2015, No. April, 111–120.
- [25] Wu, R.; Qu, J.; He, H.; Yu, Y. Removal of Azo-Dye Acid Red B (ARB) by Adsorption and Catalytic Combustion Using Magnetic CuFe₂O₄ Powder. *Appl. Catal. B Environ.*, 2004, 48 (1), 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.006>.
- [26] He, H.-Y. Photocatalytic Degradations of Malachite Green on Magnetically Separable Ni_{1-x}CoxFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by Using a Hydrothermal Process. *Am. Chem. Sci. J.*, 2015, 6 (1), 58–68. <https://doi.org/10.9734/ACSJ/2015/14764>.
- [27] Idrissi, M.; Miyah, Y.; Benjelloun, Y.; Chaouch, M. Degradation of Crystal Violet by Heterogeneous Fenton-like Reaction Using Fe/Clay Catalyst with H₂O₂. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2016, 7 (1), 50–58.
- [28] Wu, H.; Fan, M. M.; Li, C. F.; Peng, M.; Sheng, L. J.; Pan, Q.; Song, G. W. Kinetic Studies on the Degradation of Crystal Violet by the Fenton Oxidation Process. *Water Sci. Technol.*, 2010, 62 (1), 1–7. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.170>.

- [29] Li, S.; Gao, M.; Tao, Y. Study on Degradation of Crystal Violet by UV/Fenton/Heteropolyacid System. 3rd Int. Conf. Bioinforma.Biomed.Eng. iCBBE 2009, 2009, 3–6. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2009.5163467>.
- [30] Bremner, D. H.; Molina, R.; Martínez, F.; Melero, J. A.; Segura, Y. Degradation of Phenolic Aqueous Solutions by High Frequency Sono-Fenton Systems (US-Fe₂O₃/SBA-15-H₂O₂). Appl. Catal. B Environ., 2009, 90 (3–4), 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.028>.
- [31] García-Leiva, B.; Teixeira, L. A. C.; Torem, M. L. Degradation of Xanthate in Waters by Hydrogen Peroxide, Fenton and Simulated Solar Photo-Fenton Processes. J. Mater. Res. Technol., 2019, 8 (6), 5698–5706. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.037>.
- [32] Rostami, M.; Mazaheri, H.; HassaniJoshaghani, A.; Shokri, A. Using Experimental Design to Optimize the Photo-Degradation of P-Nitro Toluene by Nano-TiO₂ in Synthetic Wastewater. Int. J. Eng. Trans. B Appl., 2019, 32 (8), 1074–1081. <https://doi.org/10.5829/ije.2019.32.08b.03>.
- [33] Santiago, D. E.; González-Díaz, O.; Araña, J.; PulidoMelián, E.; Pérez-Peña, J.; Doña-Rodríguez, J. M. Factorial Experimental Design of Imazalil-Containing Wastewater to Be Treated by Fenton-Based Processes. J. Photochem. Photobiol. A Chem., 2018, 353, 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.038>.
- [34] Samet, A.; Najdoski, M.; Kuzmanovski, I. Systematic Optimization of Chemical Deposition Conditions for Synthesis of Vanadium (V) Oxide Xerogels. 2016, 136–146. <https://doi.org/10.3906/kim-1504-10>
- [35] Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Factorial Experimental Design for the Optimization of Catalytic Degradation of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Fenton Process. Water Resour. Ind., 2016, 15, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002>.
- [36] Rumky, J.; Ncibi, M. C.; Burgos-Castillo, R. C.; Deb, A.; Sillanpää, M. Optimization of Integrated Ultrasonic-Fenton System for Metal Removal and Dewatering of Anaerobically Digested Sludge by Box-Behnken Design. Sci. Total Environ., 2018, 645, 573–584. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.125>.
- [37] Gharaee, A.; Khosravi-Nikou, M. R.; Anvaripour, B. Hydrocarbon Contaminated Soil Remediation: A Comparison between Fenton, Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Processes. J. Ind. Eng. Chem., 2019, 79, 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.033>.
- [38] Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Factorial Experimental Design for the Optimization of Catalytic Degradation of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Fenton Process. Water Resour. Ind., 2016, 15, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002>.

Chapitre I :

Généralités sur les colorants

I.1. Introduction

Depuis des centaines d'années, L'homme a utilisé des teintures naturelles et synthétiques pour colorer ses vêtements et sa nourriture et décorer sa maison. L'extraction de ces teintures a été réalisée de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille [1]. L'utilisation des teintures d'origine naturels y compris les colorants alimentaires comme le vert de la chlorophylle, la spiruline, le curry, le curcuma ou le safran, Le β -carotène s'est prolongée jusqu'à la le XIX^{ème} siècle.

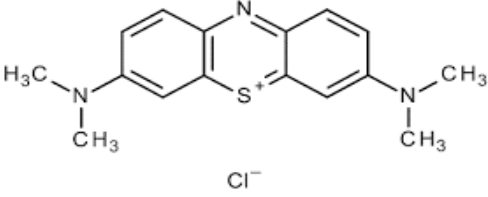
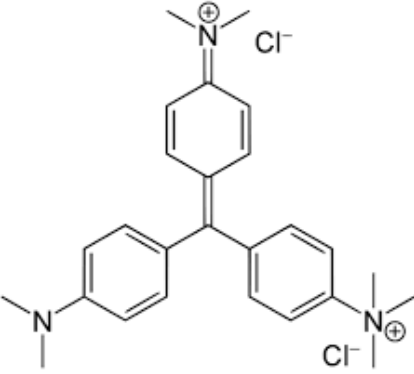
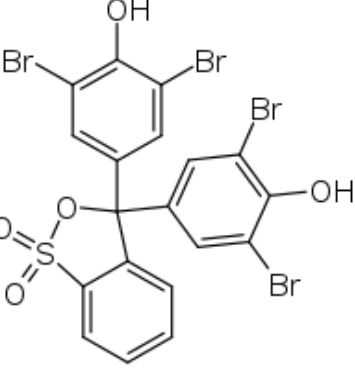
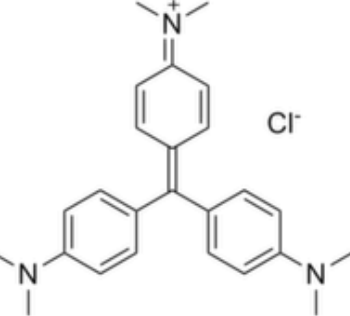
Ils furent ensuite progressivement remplacés par d'autres colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreuses applications particulières (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes) [1].

Les techniques de préparation de ces colorants basés essentiellement sur les amines benzéniques tel que : l'aniline, l'o-aminophénol, chloraniline, la diphenyl amine naphtylamine, qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [1]. On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et des groupements chromophores et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée. Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité au niveau des groupements chromophores.

Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe. De plus, ces chromophores possèdent souvent des auxo-chromes à savoir -OH, -NH₂-NRH, -COOH, -NO₂ et des halogènes à savoir fluor, chlore, l'astate.

Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption, donc, de la couleur en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat [1]. Des exemples de colorants les plus connus sont illustrés par le [Tableau I.1](#); nous constatons que la couleur de ces composé et dépend de leurs structures moléculaires.

Tableau I.1: Structures moléculaire de certains colorants.

Nom du colorant	Structure chimique
Bleu de méthylène	 <chem>CN(C)c1ccc2nc3ccc(N(C)C)cc3s2c1.[Cl-]</chem>
Vert de méthyle	 <chem>CN(C)C(=N+)c1ccc(cc1)C(=C2C=CC(=N(C)C)C=C2)c3ccc(N(C)C)cc3.[Cl-]</chem>
Bleu de bromophénol	 <chem>Oc1cc(Br)cc(Br)c1C2(OC(=O)S(=O)(=O)c3ccccc23)c4cc(Br)cc(O)c4</chem>
Méthyl violet	 <chem>CN(C)C(=N+)c1ccc(cc1)C(=C2C=CC(=N(C)C)C=C2)c3ccc(N(C)C)cc3.[Cl-]</chem>

I.2. Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux à des longueurs d'ondes variées entre 380 et 750 nm, sont colorés. En outre, les colorants consistent un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxo-chromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) [1,2].

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le [Tableau I.2](#).

Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

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

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [2].

I.2.1. Classification chimique des colorants

La classification des colorants d'après leurs structures chimique s'appuie essentiellement sur la nature du groupement chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration du composé [3].

❖ Colorants azoïques

La structure des colorants azoïques est caractérisée par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux cycles aromatique. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les groupe fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puis qu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [4-5].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [5]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Figure I.1).

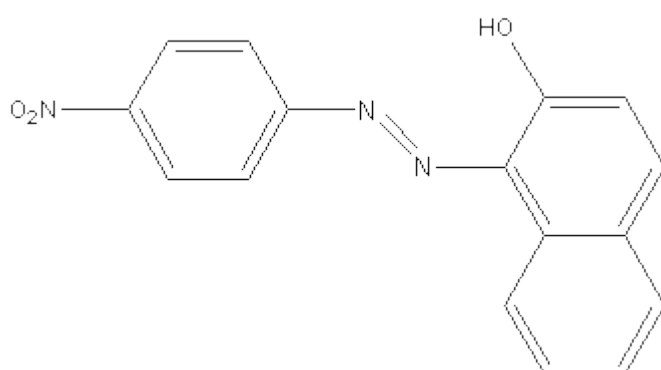


Figure I.1: Colorant azoïque (Rouge PARA).

❖ Anthraquinoniques

Les anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les

colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [6]. En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisant à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Ainsi, ces deux classes de colorants se complètent idéalement pour composer la palette de nuances.

Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-antraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine. La découverte des indigoïdes par leur constitution chimique, mais de qualité moins égale, car très résistants à la lumière et aux agents divers [7]. La Figure I.2 donne la structure d'un colorant anthraquinonique.

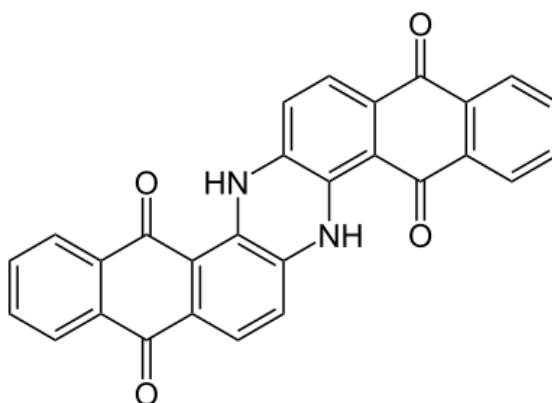


Figure I.2 : Colorant anthraquinonique (bleu d'indanthrène).

❖ Triphénylméthanés

Les triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle reliés à un carbone central (Figure I.3). On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se

limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [6].

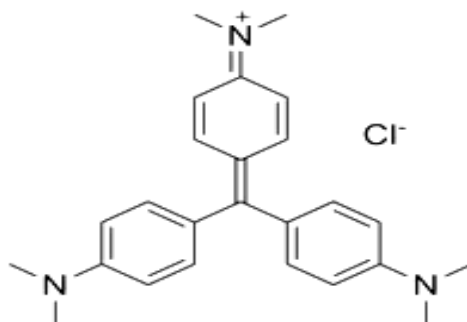


Figure I.3 : Colorant triphénylméthane (méthyle violet).

❖ Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent (Figure I.4). Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [8-9]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de leurs formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [10].

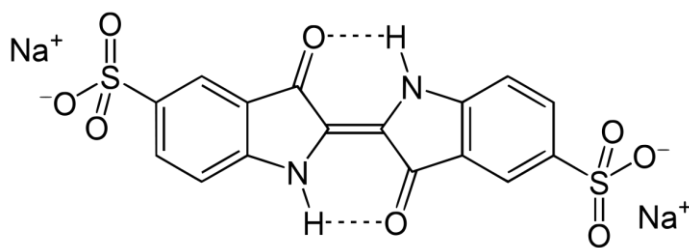


Figure 1.4: Colorant indigoïde (carmin d'indigo).

❖ Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée (Figure I.5). Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [11].

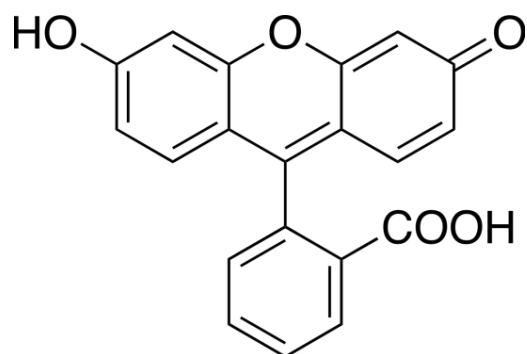


Figure I.5 : Colorant xanthène (fluorescéine).

❖ Phtalocyanines

Les colorants de la famille phtalocyanines (**Figure I.6**) ont une structure chimique complexe, ils possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence des halogénures de métaux de transition telle que CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , PtCl_2 , etc [6].

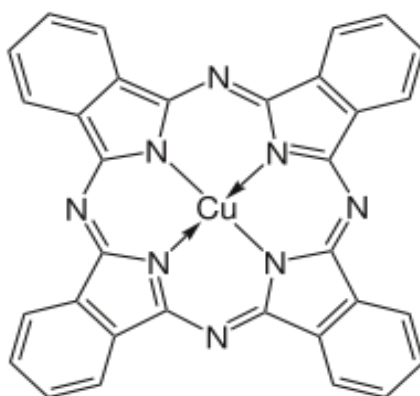


Figure I.6 : Structure d'un colorant phtalocyanine.

❖ Colorants nitrés et nitrosés

Colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (**Figure I.7**) [6].

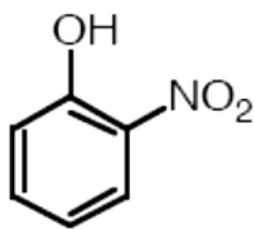


Figure 1.7 : Structure d'un colorant nitré.

I.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène de Van der waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [12].

❖ Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [13]. La bonne affinité entre le colorant et la fibre est due à formation des liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (Figure I.8) [9].

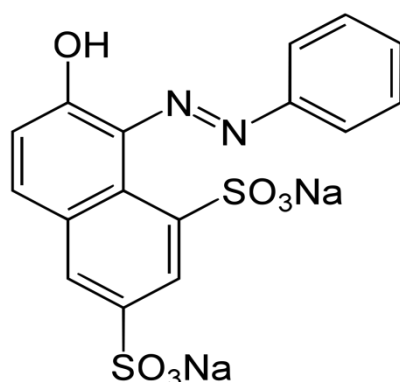


Figure I.8: Colorant anionique (Orange G).

❖ Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [11]. La Figure I.9 donne la structure d'un colorant basique.

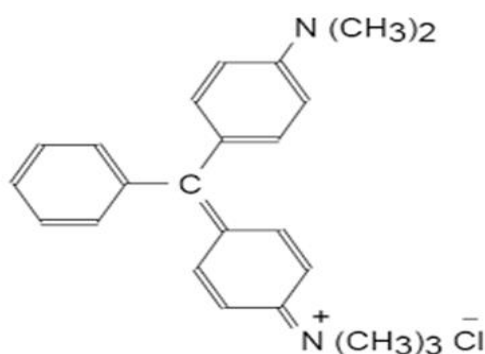


Figure I.9: Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4).

❖ Colorants azoïques insolubles

Les colorants azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (Figure I.10)[11].

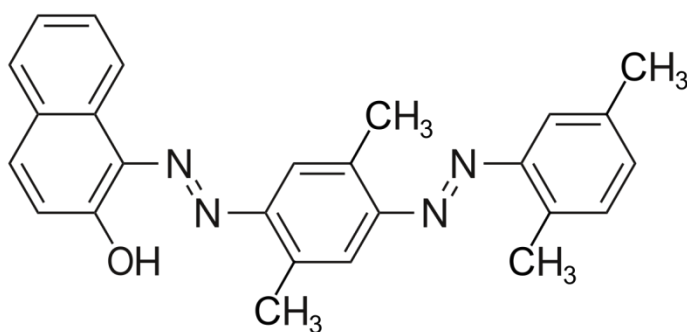


Figure I.10: Colorant Azoïque insoluble (Sudan Red 5B).

❖ Colorants de cuve

Ce sont des colorants insolubles rendus solubles avec des agents réducteurs en milieu alcalin ; cette action se nomme « cuver ou réduire » (Figure I.11). La teinture se termine par la réoxydation *in situ* du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [6].

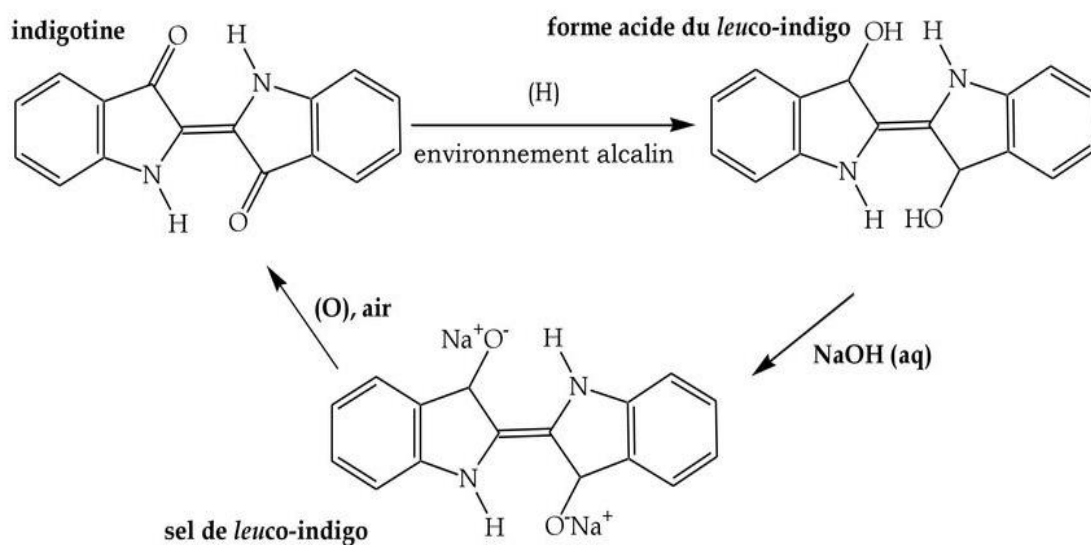


Figure I.11: Colorants de cuve rendus solubles avec des agents réducteurs en milieu alcalin

❖ Colorants directs

En 1884, fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonâtes [7]. Les colorants directs capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres (Figure I.12). Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

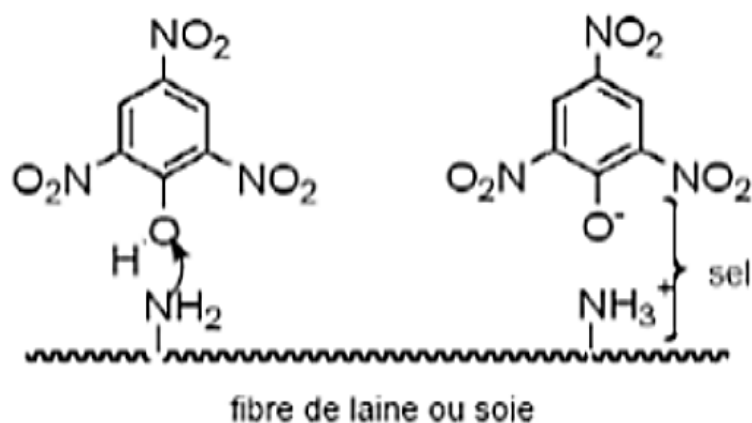


Figure I.12 : Structure d'un colorant direct

❖ Colorants à mordants

Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant ; le mordant peut être un sel métallique (Aluminium, Chrome, Cobalt, Cuivre, Nickel ou de fer) qui est fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide (Figure 1.13). Suivant le sel fixé, un colorant donné produira une nuance différente. Cette technique est utilisée dans l'industrie textile mais aussi dans celle du bois [9].

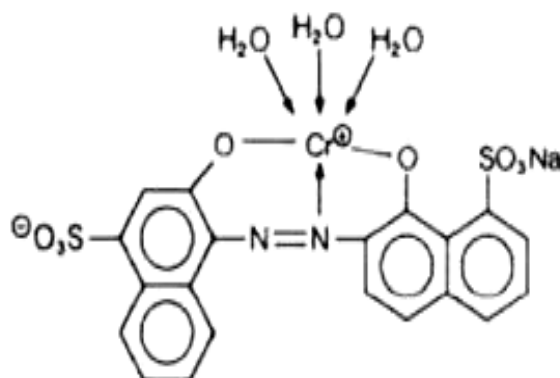


Figure 1.13: Colorant mordant (Colorant C.I.mordant bleue 9).

I.3. Applications des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [14].

- ❖ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- ❖ Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- ❖ Teinture du cuir et des fourrures.
- ❖ Teinture du papier et du parchemin.
- ❖ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- ❖ Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- ❖ Préparation des couleurs à la chaux pour les prés colorations et enduits sur bâtiments ;
- ❖ Colorants pour l'impression des papiers peints.
- ❖ Préparation des encres.
- ❖ Colorations des denrées alimentaires.
- ❖ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [14].

I.4. Toxicité des colorants

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [14].

I.4.1. Dangers potentiels

Eutrophisation : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [14].

Sous-oxygénation : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène estimée que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [16].

Couleur, turbidité, odeur : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales évaluées qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [17].

I.4.2. Dangers à long terme

La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [18]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- ❖ Substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles
- ❖ Composés saturés sont plus persistants que les insaturés.
- ❖ Aromatiques sont plus persistants que les alcanes.
- ❖ Persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants.

La bioaccumulation : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc.) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables) (Figure I.14).

Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

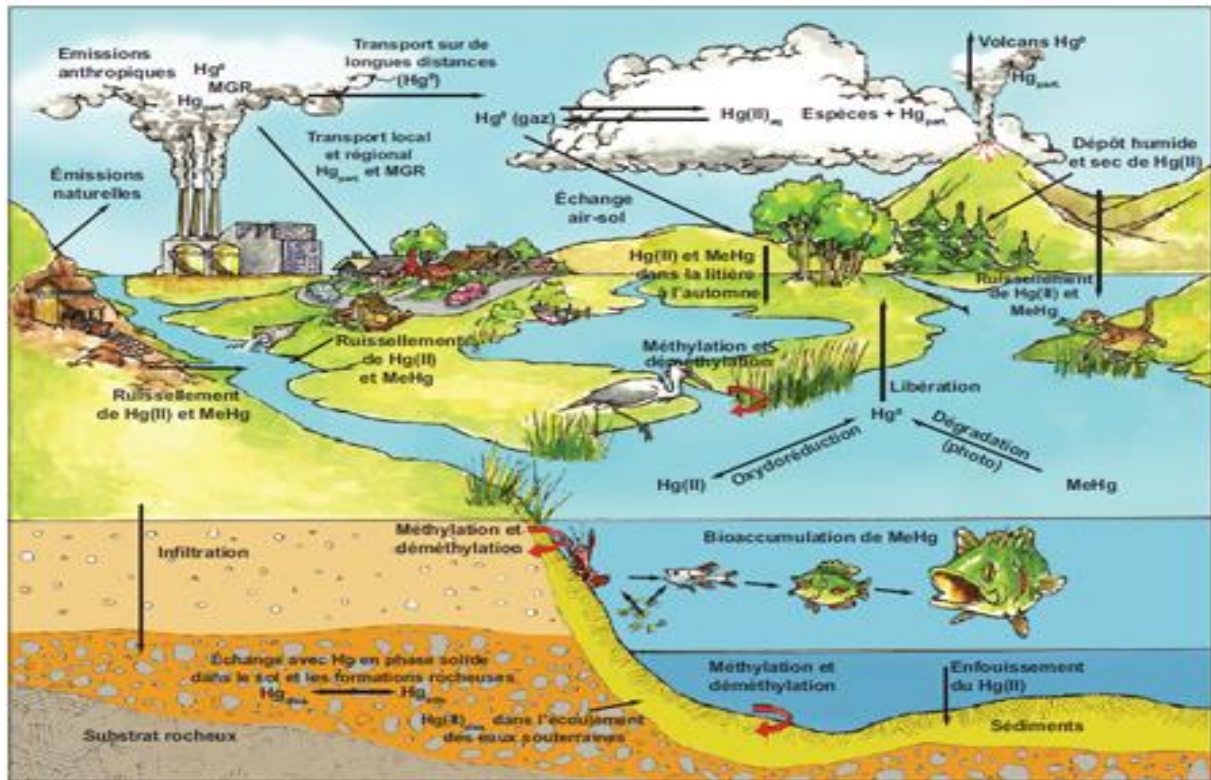


Figure I.14 : Effet de la bioaccumulation des polluants dans les milieux aquatiques.

Cancer : La plupart ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites à des effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques [19-20] et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [21].

Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) [22] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L^{-1} . Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [22,23].

La législation sur les rejets d'eaux résiduaire devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I-3 précise les limites réglementaires de ces rejets. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur Européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur [24].

Tableau I.3 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6,5 – 8,5	6 – 9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0,4	0,5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

I.5. Méthyle violet 10B

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant méthyle violet 10B (MV10B) (un colorant cationique) est un type de colorant triphénylméthane, qui est largement utilisé dans l'industrie textile pour la teinture du nylon, du polyacrylonitrile modifié, de la laine, de la soie et du coton [26]. Il a été rapporté que le MV10B était un agent d'empoisonnement mitotique, un clastogène et également une substance présentant un danger biologique [27].

De plus, le MV10B est un polluant récalcitrant, c'est-à-dire qu'il est difficile d'être métabolisé par des microorganismes [28]. En conséquence, il est persistant dans l'environnement. De plus, le traitement biologique conventionnel des eaux usées les systèmes s'avèrent inefficaces dans le traitement du MV10B et peuvent donc entraîner une contamination grave de l'eau.

Le méthyl violet 10B (Chemical Abstracts Service n ° 548-62-9) a de nombreux noms communs, dont CI Basic Violet 3, crystal violet et violet de gentiane. C'est un colorant triphénylméthane aux propriétés antibactériennes, antifongiques et anthelminthiques.

Le méthyl violet 10B a été utilisé pour le traitement des infections fongiques et parasitaires chez les poissons et par voie topique pour les infections cutanées et oculaires chez le bétail [26-28]. Il était auparavant utilisé dans les aliments pour volailles pour empêcher la

croissance des moisissures et des champignons; cependant, plusieurs pays ont retiré l'approbation ou l'enregistrement de cette utilisation. Chez l'homme, le méthyl violet 10B a été utilisé comme teinture capillaire, pour traiter les parasites intestinaux et pour le traitement topique des champignons [26-28]. Il a également été utilisé en médecine humaine pour traiter le sang détenu pour les transfusions afin de prévenir la transmission de la maladie de Chagas causée par *Trypanosoma cruzi*. Il a également une activité en tant qu'agent antiviral topique.

Le méthyl violet 10B est utilisé dans les procédés industriels pour le bois, le cuir, la soie, le nylon, le papier et les rubans et aussi comme teinture biologique. La contamination de l'environnement peut se produire, car environ 10 à 15% de tous les colorants sont perdus directement dans les eaux usées lors du processus de teinture. La violette de gentiane dans l'eau provenant de la contamination du fait de ses applications industrielles ou de son utilisation illégale en aquaculture est efficacement absorbée de l'eau par les poissons.

Le méthyl violet 10B n'a pas encore été évalué par le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (JECFA). Il a été évalué par le Comité à la réunion en cours à la demande de la vingtième session du Comité du Codex sur les résidus de médicaments vétérinaires dans les aliments (FAO/OMS, 2012), qui a demandé des conseils sur la question de savoir si une dose journalière acceptable (DJA) peut être établie et si l'utilisation continue du violet de gentiane chez les animaux destinés à l'alimentation est sans danger pour l'homme [26-28].

I.6. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans le domaine textile, chimique et alimentaire. La plupart de ces industries utilisent l'eau dans leurs fabrications et rejettent les effluents directement vers les cours d'eau sans traitement préalable. Les rejets chargés de colorants posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé humaine. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

Références

- [1] Arnaud, P. Cours de chimie organique. 15^{ème} édition, Dunod., **1990**.
- [2] Guivarch, E.Z. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « électro-fenton » application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse de doctorat; Université de Marne-la-vallée., **2004**.
- [3] Ben Mansour, H.; Boughzala, O.; Dridi, D.; Barillier, D.; ChekirGhedira ,L.; Mosrati, R. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *J.Wat. Sci.*, **2011**, (24), 209-238.
- [4] Robert, D.; Parra, S.; Pulgarin, C.; Krzton ,A.; Weber ,J.V.; *Appl. Chemisorption of phenols and acids on TiO surface*, *Surf. Sci.*, **2000**, (167), 51-58.
- [5] Guillard ,C. H.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Herrmann,J.*Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganicsalts on their photocatalyticdegradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂*, *J. Photochem. Photobiol.*, **2003**, (158), 27–36.
- [6] Barka, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn zohr Agadir., **2008**, (65), 40-65.
- [7] Mansouri, L. Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse, Université Badji mokhtar Annaba., **2010**,23-27.
- [8] Amalric, L.; Guillard, C.; Blanc-Brude,P.; Pichat,P. *Correlationbetween the photo catalyticdegradability over TiO₂ in water of meta and parasubstitutedmethoxybenzenes and their electrondensity, hydrophobicity and polarizabilityproperties*, *Water Res.*, **1996**,(30), 1137-1142.
- [9] Chen,J.; Liu ,M.; Zhang, J.; Ying ,X.; Jin,L. *Photocatalytic degradation of organic wastes by electrochemically assisted TiO₂ photocatalytic*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004** 70 43–47.
- [10] Errais, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France.,**2011**,75-86.
- [11] Weber, JR.W.J. Vanvliet B.M.*Modelling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents*, *Water Res.*, **1980**, (14), 1719–28.
- [12] Shoure, J. *Colorant and auxiliaries, organicchemistry and application properties. Volume 1-colorants*. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre., **1990**.
- [13]Salleh, M.A.M.; Mahmoud, D.K.; Karim W.A., IDRIS A. *Cationic and anionicdye adsorption by agricultural solidwastes: à comprehensivereview*, *Desalination*. 2011, (280), 1-13.
- [14]Winnacker, K.; Küchler, L. *Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie*, Editions Eyrolles, Paris ., **1968**, (5), 165-16.

- [15] United States Geological Survey (USGS). Toxicity substances hydrology program :<http://toxics.usgs.gov>., **2006**.
- [16] Manahan, S.E. Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., **1994**.
- [17] Willmott, N.J.; Guthrie, J.; Nelson G. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, Journal of the Society of Dyers and Colourists. **1998**, (114) 38-41.
- [18] Cooper, P. Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press., **1995**.
- [19] Ganesh, R. Fate of azodye in sludges. Th :Chim.: Virginia polytechnic institute and state university.,193,**1992**.
- [20] Brown, M.A. Devito S.C., Predicting azodye toxicity. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 23: 249-324,**1993**.
- [21] Culp, S. J.; Beland, F.A.; Heflich, R.H. Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, Mutat. Res., **2002**, (506) ,55–63.
- [22] Santé Canada., Chloration de l'eau, votre santé et vous mars. **1999**.
- [23] Mills, C.; Bull, R.J.; Cantor, K.P. Risques pour la santé liée à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladies chroniques au Canada.*, **1998**, 19(3), 103-115.
- [24] Gregory, P. Dyes and dyes intermediates Encyclopedia of Chemical Technology ed K I Kroschwitz (New York: John Wiley & Sons)., **1993**, 544-545.
- [25] Nesrine Nait Merzoug. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, **2014**.
- [26] Au, W.; Pathak, S.; Collie, C. J and Hsu T C. Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro Mutation Research., **1978**, (58), 269-276.
- [27] Chen, C. C.; Liao, H .J.; Cheng, C. Y.; Yen, C. Y and Chung ,Y .C. Biodegradation of crystal violet by *Pseudomonas putida* Biotechnology Letters., **2007**, (29), 391-396.
- [28] Hamida Iboukhoulf Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu)., Thèse université mouloud mammeri, tizi-ouzou, **2014**.

Chapitre II :

Procédés d'oxydation avancée

II.1. Introduction

Dans chaque jour, les activités industriels (industrie des textiles, tannerie, peinture, agroalimentaire) ont rejeté des quantités importantes des effluents contaminés par des colorants organiques et minéraux dans les milieux aquatiques. L'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Ils ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques telles que les procédés d'oxydation avancée ont été mises en place. Ces techniques font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants.

II.2. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par W. H. Glaze [1] comme des procédés de traitement des eaux à température et pression ambiantes, et qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire, dont les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés [2]. Les POAs ont pour objectif d'obtenir des taux d'oxydation élevés dans le cas des composés difficiles à oxyder même en présence de l'ozone (O_3), qui est le réactif possédant le potentiel d'oxydo-réduction le plus élevé parmi les oxydants traditionnellement utilisés en traitement de l'eau. Les procédés d'oxydation avancée envisagés sont nombreux. De façon générale, les POAs mettent en œuvre une activation chimique, photochimique, catalytique pour activer l'eau oxygénée (H_2O_2), l'ozone (O_3), l'oxygène (O_2) et induire la formation de radicaux libres ($\cdot OH$, $HO_2\cdot$, and $\cdot O_2$) [3].

Les principaux systèmes de POAs peuvent être regroupés en cinq catégories :

- ❖ procédés d'oxydation homogène: Dans les quels, les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .
- ❖ photolyse homogène UV : sont des procédés employant la photolyse UV de H_2O_2 et /ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $HO\cdot$.
- ❖ photolyse hétérogène: Dans laquelle, une source lumineuse induit des réactions photochimiques à la surface d'un semi-conducteur tel que TiO_2 .
- ❖ radiolyse : Des espèces $HO\cdot$, H^+ , e^-_{aq} sont générés par irradiation de forte énergie (rayons γ) des solutions à traiter.
- ❖ procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (électro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau) [4].

II.2.2. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée

Le traitement des effluents par les procédés d'oxydation avancée nécessite l'application de certain de source d'énergie (irradiation UV, Vis, ultrason...) et l'utilisation de certains produits chimique (Fe^{+2} , H_2O_2 , $\text{O}_3\dots$) ; chaque un de ces procédé à des avantages, et des inconvénients.

Les principaux avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée sont regroupés dans le [Tableau II.1](#) :

Tableau II.1: Principaux avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée [5].

Avantages	Inconvénients
Techniques simples et facile à réaliser.	POAs sont des procédés émergents.
Elimination rapide des polluants organique (produits pharmaceutiques, colorants, pesticides, ...).	Consommation importante des produits chimique et couteuse, pour traiter des polluants concentrés.
Production in-situ des radicaux réactifs ($^{\circ}\text{OH}$, HO°_2 , and O°_2).	Consommation importante d'énergie nécessaire à leur mise en œuvre.
Ne produisent pas de déchets secondaires, comme dans le cas des techniques d'adsorption.	
Très efficaces pour le traitement des composés récalcitrants fortement toxiques et non biodégradables.	

II.2.3. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle [6]. Par le clivage de la liaisonselon l'équation :



Le radical OH° à attirer l'attention de la plus part de développeurs des technologies d'oxydation avancées. Car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plus part des composés organiques notamment avec les alcènes et les composés aromatiques [7]. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ❖ Ne pas induire de pollution secondaire
- ❖ Non toxiques
- ❖ Non corrosifs pour les équipements
- ❖ être le plus rentable possible
- ❖ être relativement simple à manipuler [3].

Ils sont parmi les oxydants connus les plus puissants avec un potentiel redox (Tableau II.2.) de 2,73 V/ENH le plus élevé après le fluor 3.29 V/ENH.

Tableau II.2. Comparaison de potentiels d'oxydation de divers oxydants chimiques.

Réaction redox	E° (V/ENH)
$2 \text{OF}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{HF}$	3.29
$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.70
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_2$	1.23

D'autres oxydants y compris le di-fluorure d'oxygène (OF_2) n'est pas exploitable dans les procédés de traitement de l'eau à cause de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous forme réduite et de leur propension à former des produits cancérigènes tel que les trihalométhanes (CHF_3 , CHCl_3 , CHClF_2). Par contre, les oxydants non halogénés et non métalliques à savoir O_3 et H_2O_2 , sont couramment utilisés dans les traitements des eaux [8].

La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu. A titre d'exemple, le temps de demi-vie des radicaux $\text{OH}\cdot$ est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau et leur rayon de diffusion d'environ 20 Å, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} L.mol⁻¹ en solution aqueuse [9].

II.3. Différents procédés d'oxydation avancée

Les POAs offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Dans cet ensemble vaste de techniques, on distingue notamment deux grandes catégories que sont les procédés en phase homogène et ceux en phase hétérogène. Ces deux classes peuvent être également subdivisées en 2 sous-catégories selon l'utilisation ou non d'énergie pour améliorer la production d'oxydants radicalaires et donc le traitement de l'eau.

La **Figure II.1**. Présente une classification possible des POA et le **Tableau II.3**. Présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

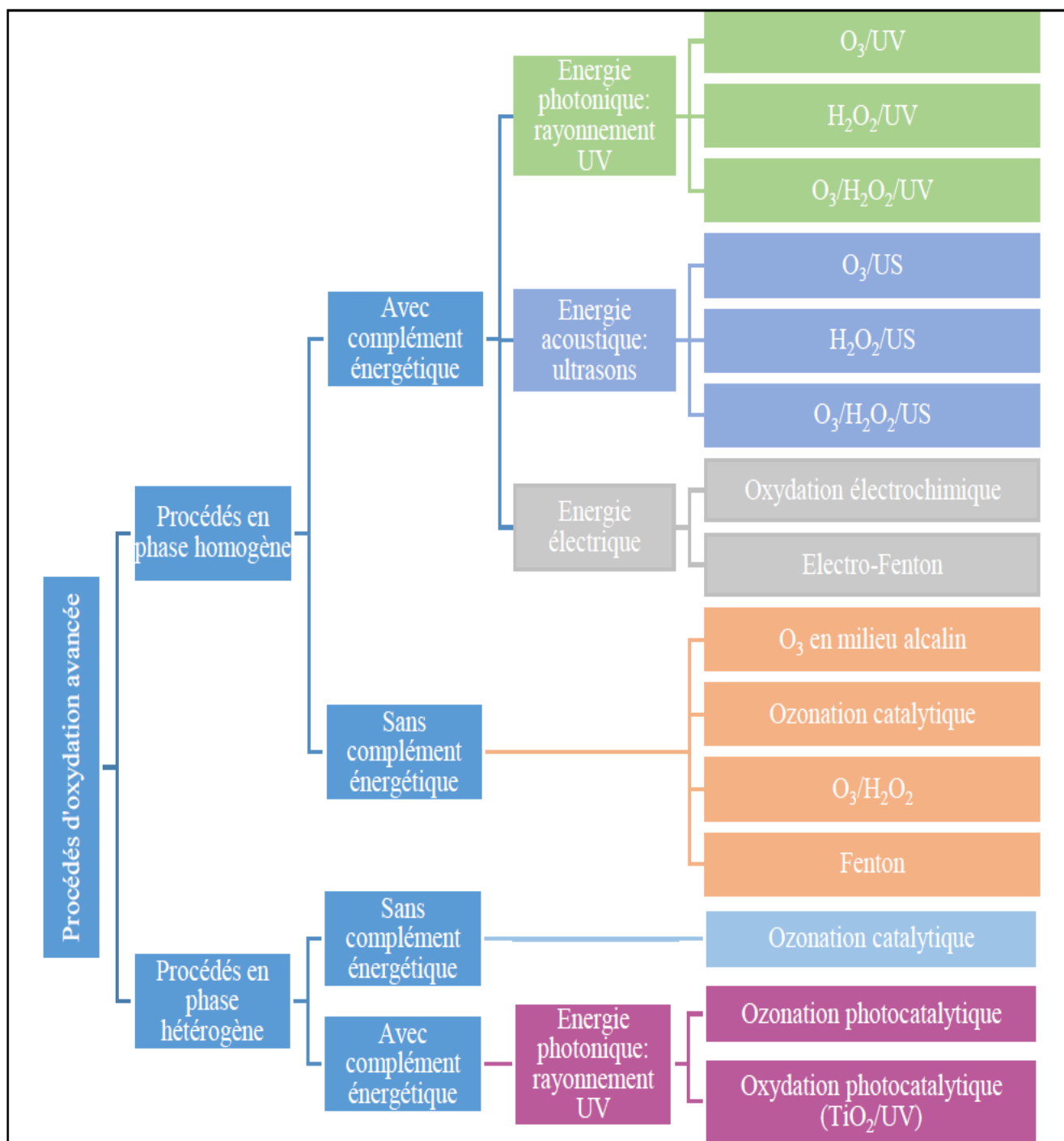


Figure II.1. Classification des différents procédés d'oxydation avancée (POA) [10].

Tableau II.3. Classification de différents procédés d'oxydation.

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

II.3.1. Procédés non photochimiques

a. Peroxonation

La per-oxonation est développée dans l'objectif d'améliorer le procédé d'ozonation et d'augmenter son rendement. Ce système est basé essentiellement sur le couplage du H₂O₂ et O₃, il est couramment employé pour l'élimination des composés phytosanitaires (pesticides). Les espèces oxydantes principales de la peroxonation sont les radicaux HO[•], ils sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [10].



La réaction de H₂O₂ avec O₃ est lente, mais celle de l'anion HO₂⁻ est rapide [11].



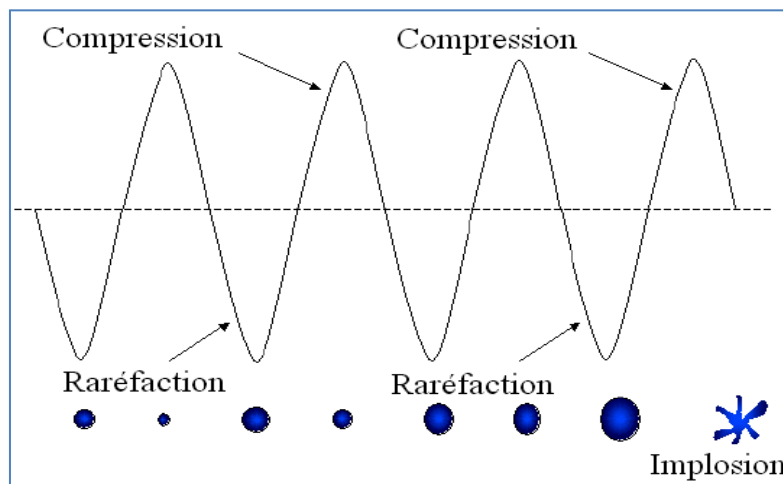
L'efficacité de cette technique est limitée par la vitesse de la réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce procédé est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O₃, la forte consommation énergétique et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO[•] et le type de polluant. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent [12].

b. Sonochimie

Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par l'application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20$ kHz) [8].



Certains ultrasons sont utilisés pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction des ondes acoustiques (Figure.II.6).



FigureII.2. Mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.

Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à quelques réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène ou l'eau. Les fréquences des ultrasons utilisées varient de 20 MHz à 400 MHz [13]. La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux libres, d'une part, et par la combustion dans des bulles de cavitation (3000 °C), d'autre part. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques [14]:

- ❖ Des composés hydrophiles et non-volatiles sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme HO^\bullet , HO_2^\bullet produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.
- ❖ Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implosées.

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photocatalyse [13,14]. Une étude comparée des procédés photocatalyse, sonolyse et photocatalyse avec sonification réalisée par Maezawa et al. [15] sur la dégradation de l'acide orange a montré que le procédé combiné est celui qui donne le meilleur résultat.

c. Radiolyse

Le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1903 par F. Giesel [16] en irradiant de l'eau pure par les rayonnements α de radioéléments naturels. Ce phénomène concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. A l'échelle microscopique, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très hétérogène, et localement intense entraînant des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse ». Une première tentative d'interprétation de la radiolyse de l'eau pure remonte à 1914 [17], date à laquelle Debiere a émis l'hypothèse de la dissociation de l'eau en atomes H^{\bullet} et en radicaux OH^{\bullet} sous l'influence des rayonnements.

d. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

La réaction de Fenton a été décrite pour la première fois par H. J. H. Fenton (1894), qui a observé l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux (Fe^{2+}) dans un milieu acide [18]. Cependant, il a fallu attendre la décennie de 1960, lorsque la réaction de Fenton a été appliquée pour la première fois à la destruction de composés organiques dangereux. La combinaison de fer (Fe^{2+}) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) génère des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) par l'intermédiaire des équations (Éq II.5-6). Le radical hydroxyle HO^{\bullet} est l'espèce oxydante de la réaction ci-dessous, appelée réaction de Fenton (Éq II.5).



Les ions ferriques (Fe^{3+}) générés peuvent ensuite réagir avec l'eau oxygénée pour régénérer les ions ferreux (Fe^{2+}) selon la réaction suivante :



La réaction entre les ions ferriques (Fe^{3+}) et H_2O_2 étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, les ions Fe^{2+} sont grandement consommés dans ce procédé. En outre, la présence des quantités élevées de réactifs de fenton limite l'efficacité de ce système ; ce la dus à la possibilité de la réaction de H_2O_2 et des ions ferreux (Fe^{2+}) avec les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) formés dans milieu réactionnel [20]. Les caractéristiques attractives de ce procédé pour le traitement des composés organiques sont:

- ❖ Des réactifs simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- ❖ Des produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisant pas de pollution supplémentaire.

Mais le réactif Fenton, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui mène à approvisionner le milieu de manière continu en peroxyde d'hydrogène entraînant une augmentation des traitements [20].

e. Procédé électrochimique d'oxydation avancée

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [1].

e.1. Electrochimie directe : Oxydation anodique

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés sur la surface d'une anode de haute surtension d'évolution d'oxygène par l'oxydation de l'eau :



L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode à une importance capitale pour les applications de dépollutions.

e.2. Electrochimie indirecte : électro-Fenton

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électrogénération de H_2O_2 ont été développées. Ces méthodes sont basées sur la production in situ de Fe^{2+} :



Et/ou H₂O₂ dans le milieu par réduction à 2 électrons de l'oxygène moléculaire sur une cathode de graphite, carbone vitreux réticulé, nappe de mercure ou cathodes à diffusion d'oxygène :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode.

Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer (III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone [20].

II.3.2. Procédés photochimiques

a. Photolyse

La photolyse est un processus photochimique qui basé sur une interaction entre la lumière et la matière, lorsqu'un rayon de lumière travers une solution, le rayon peut être transmis, dispersé ou adsorbé.

b. Photolyse H₂O₂/UV (photolyse combinée)

La photolyse combinée avec du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) est une alternative pour la dégradation des produits organiques toxiques parce que ce processus peut se produire naturellement [5]. Le radical HO• produit par le système UV/ H₂O₂ comme montré dans l'Eq.(II.2) active les composés organiques pour des oxydations par la soustraction des atomes d'hydrogène ou en s'ajoutant aux doubles liaisons. L'augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ augmente le processus d'oxydation jusqu'à un certain point où H₂O₂ commence à empêcher la dégradation photolytique des composés organiques.

A une concentration plus élevée en H₂O₂, il agit en tant qu'extracteur de radical libre, les réactions (II.2) et (II.3) dans le mécanisme de photolyse de H₂O₂ deviennent plus importants et les radicaux moins réactifs HO₂• sont formés.



L'addition du H_2O_2 au processus UV/ O_3 accélèrent la dégradation des polluants dû au plus grand taux de génération de radicaux HO^\bullet .

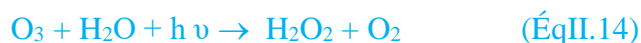
c. Photo-Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Le procédé photo-Peroxonation UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ peut être appliqué dans le domaine de traitement des eaux à cause de sa capacité de :

- ❖ Eliminer des micro et macro-polluants contenus dans les eaux potables.
- ❖ Eliminer des sous-produits et des traces de la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine.
- ❖ Eliminer les traces des substances organiques toxiques présentes dans les eaux souterraines.
- ❖ Traiter à grande capacité et petit volume les eaux usées
- ❖ Traiter des sols contaminés.
- ❖ Contrôler des émissions après leur filtration (élimination des produits organiques volatiles).

Dans ce procédé la réaction globale d'oxydation (ÉqII.15) est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation (ÉqII.14), photodécomposition direct (ÉqII.11) et décomposition radicalaire (Éq II.2).

Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 et de sa lente réactivité avec le peroxyde d'hydrogène [4].



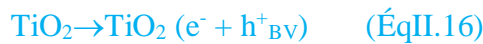
d. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même [21]. Son principe est simple : il repose sur la production de radicaux lorsque le photocatalyseur (semi-conducteur) est irradié par des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de sa bande interdite.

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photocatalyseurs plus communément rencontrés sont: TiO₂, ZnO, ZnS, ZrO₂, CdS, CeO₂ [22].

Dans le cas de dioxyde de titane (TiO₂), l'excitation par un rayonnement lumineux (UV) caractérisé par une longueur d'onde inférieure ou égale à 385 nm conduit à la formation de radicaux très oxydants (°OH et °O₂). La formation des radicaux hydroxyles, par les équations suivantes :

La production d'électrons(e⁻) et de trous (h⁺) dans un matériau semi-conducteur (TiO₂) par irradiation UV:



La production d'ions super oxydes (O₂⁻) et hydroxyles (OH[•]) à partir de l'oxygène dissous (O₂) et H₂O contenus dans l'air



Minéralisation des molécules organiques

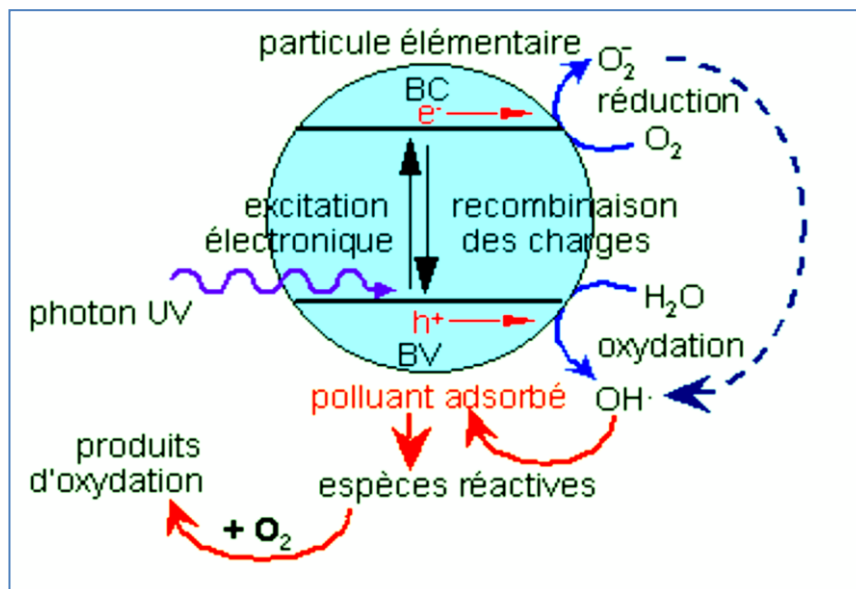


Figure II.3. Schéma simplifié de mécanisme de la dégradation photocatalytique [18].

e. Sonophotocatalyse

La Sonophotocatalyse est un exemple de POA qui implique la combinaison de plusieurs procédés. Dans ce cas, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles. D'un point de vue général, les POA sont très prometteurs de par la vaste étendue de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques, textiles, agro-alimentaires...). Il est en particulier très intéressant d'utiliser ces procédés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (< 5 g/L) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse.

Les coûts à prendre en compte pour le développement à l'échelle industrielle de tels procédés sont tant liés à la concentration qu'à la nature des polluants, au débit, au réacteur ainsi qu'à la consommation électrique nécessaire au fonctionnement des lampes dans le cas POA photochimiques. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coûts des POA mais les résultats publiés indiquent généralement que le coût total est comparable aux procédés de traitement des eaux déjà communément utilisés à grande échelle [8].

f. Photolyse de l'eau (UV/H₂O)

H₂O absorbe la lumière à $\lambda < 190$ nm. L'air absorbant les photons en dessous de 200 nm et le vide étant nécessaire dans les spectrophotomètres pour travailler dans cette région du spectre optique, « l'ultraviolet du vide (UV-V) » est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'ondes utilisée pour la photolyse de l'eau (Éq II.20) [8].



j. Photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

Le couplage de la réaction de Fenton avec le rayonnement ultraviolet, processus appelé « procédé photo-Fenton » où « photocatalyse homogène » a été étudié ces dernières années afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique en l'occurrence les colorants textiles, il est utilisé aussi pour le traitement des eaux usées. Le photo-Fenton est préféré parmi les autres POAs, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photon [18].

Ils s'appuient sur la réaction entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (ÉqII.21) couplé à l'irradiation UV/Visible. Cette irradiation augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO^\bullet par réaction de Fenton d'une part (ÉqII.21), réduction du fer ferrique (pour éviter la formation de précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Éq II.22) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (ÉqII.11).



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{2+} et / ou H_2O_2 augmente plus la quantité de HO^\bullet produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation de colorant est important [11].

➤ Influence du pH :

De nombreux travaux sur les procédés Fenton et les procédés reliés (photo-Fenton, électro-Fenton.....etc.) ont montré qu'un pH proche de 3 semble être la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants [24,25].

Pour les valeurs de $\text{pH} > 4$: les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable, la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux OH^\bullet , devient l'étape cinétiquement limitant du procédé.

$\text{pH} < 2$ (très acide): l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes :

- ❖ Formation de complexes ferreux
- ❖ Augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des OH^\bullet par H_2O_2 :



- ❖ Inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :



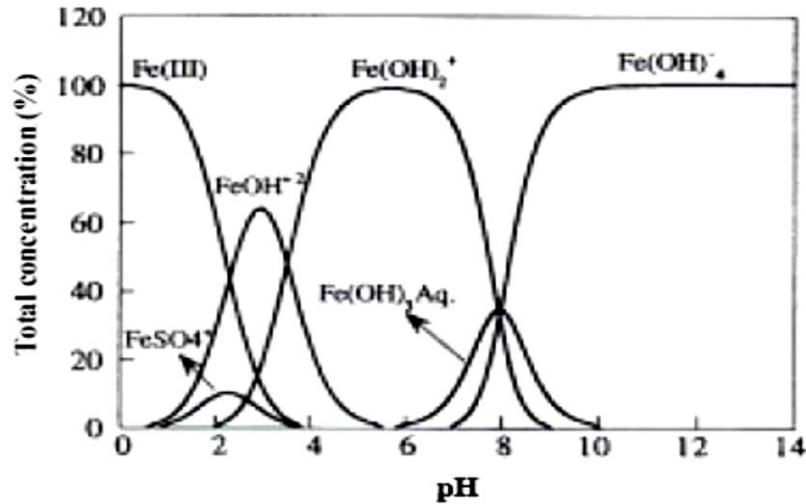


Figure II.4. Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction de pH à $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}]=10^{-3}\text{M}$.

➤ **Influence de la température**

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton (photo-Fenton). La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu [1].

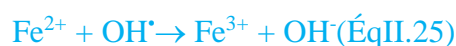
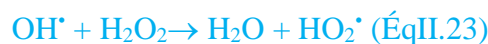
➤ **Influence de la concentration du catalyseur**

Il a été démontré dans de nombreuses études, qu'une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{3+} , dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (ÉqII.25) entre OH^\bullet et Fe^{2+} [26].



➤ **Effet de la concentration en réactifs**

Les concentrations des deux réactifs ainsi que le rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ influencent significativement le rendement de la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique. Une augmentation de concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Mais, un grand excès de réactif peut aussi devenir un facteur limitant car Fe(II) et H_2O_2 se comporteront dans ce cas comme des pièges à radicaux OH^\bullet formés suivant les réactions (Éq 23-25), et donc inhiber l'oxydation des polluants cibles [27].



h. Procédé basé sur les radiations solaires (UV naturelle)

Dans le domaine du traitement des eaux, même s'il est évident que les premiers hommes auraient exploité l'énergie solaire pour réchauffer l'eau de baignade, à notre connaissance, aucune utilisation du rayonnement solaire pour l'épuration chimique ou la désinfection de l'eau n'est signalée, ni par les mythologues ni par les historiens [4]. Les sources d'énergie (soleil) et des radiations propres, abondante, inépuisable et gratuite peuvent être exploitée dans le domaine du traitement des eaux selon le principe suivant:

Les photons solaires sont captés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance a une longueur d'onde optimale de captation, le spectre solaire (290-800 nm) qui est constitué des ondes ultra-violettes (UV), visibles et infrarouges, se prête donc à une large gamme de substances chimiques, bien que les réactions photochimiques n'aient lieu que dans le domaine situé entre 200 et 700 nm [28].

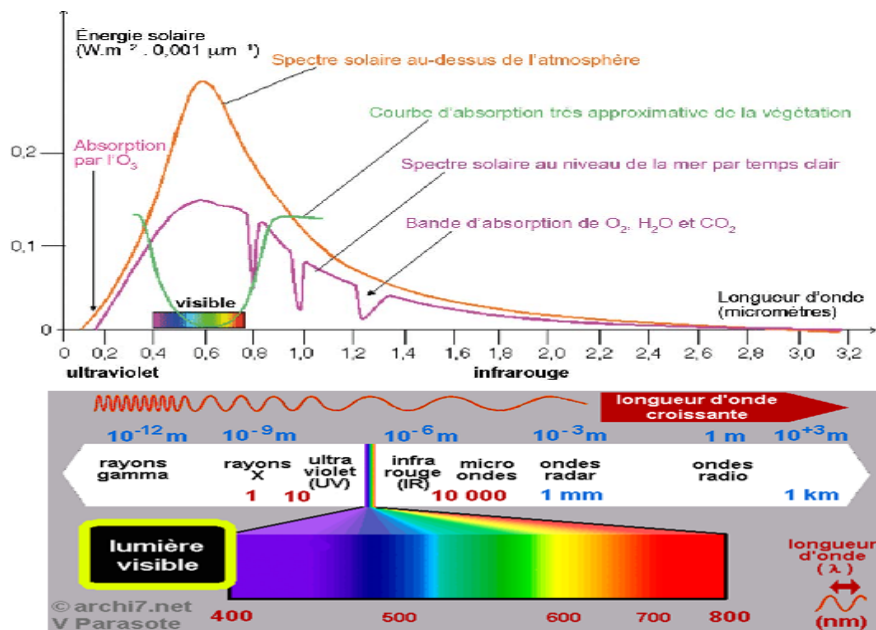


Figure II.5. Spectre solaire.

II.4. Comparaison des POAs

Si sur le plan fondamental, toutes les techniques recensées sont efficaces, il reste à savoir la limite de chacune d'elles quant à leur applicabilité à grande échelle (Tableau II.4).

Il est important de noter qu'un procédé à lui seul ne permet pas d'épurer une eau contaminée. Une technique va être intégrée dans une chaîne de traitement. La transformation de polluants peu biodégradables en intermédiaires moins récalcitrants aux procédés biologiques peut aisément être réalisée par les POAs.

Tableau II.4. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydations avancées.

Techniques	Avantages	Inconvénients
Peroxonation (O_3/H_2O_2)	Oxydant puissant Production relativement simple Formation de H_2O_2	Traitement très onéreux ; Réactions limitées par le transfert de masse de O_3 ; Dégradation plus lente que par les radicaux $HO\bullet$; Efficacité et durée de vie de la lampe limitée ; Faible pénétration des UV dans eaux troubles ; Sous-produits d'oxydation inconnus Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	Oxydant puissant. Minéralisation des colorants organiques Décoloration rapide de la solution.	Nécessite apport constant en H_2O_2 Régénération du catalyseur limitée
H_2O_2/UV $H_2O_2/Fe^{3+}/UV$	Source direct de radicaux hydroxyles Activation par UV/ Fe (II/III) Minéralisation efficace de polluants organiques.	Transport, stockage, et manipulation de H_2O_2 Nécessite d'ajout de réactif chimique Efficacité de durée de vie de la lampe limitée. Coefficient d'adsorption H_2O_2 faible Eaux usées troubles posant des problèmes
Photocatalyse hétérogène	Installation simple Dégradation efficace des organiques.	Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.

II.4. Conclusion

Différentes techniques ont été et sont toujours en cours de développement pour répondre à la problématique de pollution des eaux naturelles par les colorants. Parmi les techniques actuelles de traitement des effluent charger en colorants, les procédés d'oxydation avancée (POAs) affichent des avantages notables tels que la possibilité de minéraliser complètement les polluants d'intérêt et la non- nécessité de conditions opératoires contraignantes. La famille des POA regroupe ainsi un nombre important de techniques qui produisent des agents oxydants puissants. La sono-photo –fenton en milieu hétérogène, pourvu qu'elle soit correctement appliquée, se démarque par son efficacité, sa simplicité, l'absence de contraintes liées à des réactifs complémentaires et son respect de l'environnement. Cette mise en œuvre adéquate constitue l'objet de la suite de ce travail.

Références

- [1] William ,H.; Glaze, Joon-Wun Kang & Douglas, H. Chapin .The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone: Science & Engineering*, **1987**,9:4, 335-352, DOI: 10.1080/01919518708552148.
- [2] Souad, Bouafia. Dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton, **2010**.Thèses de doctorat.
- [3] R, Andrezzi.; V,Caprio.; A,Insola.; R,Marotta. Advanced Oxidation processes (AOP) for water purification and recovery catalysis Today,**1999**, (53), 51-59.
- [4] G,Crini et P.M,Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, **2007**.
- [5] Fatima Zahra Zaidi. Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancé ,**2013**.
- [6] Mohamed Chakib Edelahi. Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydations avancées faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, **2004**.Thèse doctorat.
- [7] Siham Guettari, KhadidjaBenkhatou. Elimination d'un mélange de colorants par les procédés d'oxydation avancée, **2014**.
- [8] Ménana Haddou. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, **2010**.Thèse de doctorat.
- [9] Leila Zidani. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancées (POAs),**2016**.
- [10] R,Hernandez.; M.,Zappi.; J,Colucci.; R. Jones. Comparisons the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of HazardousMaterials*,**2002**, (92) ,33-50.
- [11] Halima Chenini. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «Orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène.
- [12] Elodie ZawlotzkiGuivarch. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique avancée «électro-Fenton», **2004**.Thèse doctorat.
- [13] Ragaini, V.; Selli, E.; Bianchi, C .L.; Pirola, C.Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ultrason. Sonochem*, **2001**,(8), 251-258.
- [14] Francony, A.; Petrier, C. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz, *Ultrason. Sonochem*,**1996**, (3)77-82. Référencesbibliographiques, Thèse de Doctorat.
- [15] Maezawa, A.; Nakadoi, H.; Suzuki, K.; T,Furusawa.; Suzuki, Y.; Uchida ,S. Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication. *Ultrason.Sonochem*, **2007**, (14), 615-620.

- [16] Amano, F.; Nogami, K.; Abe, R.; Ohtani, B. Preparation and Characterization of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-Ball Particles for Photocatalytic Reactions, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, (112), 9320-9326.
- [17] Ireland, J.C.; Iostermann, P.K.; Rice, E.W.; R.M, Clark. Inactivation of *Escherichia coli* by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation., *Applied And Environmental Microbiology*, **1993**, (59) ,16-68.
- [18] Chebli Derradji. Traitement des eaux usées industrielles dégradation des colorants azoïques par un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, **2012**. Thèse doctorat.
- [19] Hassen Trabelsi. Etude de la dégradabilité et de la toxicité dans colorants par ozonation et photocatalyse, **2014**. Thèse doctorat.
- [20] Merouani Djillali Redha. Traitement de colorants azoïque et authraquinonique par procédés d'oxydation avancée, **2011**.
- [21] Amina Douafer. Etude de la dégradation du colorant (Cristal Violet) par la photocatalyse $\text{TiO}_2 / \text{O}_2 / \text{UV}$ en milieu aqueux, **2010**.
- [22] Herrmann, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 1999, (53) pp. 115-129.
- [23] Naima Filali. Détermination des conditions optimales de photodégradation du cristal violet (CV) en présence de TiO_2 (PC500) en solution aqueuse, **2010**.
- [24] Pignatello, J.J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicide by hydrogen peroxide. *Environ, sci, 27 Technol*, **1992**, (26), 944-951.
- [25] Tang, W.Z.; Huang, C.P. 2, 4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ, Sci, Technol*, **1996**, (17) ,1371-1378.
- [26] Samiha Hammani. Etude de dégradation des colorants de textile par le procédé d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, **2008**, Thèse doctorat.
- [27] Djalila Guettaia. Elimination du Bisphenol-A par des procédés d'oxydation avancée, **2010**.
- [28] Bouafia, S. C.; Alloune, R. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : principe et applications, *revue des énergies renouvelables ICRES-07*, **2007**.

Chapitre III

Généralités sur les plans d'expériences

III.1 Introduction

Dans cette section on va aborder toutes les notions fondamentales qui constituent un fondement théorique pour le chapitre III dans lequel l'application de la méthodologie des plans d'expérience au problème d'optimisation est traitée.

III.2. Historique

Les méthodes rigoureuses d'expérimentation, basées sur l'utilisation des plans d'expériences, sont dues aux travaux de Sir Ronald Fisher (1890-1962). Ce brillant mathématicien, très productif dans le domaine de la statistique, a été amené à s'intéresser aux techniques d'expérimentation suite à son emploi, en 1919 à la " Rothamsted Experimental Station". On trouve dans les travaux de Fisher les notions de répétition, de constitution de blocs, d'expérience factorielle confusion d'interactions ou d'effets principaux et d'interactions et d'expériences en parcelles divisées. Les idées de Fisher furent reprises par des spécialistes des sciences agronomiques [1-3].

En 1931, Fisher est rejoint à Rothamsted par Frank Yates (1902-1993). De leur collaboration, résultent entre autres de nouveaux développements en ce qui concerne les expériences factorielles, ainsi que les notions d'expériences en blocs aléatoires incomplets et d'expériences factorielles fractionnaires. A partir des années 1935-1940, les notions d'expérimentation, qui jusque-là avaient été conçues et appliquées dans le secteur agronomique, interviennent également dans le secteur industriel. Des concepts nouveaux apparaissent alors, tels que les plans de Plackett et Burman, la notion des surfaces de réponses, l'application de cette notion au cas particulier des mélanges, les plans optimaux [1].

III.3. Définition et domaine d'application des plans d'expériences

Un plan d'expérience est une méthode pour planifier ou organiser les expériences scientifiques et industrielles dans le but de retirer l'information correspondante à l'objectif fixé préalablement [1]. Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou procédé.
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure.
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.

Les plans d'expériences sont appliqués dans différents domaines des sciences Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques, Industries mécaniques et automobiles, Industries métallurgiques, Sciences humaines. Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité. Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de

résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier.

III. 4. Processus d'acquisition des connaissances

Le bon usage des plans d'expériences doit s'inscrire dans une méthode logique et rigoureuse dont la mise en œuvre est de la responsabilité de l'expérimentateur. Si l'on considère le schéma d'acquisition des connaissances (Figure III. 1).

La méthode des plans d'expériences s'intéresse donc aux trois étapes de réflexion qui sont encadrées dans la Figure III. 1[2].

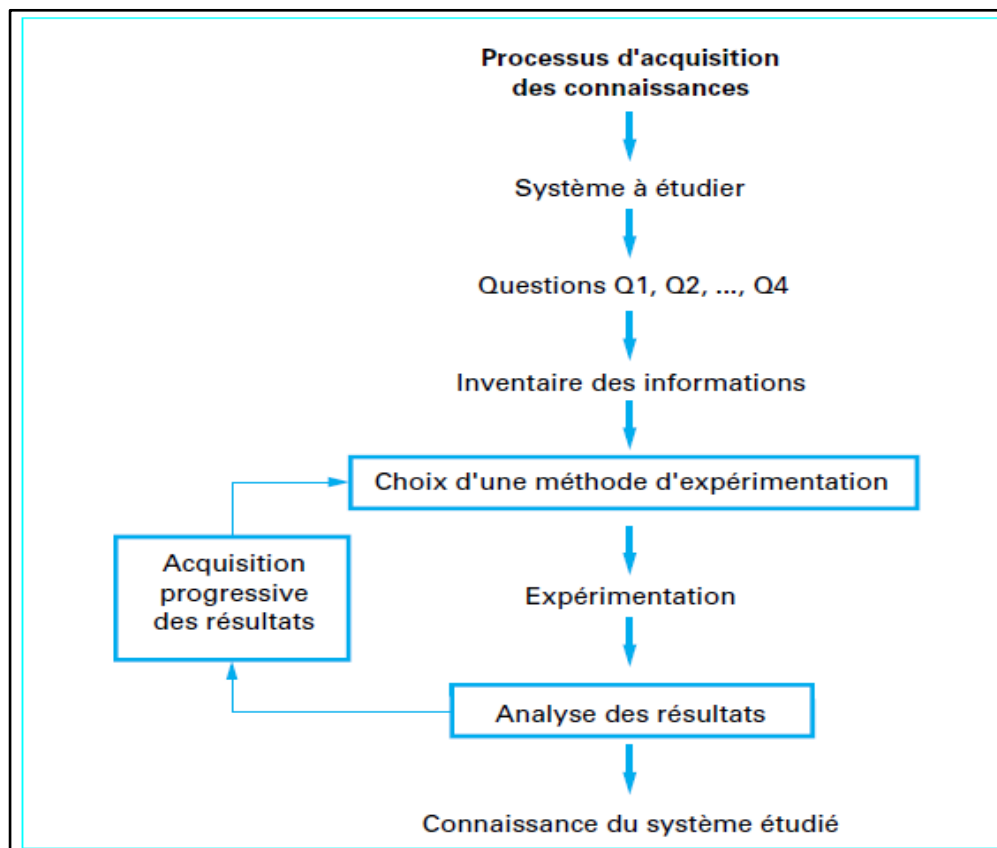


Figure III. 1. Schéma d'acquisition des connaissances

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs.

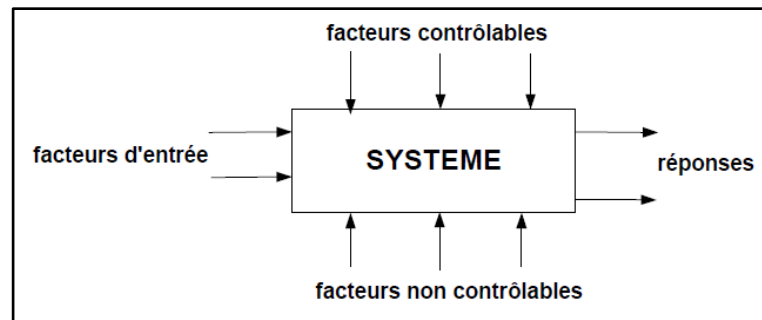


Figure III. 2. Facteurs étudiés dans un plan d'expérience.

L'expérimentateur mène l'expérience en respectant le plan d'expérimentation. La bonne réalisation des essais aide à tirer les informations principales qui seront exploitées par la suite. Mais il est conseillé de randomiser l'ordre des essais car si le processus subit une dérive, en n'effectuant pas les essais de manière aléatoire, on va amplifier aux effets des facteurs les effets des dérives. Cette randomisation consiste à tirer au hasard l'ordre d'essais pour supprimer l'effet des facteurs perturbateurs non identifiés pouvant être corrélés avec l'ordre des essais [1-4].

III.4.1. Facteurs

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendus les facteurs d'entrée. Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système [1-4].

III.4.2. Réponse

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai ; Cette grandeur est le plus souvent mesurable mais elle peut également être qualitative. Dans ce cas se peut être par exemple une appréciation visuelle sur l'état d'une surface ou une appréciation bonne, moyenne ou mauvaise sur un produit alimentaire [1-4].

III.4.3. Différents types des facteurs

Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) [3].

III.4.4. Domaine d'un facteur

Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.

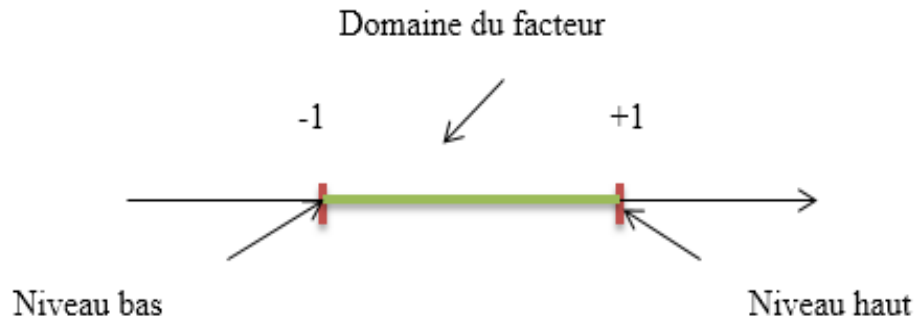


Figure III. 3. Domaine du facteur

III. 4.5 Domaine expérimental et domaine d'étude

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats. Lorsqu'il y a n facteurs, il faut raisonner dans des espaces à n dimensions. Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs x et y à deux niveaux (+1) et (-1). Le domaine expérimental est le plan x - y dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles. Mais, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés. On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur (Surface en trame bleu de la [Figure III. 3](#))[4].

III. 4.6 Points expérimentaux

Le niveau X_1 du facteur 1 et le niveau X_2 du facteur 2 peuvent être considéré comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental ([Figure III. 3](#)). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expérience est représenté par un ensemble de points expérimentaux [5].

III. 4.7 Coordonnées centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur - 1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes ; Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (v.c.r.) ou unités codées. Centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité.

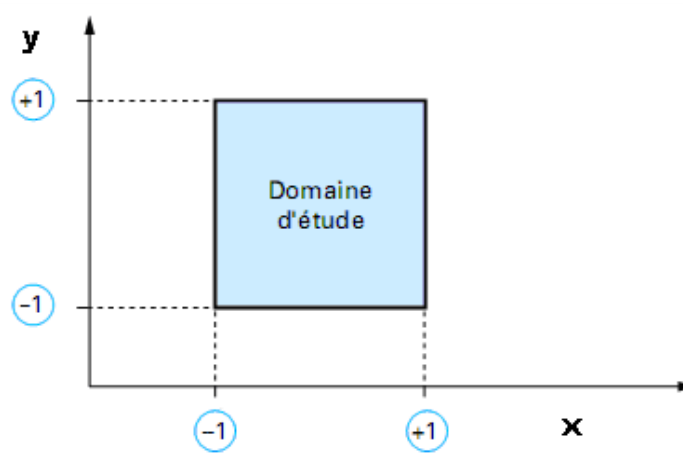


Figure III.4 : Domaine d'étude.

III. 4.8 Surfaces de réponse

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (Figure III.5)[6].

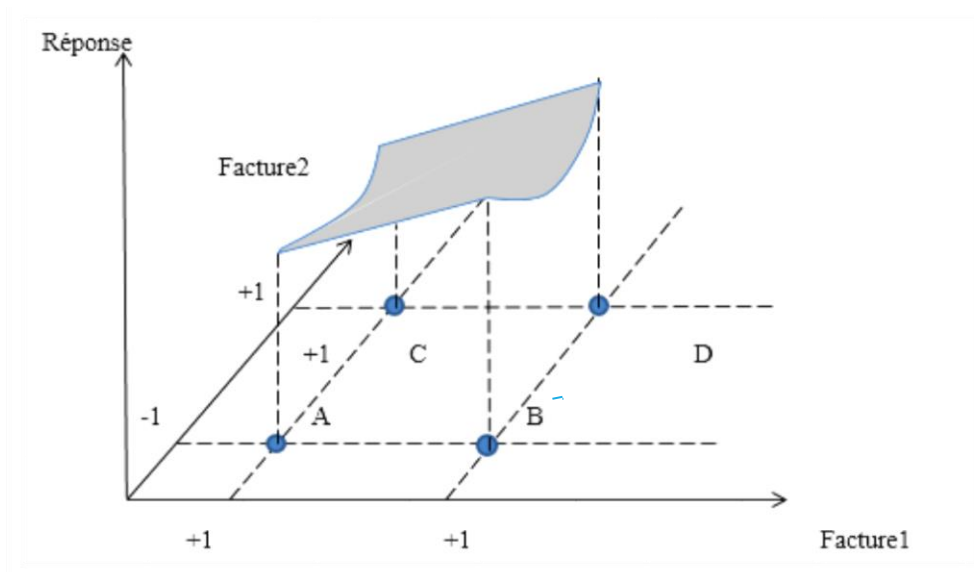


Figure III. 5. Surface de réponse.

III. 4.9 Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur x correspond à la variation de la réponse y lorsque x passe d'une valeur au niveau -1 à une autre valeur au niveau $+1$, comme indiqué sur la Figure III. 6.

Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des indications.

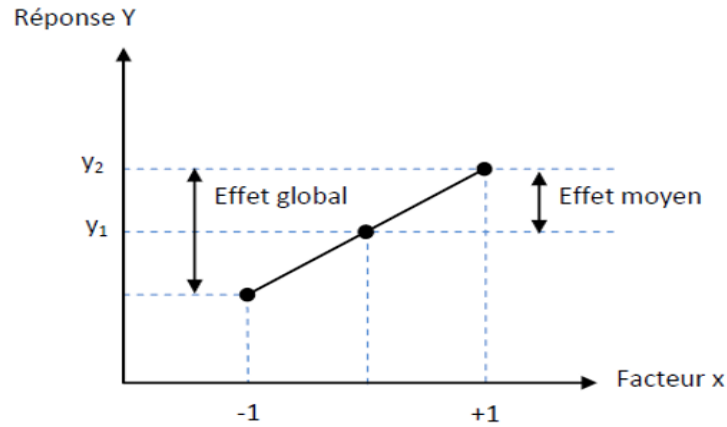


Figure III.6. Illustration de l'effet d'un facteur.

III.4.10. Interaction

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur un diagramme (Figure III.7) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé [7].

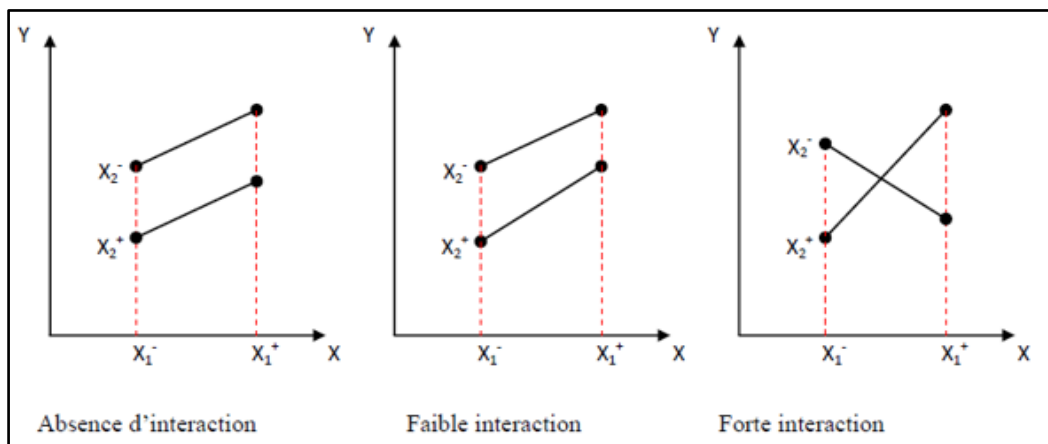


Figure III.7. Illustration d'une interaction.

III.5 .Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé.

$$y = \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ij} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \text{ (Eq.III.1)}$$

y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

- ✓ x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- ✓ a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences. L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori".

Deux compléments doivent être apportés au modèle précédemment décrit, ces deux écarts, manque d'ajustement et erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, notée e . Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors [5]:

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e \quad (\text{Eq.III.2})$$

III.6 .Système d'équations

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse.

A la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$y = Xa + e \quad (\text{Eq.III.3})$$

y : est le vecteur des réponses.

X : est la matrice de calcul, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé.

a : est le vecteur des coefficients.

e : est le vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il y a n équations et $p + n$ inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients (a'). Le résultat de ce calcul est :

$$a' = (X'X)^{-1}X'y \quad (\text{Eq.III.4})$$

Formule dans laquelle la matrice est la matrice transposée de X . De nombreux logiciels exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients.

Deux matrices interviennent constamment dans la théorie des plans d'expériences :

- ❖ La matrice d'information. $X'X$
- ❖ La matrice de dispersion $(X'X)^{-1}$ [5].

III.7. Différents types des plans d'expériences

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences, plans de mélange, plans de criblage et plans de modélisation ou surfaces de réponses.

III.7.1. Plans de criblage

L'objectif de ces plans est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Aucune relation ne précise entre les variations des facteurs et celle de la réponse n'est établie. Parmi les plans proposés : plans factoriels complets à deux niveaux, plans factoriels fractionnaires et plans de Plackett-Burman [8].

a) Plans factoriels complet à k facteurs à 2 niveaux

On peut augmenter le nombre de facteurs. L'espace expérimental possède autant de dimensions qu'il y a de facteurs et le modèle mathématique correspond à la relation {2}.

Un plan comportant k facteurs à deux niveaux est noté 2^k .

- Le k en exposant signifie qu'il y a k facteurs étudiés.
- Le 2 indique le nombre de niveaux par facteur.

On remarquera que cette notation indique également le nombre d'essais à réaliser. Ce nombre devient rapidement très important. Pour seulement 7 facteurs, il faudrait exécuter 128 essais. Pour diminuer le nombre des essais en conservant la possibilité d'étudier tous les facteurs, les plans factoriels fractionnaires à deux niveaux ont été introduits.

b) Plans factoriels fractionnaires a deux niveaux 2^{k-q}

Un plan factoriel fractionnaire à 2 fois moins, ou 4 fois moins ou $2q$ fois moins d'essais que le factoriel complet correspondant.

A la fin d'un plan factoriel fractionnaire, on a un système de n équations à p coefficients inconnus avec p plus grand que n . On ne sait pas résoudre un tel système. Comme on ne peut pas augmenter le nombre d'équations, il faut diminuer le nombre d'inconnues. On regroupe les coefficients de telle manière qu'il y ait n inconnues. On résout donc un système de n équations à n groupes de coefficients. On appelle ces groupes de coefficients, des contrastes ou des alias.

- ❖ Pour k facteurs prenant deux niveaux le plan complet est noté 2^k .
- ❖ Le plan fractionnaire, moitié du plan complet possède $1/2 2^k$ ou 2^{k-1} essais.
- ❖ Le k signifie qu'il y a k facteurs étudiés.
- ❖ Le 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux.
- ❖ Le 1 signifie que le nombre d'essais du plan a été divisé par 2^1 .

Un plan 2^{k-q} permet d'étudier k facteurs prenant chacun deux niveaux. Le plan complet a été divisé par 2^q [5].

c) Plans de Plackett et Burman

Les plans de Plackett et Burman [9] sont des plans factoriels fractionnaires encore plus simplifiés, qui ne permettent de déterminer que les effets principaux des facteurs. Ils ne permettent pas d'évaluer les interactions. Toutes les interactions sont donc supposées nulles avant même l'expérimentation. Le modèle mathématique adopté au départ de l'étude est :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i \quad (\text{Eq.III.5})$$

Les plans de Plackett et Burman sont construits sur des matrices orthogonales d'Hadamard. Ces matrices n'existent que lorsque le nombre d'essais est multiple de 4. Ils coïncident donc avec les plans fractionnaires pour un nombre d'essais égal à 4, 8, 16, 32, etc. Mais ils peuvent traiter des situations où le nombre d'essais est 12, 20, 24, 28, etc. Nous indiquons la matrice à douze essais qui permet de connaître les effets principaux de onze facteurs. S'il existe une interaction que l'expérimentateur ne soupçonne pas, elle sera aliassée à un ou plusieurs des facteurs étudiés. L'interprétation de ces plans est donc très délicate [5].

III.7.2. Plans des surfaces de réponse

Les plans du second degré ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Ces plans sont utiles à chaque fois que l'on se trouve près d'un maximum ou d'un minimum. La théorie développée au cours de la première partie de cet article s'applique à ces plans. Il existe plusieurs types de plans du second degré dont les principaux sont :

a) Plans Composites Centrés

Un plan composite est constitué de trois parties :

- ❖ Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux.
- ❖ Au moins un point expérimental situé au centre du domaine d'étude.
- ❖ Des points axiaux expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La Figure III.8 représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan 2². Le point E est le point central. Ce point peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois. Les points F, G, H et I sont les points axiaux. Ces quatre derniers points forment ce que l'on appelle *le plan en étoile*. On réalise 9 essais et 6 coefficients doivent être déterminés. Il faut donc résoudre un système de 9 équations à 6 inconnues [5].

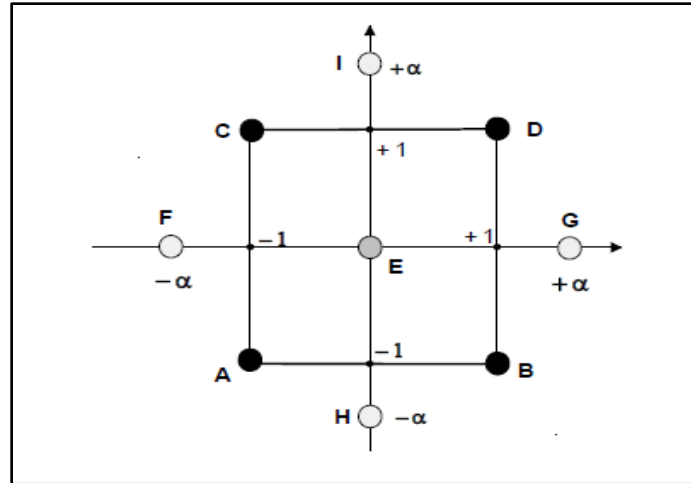


Figure III.8. Plan composite à deux facteurs.

a.1 Alpha pour l'Iso variance par Rotation et l'Orthogonalité

Les deux caractéristiques de plan évoquées jusqu'ici – orthogonalité et isovariance par rotation dépendent du nombre de points centraux dans le plan ainsi que la *distance axiale* (*Alpha*), qui représente la distance des points en étoile au centre du plan. On peut montrer qu'un plan est isovariant par rotation si :

$$\alpha = (n_c)^{1/4} \quad (\text{Eq. III.6})$$

Où n_c représente le nombre de points cube dans le plan (c'est-à-dire les points de la partie factorielle du plan). Un plan composite centré sera orthogonal si nous choisissons la distance axiale telle que :

$$\alpha = \{[(n_c + n_s + n_0)^{\frac{1}{2}} - n_c^{\frac{1}{2}}]^2 * n_c / 4\}^{1/4} \quad (\text{Eq.III.7})$$

Où n_c représente le nombre de points cube du plan

n_s représente le nombre de points en étoile du plan

n_0 représente le nombre de points centraux du plan

Pour rendre un plan à la fois (approximativement) orthogonal et isovariant par rotation, il faut tout d'abord choisir la distance axiale pour l'isovariance par rotation, puis ajouter les points centraux de sorte que :

$$n_0 \approx 4 * n_c^{\frac{1}{2}} + 4 - 2k \quad (\text{Eq.III.8})$$

Où k représente le nombre de facteurs du plan.

Enfin, pour calculer la distance axiale afin d'obtenir des blocs orthogonaux, et dans la plupart des cas, des contours raisonnables pour la fonction d'information, c'est-à-dire des contours presque sphériques :

$$\alpha = \left[k * \frac{1 + \frac{n_{s0}}{n_s}}{1 + \frac{n_{c0}}{n_c}} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq.III.9})$$

n_{s0} représente le nombre de points centraux dans la partie étoile du plan.

n_s représente le nombre de points en étoile non centraux du plan

n_c représente le nombre de points centraux dans la partie cubique du plan

n_{c0} représente le nombre de points cube non centraux du plan [9].

a.2 Valeur de α en fonction du nombre de points centraux

Tableau III.1 Presque orthogonalité .Valeur de α en fonction du nombre de pointscentraux[10].

Nombre de facteur	2	3	4	5	5	6	6
Plan	2^2	2^3	2^4	2^{5-1}	2^5	2^{6-1}	2^6
n_f	4	8	16	16	32	32	64
n_α	4	6	8	10	10	12	12
$n_0=1$	1	1,215	1,414	1,547	1,596	1,724	1,761
$n_0=2$	1,078	1,287	1,483	1,607	1,662	1,784	1,824
$n_0=3$	1,147	1,353	1,547	1,664	1,724	1,824	1,884
$n_0=4$	1,210	1,414	1,607	1,719	1,784	1,896	1,943

b) Plans de Box-Behnken

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (Figure III.9). Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 4 points au centre. Les plans de Box-Behnken répondent à un critère d'optimisation particulier : l'erreur de prévision des réponses est la même pour tous les points d'une sphère (ou une hyper sphère) centrée à l'origine du domaine expérimental. C'est le critère d'isovariance par rotation. Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs [11].

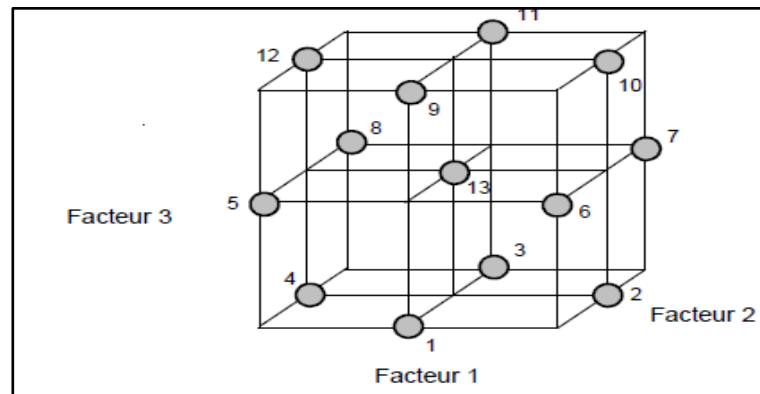


Figure III.9: Plan de Box- Behnken pour trois facteurs.

III.7.3 .Plans de mélanges

Les facteurs d'étude des plans de mélanges sont les proportions des constituants du mélange. Or, ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100%. Le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers composés. C'est la raison pour laquelle les plans de mélanges sont traités à part. Les plans de mélanges sont aussi caractérisés par de nombreuses contraintes qui peuvent peser sur le choix des proportions des constituants. Par exemple, la concentration d'un produit doit être au moins de x pour-cent ou cette concentration ne peut excéder une valeur donnée. En fonction de ces contraintes la planification de l'étude est modifiée et elle doit être adaptée à chaque cas. Les plans de mélanges ont d'abord été étudiés par des américains (Claringbold, Sheffé, CornellSnee, Marquadt, Crozier, etc.) [12].

III.8 Choix du Plan d'expérience

Tableau III.2 Tableau synoptique des méthodes de plans d'expériences [13]

Méthode	Nombre d'expériences	Pertinence
Conception de bloc	$N(L_i) = \prod_{i=1}^k L_i$	Mettre l'accent sur un facteur primaire
Complètement randomisée		en utilisant techniques de blocage
Carrés latins	$N(L) = L^2$	Se concentrer sur un facteur primaire à moindre cout.
factoriel complet	$N(L, k) = L^k$	Effet principal et interaction, construction des surfaces de réponse
Factorielle fractionnaire	$N(L, k, p) = L^{k-p}$	Estimation d'effet et Interaction
Composite centré	$N(k) = 2^k + 2k + 1$	Construire des surfaces de réponse
Box-Behnken	$N(k)$ à partir des tables	Construction de surfaces de réponse
Plackett-Burman	$N(k) = k + 4 - \text{mod}\left(\frac{k}{4}\right)$	Estimer les principaux effets
Taguchi	$N(k_{in}, k_{out}, L) = N_{in} N_{out}, N_{in}(k_{in}, L), N_{out}(k_{out}, L)$	Influence du bruit des variables
Random	choisi par l'expérimentateur	Construire des surfaces de réponse
Halton, Faure, Sobol	choisi par l'expérimentateur	Construire des surfaces de réponse
Hypercube latin	choisi par l'expérimentateur	Construire des surfaces de réponse
Plan optimal	choisi par l'expérimentateur	Construire des surfaces de réponse

III.9 Evaluation du modèle

Le modèle mathématique trouvé après ajustement de la réponse aux données peut parfois ne pas décrire de manière satisfaisante le domaine expérimental étudié. Cependant, nous utilisons les méthodes suivantes pour évaluer la qualité du modèle ajusté:

III.9.1 Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de variance est une méthode permettant d'examiner l'effet d'un ou plusieurs facteurs dans un processus donné ; il peut être utilisé pour analyser les données expérimentales avec des facteurs quantitatifs et qualitatifs à la fois [12].

III.9.2. Somme des carrés

L'analyse du nom de la variance est dérivée de la partition de la variabilité totale en ses composantes ; SS_{tot} est la somme totale des carrés quantifie la variation totale des données (mesure la variation des données autour de la moyenne globale):

$$SS_{tot} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x})^2 \quad (\text{Eq.III.10})$$

$$SS_{tot} = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (\text{Eq.III.11})$$

Cette équation indique que la variabilité totale des données, telle que mesurée y la somme totale corrigée des carrés, peut être partitionnée en [13]:

- ❖ SS_{reg} : la somme des carrés due à la régression quantifie les différences entre les moyennes de traitement et la moyenne générale:

$$SS_{reg} = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (\text{Eq.III.12})$$

- ❖ SS_{res} : la somme des carrés due au résidu (erreur) quantifie les différences d'observation au sein des traitements par rapport à la moyenne de traitement:

$$SS_{res} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = \sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2 \quad (\text{Eq.III.13})$$

Comme une conclusion :

$$SS_{res} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = \sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2 \quad (\text{Eq.III.14})$$

III.9.3. Variance

Étant donné que les trois sommes de carrés, SS_{tot} , SS_{reg} et SS_{res} , ne sont pas basées sur les mêmes nombres de carrés additionnés, elles ne peuvent pas être comparées directement. il faut prendre en compte les degrés de liberté de chaque somme de carrés [13].

III.9.4. Test statistique

Pour décider si nous devons rejeter l'hypothèse nulle dans l'analyse de la variance, nous comparons les valeurs calculées pour la variance intra-groupe et la variance inter-groupe.

- Si les deux valeurs sont presque identiques, cela suggère que l'hypothèse nulle pourrait être vraie.
- Si la variance entre les groupes est sensiblement plus grande que la variance au sein des groupes, cela suggère que l'hypothèse alternative est vraisemblablement vraie.
- Pour convertir cette procédure de test dans un cadre formel, nous devons définir une statistique de test [12]. Cette statistique de test est le ratio:

$$F = \frac{MS_{reg}}{MS_{res}} \quad (\text{Eq.III.15})$$

Avec : MS_{reg} : Somme de carrés de régression et MS_{res} : Somme de carrés résiduel.

a) Probabilité p

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de p. La valeur p est la valeur de probabilité utilisée pour déterminer l'effet dans le modèle qui est utilisé pour déterminer les effets statistiquement significatifs dans le modèle. L'importance des données peut être jugée par sa valeur P, avec des valeurs proches de zéro indiquant une plus grande importance [12].

b) Coefficients de détermination

On définit le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Ce coefficient est donné par la relation ci-dessous :

$$R^2 = \frac{SS_{reg}}{SS_{tot}} = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (\text{Eq. III.16})$$

Le R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien [13].

c) Coefficient de détermination ajusté R^2_{adj}

On définit de la même façon le coefficient de détermination ajusté R^2_{adj} comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul, relativement aux degrés de liberté correspondants. L'expression de R^2_{adj} est donnée par :

$$R^2_{adj} = \frac{\frac{SS_R}{k-1}}{\frac{SS_E}{n-1}} \quad (\text{Eq. III.17})$$

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours $R^2_{adj} \leq R^2$ [11].

III.9.5. Fonction de Désirabilité

La fonction de désirabilité (DF) est une technique courante établie pour découvrir les conditions optimales globales basées sur la fonction de désirabilité (DF). Cette dernière distingue et crée une fonction pour chaque réponse individuelle (di). Enfin, DF détermine une fonction globale (D) qui devrait être maximale après la sélection de la valeur globale des facteurs influents en tenant compte de leurs interactions [11]. L'avantage principal de la fonction de désirabilité est la capacité à obtenir des réponses qualitatives et quantitatives par une simple et rapide transformation des différentes réponses pour une mesure. On doit tout d'abord convertir la réponse (U) en une fonction de la désirabilité dans l'intervalle 0-1, où la valeur limite est (1). Quand la valeur de la désirabilité vaut zéro (0), aucune désirabilité n'est obtenue, ou bien cette situation représente le minimum d'applicabilité de cette fonction [11].

III.10. Conclusion

A l'heure actuelle, où les applicateurs doivent rapidement maîtriser toute modification de leur outil de production et stabiliser son point de fonctionnement, le recours à la méthodologie des plans d'expériences, stratégie pour la planification de la recherche ou de l'expérimentation, s'avère de mise. Un plan d'expériences peut être défini comme une suite d'essais organisés à l'avance, de manière à déterminer, au moyen d'un nombre réduit d'essais et avec un maximum de précision, l'influence de multiples paramètres sur une ou plusieurs propriété étudiée(s).

Références

- [1] Montgomery ,D. C. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, 5th edition, Arizona State University, **2001**.
- [2] Cochran, W. G. The Design of Experiments. John Wiley & Sons, 2nd edition, **1992**.
- [3] Box, G. E. P.; Draper,N. R. Empirical Model Building and Response Surfaces. John Wiley & Sons, New Jersey, **1987**.
- [4] Ludstedt ,T.; Seifert ,E.; Abramo ,L.; Thelin ,B.; Nyström ,Å.; Pettersen ,J.; Bergman ,R. Experimental design and optimization. Elsevier B.V, **1998**.
- [5] Box, G. E. P.; Hunter, J. S.; Hunter ,W .G. Statistics for Experimenters. John Wiley & Sons, 2nd edition, New Jersey, **2005**.
- [6] Vuchkov, N.; Boyadjieva, L. N .Quality Improvement with Design of Experiments. Springer-Science and Business Media, 2001.
- [7] R, Ghanem.; D, Higdon.; H,Owhadi. Handbook of Uncertainty Quantification. Springer International Publishing, Switzerland, **2017**.
- [8] Wass, J. A. First Steps in Experimental Design-The Screening Experiment. The Journal of Validation Technology, **2010**.
- [9] Armastrong, N .A. Pharmaceutical Experimental Design and Interpretation. Taylor & Francis Group, 2nd edition, **2006**.
- [10] Goose, P.; Meintrup, D. Statistics with JMP: Hypothesis test, ANOVA and regression. John Wiley & Sons, 1st edition, **2016**.
- [11] Judd, C.M.; McClelland, G. H.; Ryan, C. S. Data Analysis: A Model Comparison Approach to Regression, ANOVA, and Beyond. Taylor and Francis group, 3rd edition, New York, **2017**.
- [12] Mason, R. L.; Gunst, R. F.; Hess, J. L. Statistical design and analysis of experiments, with applications to engineering and science.John Wiley& Sons, New Jersey (2003).
- [13] Judd, C. M.; McClelland, G. H.; Ryan, C. S. Data Analysis: A Model Comparison Approach to Regression, ANOVA, and Beyond. Taylor and Francis group, 3rd edition, New York, **2017**.

Chapitre IV

Dégradation du MV10B par sono- Fenton en milieu homogène

IV.1. Introduction

Ce chapitre est réservé à l'étude d'élimination du méthyl violet 10B en utilisant la sono-fenton comme technique de dégradation dans un milieu homogène; et pour obtenir des bons résultats, les essais de dégradation ont été réalisés sous l'influence de certains paramètres physico-chimiques à savoir le pH de la solution, la concentration des ions Fe^{+2} , la concentration initiale du méthyl violet 10B et la concentration de peroxyde d'hydrogène. Ce chapitre englobe l'étude expérimentale qui a été réalisée lors de cette partie, y compris la description des protocoles relatifs à la préparation et l'analyse des solutions, le protocole de dégradation, l'optimisation des paramètres qui gouvernent le processus de dégradation, ainsi que l'interprétation des résultats obtenus.

IV.2. Appareillages

IV.2.1. Spectromètre UV- Visible

On a utilisé un spectrophotomètre (SPEDCORP 200 plus) équipé d'un logiciel (Figure IV.1) L'appareil est à double faisceaux, il permet la mesure de l'absorbance, de la transmittance ainsi que le suivi de la variation de l'absorbance en fonction du temps lorsqu'il travaille en mode cinétique. Il permet de mesurer l'absorbance dans le domaine de la longueur d'onde 190-1100nm, la compensation s'effectue automatiquement. Les longueurs d'ondes imposées sont d'une précision de 0,1nm et une reproductibilité de 0,2nm, alors que l'absorbance est mesurée avec une précision de l'ordre de 10^{-3} et une reproductibilité de 10^{-3} dans un intervalle d'absorbance compris entre 0,3 et 3, la source lumineuse est constituée de deux lampes s'échangeant automatiquement, l'une au deutérium et l'autre à filament de bromure de tungstène. Nous avons travaillé avec des cuvettes de 10mm d'épaisseur.

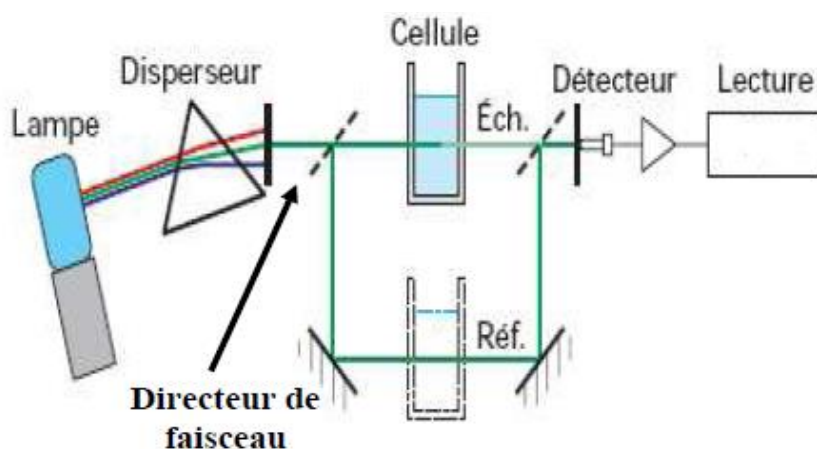


Figure IV.1. Description schématique du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

IV.3. Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique, ils ont été utilisés sans pétrification ou recristallisation, toutes les solutions ont été préparées avec l'eau distillée fraîchement préparée on utilisant les produits chimique suivants:

- Méthyl violet10B ($C_{25}N_3H_{30}Cl$), $M=407.979$ g/mol.
- Peroxyde d'hydrogène à 33% ($d=1,13$ g/ml) et d'une masse moléculaire=34 g/mol.
- Sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4.7H_2O$) d'une masse moléculaire de 278,02 g/mol
- Acide nitrique (HNO_3) à 65%, (1,4 g/mol) et d'une masse moléculaire de 63 g/mol.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) dont la masse moléculaire 40g/mol.

IV.3.1. Méthyl violet 10B

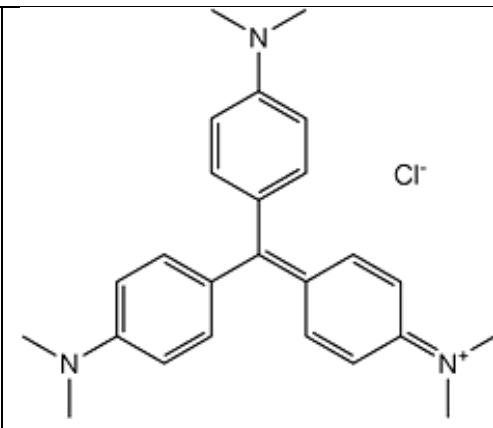
Méthyl violet10B, chlorure d'hexaméthylène ou para-rosaniline, est un colorant triarylméthane utilisé comme colorant histologique et dans la méthode de Gram pour classer les bactéries. Ce colorant a des propriétés antibactériennes, antifongiques et anthelminthiques et était autre fois important comme antiseptique topique.

L'utilisation médicale de ce colorant a été largement remplacée par des médicaments plus modernes, bien qu'il soit toujours répertorié par l'Organisation mondiale de la santé (OMS). Une des caractéristiques intéressantes de ce composé est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie, Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique.

Et comme la majorité des colorant, méthyl violet10B est toxique à large spectre, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes.

Les principales propriétés physico-chimiques du MV10B sont regroupées dans le [Tableau IV.1.](#)

Tableau IV.1.: Propriétés physico-chimiques du MV10B.

Structure	
Nom chimique	Chlorure de 4-[4,4'-bis (diméthylamino) benzhydrylidène] cyclohexa-2,5-dien-1-llidène] diméthylammonium
Numéro de CAS	548-62-9
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Masse moléculaire	407 g/mol
λ_{\max}	593 nm
Etat	Poudreux
Couleur	Brillant violet
Odeur	Inodore
Densité	1,19 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	4 g/L
pKa	pka ₁ =5,31 pka ₂ =8,64

IV.3.2. Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un produit chimique se présente comme un liquide incolore à température ordinaire, dont la viscosité est supérieure à celle de l'eau. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant intéressant, car ses produits de dégradation sont l'eau et l'oxygène. Son application pour le traitement des polluants organique et inorganique, en particulier les cyanures et les sulfures....etc. Mais, l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorants. Il permet le traitement :

- Des composés organiques dangereux présents en faibles concentration.
- Des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.

IV.4. Préparation et analyse des solutions du Méthyl violet10B dans l'eau distillée

La solution mère du Méthyl violet10B à 100 mg/l, a été préparée par la dissolution de 50 mg du chlorure d'hexaméthylène ($C_{25}H_{30}ClN_3$) dans 500 ml de l'eau distillée; après une bonne agitation on obtient une solution homogène de couleur violet. Les solutions fille ont été préparées par la réalisation des dilutions appropriées. La détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{max}) a été réalisée par l'établissement du spectre dans le domaine visible entre 400 nm et 800 nm d'un échantillon d'une solution de du cristal violet à 10 mg L⁻¹. Le spectre obtenu est présenté par la [Figure IV.2](#).

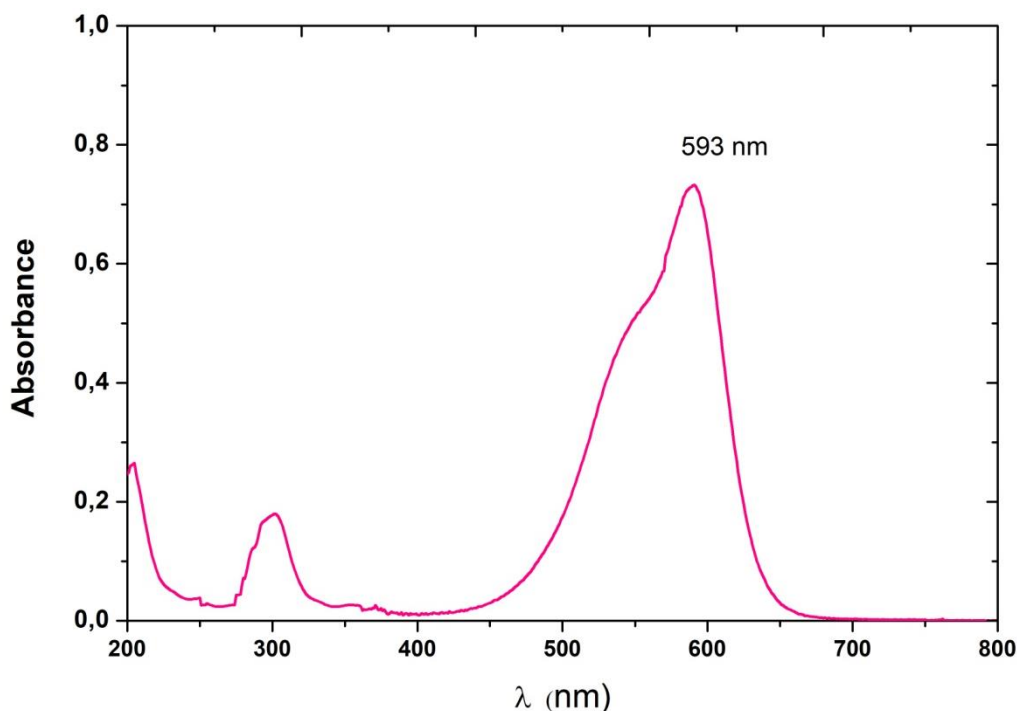


Figure IV.2. Spectre d'absorption UV-Vis du Méthyl violet10B (20 mg L⁻¹)

Le spectre UV-Vis du Méthyl violet10B dans l'eau indiqué que ce colorant présente une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) égale à 593 nm.

Les concentrations du Méthyl violet10B dans les différentes solutions ont été établies à l'aide d'une courbe d'étalonnage préparé avec différents concentration du colorant variant entre 1 mg L⁻¹ et 10 mg L⁻¹) [Figure IV.3](#) en respectant sur la loi de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon L C \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Où

ϵ est le coefficient d'absorption molaire en L.mol⁻¹.cm⁻¹,

L est la largeur de la cuve en cm

C est la concentration de la solution en mg/l.

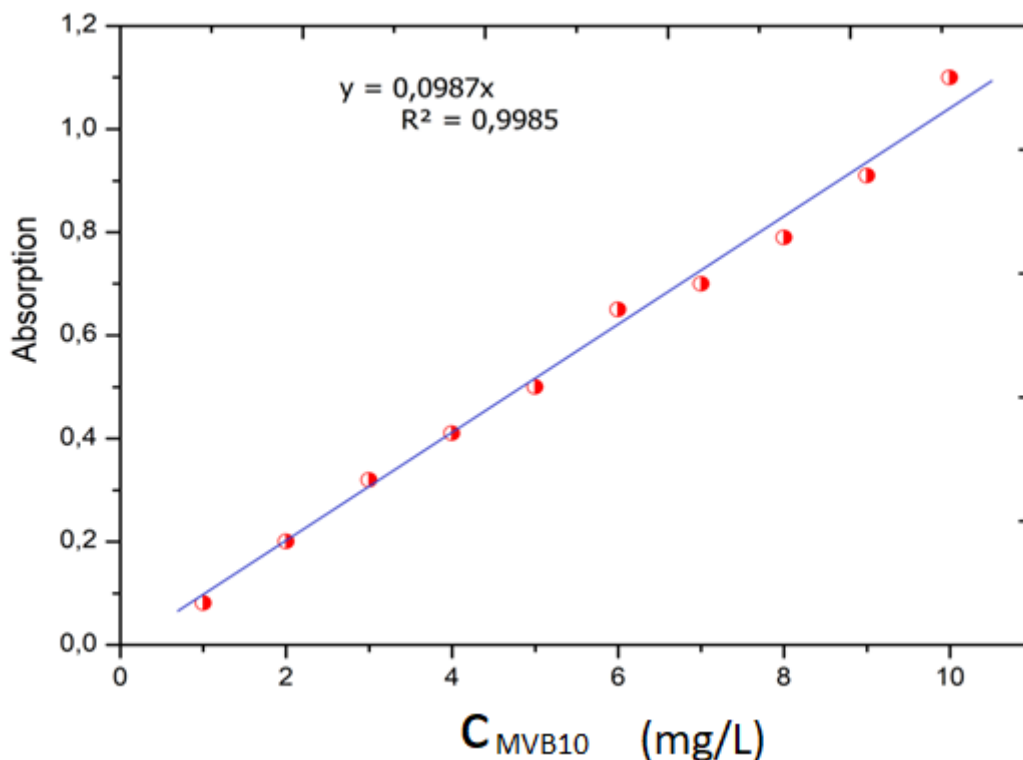


Figure IV.3: Courbe d'étalonnage du méthyle violet 10B dans l'eau distillée dosée à (593 nm).

IV.5. Protocole de dégradation du méthyle violet 10B par le procédé de sono fenton

Les expériences de dégradation du MV10B ont été réalisées à température ambiante en utilisant un sono-réacteur (bain ultrasonique) (Figure IV.4).

Les expériences de la dégradation ont été réalisées selon à un protocole bien défini, 180 ml de solutions de du méthyle violet 10B a une Concentration bien défini a été placés dans un bécher de 250 ml.

Le pH du milieu a été ajusté avant l'addition des réactifs de Fenton, en utilisant des solutions d'acide nitrique ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) et d'hydroxyde de sodium ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Après cela, une quantité bien définie de H_2O_2 a été ajoutée au mélange réactionnel; puis la quantité souhaitée d'une solution du sulfate ferreux (FeSO_4) a été ajoutée sous l'effet de sono-réacteur pendant 30min.

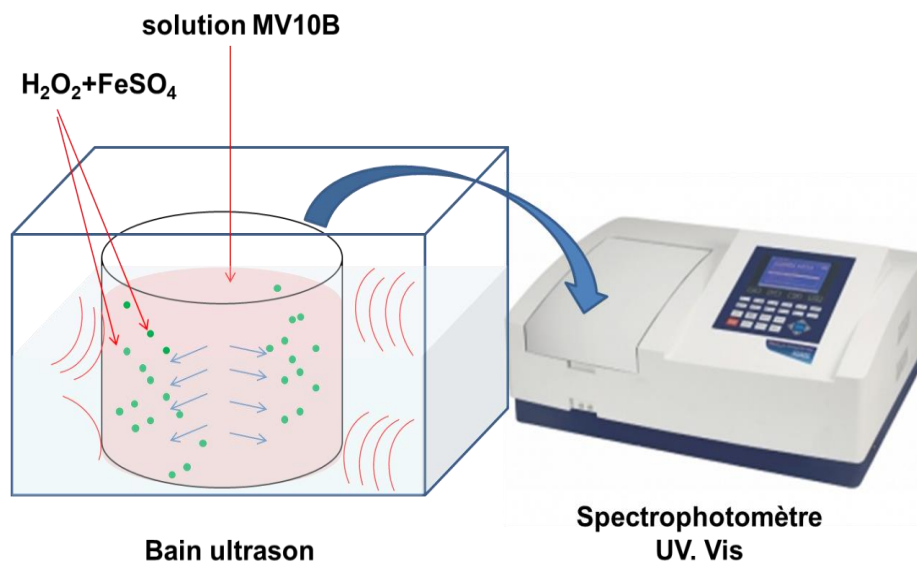


Figure IV.4. Description schématique du réacteur utilisé lors de la dégradation du MV10B par la technique sono Fenton.

Le même protocole opératoire a été utilisé lors de l'étude de l'influence des paramètres physicochimiques (pH de la solution, la concentration de l'eau oxygène, la concentration des ions Fe²⁺, et concentration initial du Méthyl violet 10B) sur la dégradation du Méthyl violet10B. Après chaque expérience, la concentration résiduelle du Méthyl violet10B a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à une longueur d'onde de 593 nm. Le taux de dégradation du Méthyl violet10B $R\%$ (Eq.IV.2) a été calculé en utilisant l'équation suivante:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Où

$R\%$: Taux de dégradation du Méthyl violet10B en %.

C_0 : Concentration initiale du Méthyl violet10B mg L⁻¹

C_f : Concentration résiduelle du Méthyl violet10B en mg L⁻¹.

IV.5.1. Choix du modèle d'optimisation

Une méthode statistique a été choisie pour l'optimisation du processus de dégradation du Méthyl violet10B par la technique de sono-Fenton. Un plan factoriel complet à deux niveaux avec quatre variables a été sélectionné dans une première approche (2^5), et chaque variable suppose deux valeurs ou niveaux.

Les variables testés dans cette étude sont le pH de la solution, la concentration Fe^{+2} , la concentration de H_2O_2 , et la concentration initiale du colorant. Pour étudier les différentes interactions entre les facteurs physico-chimiques qui affectent la réaction, nous avons utilisé la méthode de plans factoriels complets avec quatre facteurs indépendants à différents niveaux (Tableau IV.2), y compris le pH de la solution (X_{pH}), la Concentration Fe^{+2} ($X_{\text{Fe}^{+2}}$), la concentration initiale du cristal violet (X_{MV10B}) et la Concentration de peroxyde d'hydrogène ($X_{\text{H}_2\text{O}_2}$). Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, avec trois répétitions au point central.

Tableau IV.2: Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude la dégradation du Méthyl violet10B par le procédé sono-Fenton.

Facteurs	Unité	Symboles	Niveaux bas (-1)	Point central(0)	Niveaux haut (+1)
pH	/	X_{pH}	2,00	3,00	4,00
$C_{\text{Fe}^{+2}} \cdot 10^{-3}$	mol L ⁻¹	$X_{\text{Fe}^{+2}}$	0,10	2,55	5,00
C_{MV10B}	mg L ⁻¹	X_{MV10B}	5,00	20,00	50,00
$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^{-2}$	mol L ⁻¹	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$	0,01	5,00	10,00
Temps	min	X_t	30,00	60,00	90,00

Dans cette étude, le taux de dégradation $R\%$ a été choisi comme réponse (Y) pour déterminer les conditions optimales de dégradation du Méthyl violet10B. L'analyse des données obtenues a été réalisée par un logiciel de traitement statistique *Minitab 16* qui permet de déduire les principaux effets et les interactions entre les différents facteurs étudiés [1,3]. Dans cette étude, le nombre total d'expériences réalisées est donné par cette équation :

$$N^{\text{br}}_{\text{exp}} = 2^{\varepsilon} + P \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Où

ε : Le nombre de facteurs testés.

P : Le nombre de points centraux appliqués pour tester les facteurs quadratiques entre les niveaux bas et haut.

Les points centraux sont utilisés pour estimer la clarté et la courbure du modèle appliqué [1,3]. Ainsi, 35 expériences ont été réalisées dans cette étude, y compris une combinaison des niveaux de facteurs étudiés comme indiqué dans le tableau IV.3. Les résultats du plan factoriel indiqués en facteurs de modèle de régression et la réponse théorique (Tableau IV.3.) peuvent être mis en pratique [1,2] par l'équation suivante:

$$Y (\%) = a_0 + a_1X_{pH} + a_2X_t + a_3X_{cat} + a_4X_{[MV10B]} + a_5X_{[H2O2]} + a_{12}X_{pH} X_t + a_{13}X_{pH} X_{cat} + a_{14}X_{pH} X_{[MV10B]} + a_{15}X_{pH} X_{[H2O2]} + a_{23}X_t X_{cat} + a_{24}X_t X_{[MV10B]} + a_{25}X_t X_{[H2O2]} + a_{34}X_{cat} X_{[MV10B]} + a_{35}X_{cat} X_{[H2O2]} + a_{45}X_{[MV10B]} X_{[H2O2]} + \xi \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Où :

ξ est le terme résiduel, a_0 est la valeur moyenne du résultat; a_1 , a_2 , a_3 , a_4 et a_5 sont les coefficients linéaires; et a_{12} , a_{13} , a_{14} , a_{15} , a_{23} , a_{24} , a_{25} , a_{34} , a_{35} et a_{45} symbolisent les coefficients d'interaction. Les symboles X_{pH} , X_t , X_{cat} , $X_{[MV10B]}$ et $X_{[H2O2]}$ correspondent aux facteurs étudiés dans le modèle [1, 3].

IV.5.2. Modélisation et optimisation de la dégradation du Méthyle Violet 10B

L'optimisation du processus de la dégradation du MV10B a été réalisée sous forme de matrice de 35 expériences y compris une combinaison des niveaux de facteurs étudiés (Tableau IV.5).

Les résultats obtenus montrent clairement que le taux de dégradation ($R_{\%}$) était comprise entre 4.65% et 98.49%; cette grande zone d'expérimentation peut être considérée comme un avantage pour notre étude car elle pourrait englober les conditions optimales de la dégradation requises.

Le traitement statistique de ces résultats nous permet d'estimer les principaux effets individuels ainsi que les effets d'interaction entre les facteurs testés.

Tableau. IV.3. Matrice de conception du plan factoriel complète ; y compris les niveaux des facteurs testés ainsi que les valeurs expérimentales et prédite du taux de dégradation.

Essais	pH	C _{F+2}	C _{H2O2}	C _{MV10B}	Temps	Rendement de dégradation	
						R _{Exp} (%)	R _{Pred} (%)
1	-1	-1	-1	-1	-1	39.63	25,81
2	1	-1	-1	-1	-1	39.23	51,88
3	-1	1	-1	-1	-1	12.87	27,07
4	1	1	-1	-1	-1	59.58	41,14
5	-1	-1	1	-1	-1	55.73	48,58
6	1	-1	1	-1	-1	94.47	96,93
7	-1	1	1	-1	-1	40.00	56,32
8	1	1	1	-1	-1	98.92	92,66
9	-1	-1	-1	1	-1	12.25	4,170
10	1	-1	-1	1	-1	4.65	13,39
11	-1	1	-1	1	-1	18.65	15,61
12	1	1	-1	1	-1	5.05	21,16
13	-1	-1	1	1	-1	14.89	43,01
14	1	-1	1	1	-1	97.46	82,85
15	-1	1	1	1	-1	87.51	69,27
16	1	1	1	1	-1	97.78	97,10
17	-1	-1	-1	-1	1	24.27	45,35
18	1	-1	-1	-1	1	64.47	50,07
19	-1	1	-1	-1	1	60.11	40,24
20	1	1	-1	-1	1	14.38	32,95
21	-1	-1	1	-1	1	88.72	80,19
22	1	-1	1	-1	1	99.51	107,19
23	-1	1	1	-1	1	83.81	81,55
24	1	1	1	-1	1	98.84	96,54
25	-1	-1	-1	1	1	13.75	22,85
26	1	-1	-1	1	1	26.00	19,05
27	-1	1	-1	1	1	27.50	36,25
28	1	1	-1	1	1	36.77	20,45
29	-1	-1	1	1	1	94.50	82,100
30	1	-1	1	1	1	96.18	100,58
31	-1	1	1	1	1	97.87	101,98
32	1	1	1	1	1	99.17	108,45
33	0	0	0	0	0	98.49	98,49
34	0	0	0	0	0	98.49	98,49
35	0	0	0	0	0	98.49	98,49

IV.5.3. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle

Une analyse de variance (ANOVA) a été appliquée pour établir l'effet significatif des principaux facteurs et de leurs interactions sur le taux de dégradation R%.

Tableau.IV.4. Coefficients de régression estimés pour l'élimination de MV10B par le procédé sono-Fenton.

Paramètres	Effets	Coef	SE Coef	P- Value
Constant		56,391	3,088	0,000
pH	16,275	8,138	3,088	0,017
C _{Fe+2}	4,569	2,284	3,088	0,469
C _{H2O2}	55,388	27,694	3,088	0,000
C _{MV10B}	-9,035	-4,517	3,088	0,161
t (min)	15,449	7,724	3,088	0,022
pH*C _{Fe+2}	-6,004	-3,002	3,088	0,344
pH* C _{H2O2}	11,137	5,569	3,088	0,088
pH* C _{MV10B}	-4,258	-2,129	3,088	0,499
pH*t (min)	-10,676	-5,338	3,088	0,101
C _{Fe+2} * C _{H2O2}	3,236	1,618	3,088	0,607
C _{Fe+2} * C _{MV10B}	9,259	4,629	3,088	0,151
C _{Fe+2} *t (min)	-3,188	-1,594	3,088	0,612
C _{H2O2} * C _{MV10B}	12,205	6,102	3,088	0,064
C _{H2O2} *t (min)	6,031	3,016	3,088	0,342
C _{MV10B} *t (min)	3,739	1,869	3,088	0,552
Ct Pt		42,099	10,547	0,001

L'importance des données est jugée par leur valeur P, avec des valeurs plus proches de zéro signifiant plus d'importance. La valeur P doit être inférieure ou égale à 0,05 pour étudier la signification statistique au niveau de confiance de 95%. Cette section visait à définir les conditions optimales pour une efficacité maximale d'élimination R%.

L'examen des étapes complètes du plan factoriel a été rapporté par de nombreux articles récents. La précision du modèle est confirmée par la comparaison des valeurs expérimentales en contradiction avec les réponses prédites du modèle dans le taux d'élimination R%.

Les résultats obtenus ont démontré une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et prédites. La réponse prévue du modèle a coïncidé avec les données expérimentales. Dans cette étude, l'influence de cinq facteurs indépendants sur la fonction de réponse a été étudiée par un plan factoriel complet pour déterminer les conditions optimales.

La relation mathématique entre cinq variables importantes et la réponse peut être estimée par une équation polynomiale quadratique (Éq.IV4):

$$R (\%) = 56,391 + 8,138pH + 2,284 C_{Fe+2} + 27,694 C_{H_2O_2} - 4,517 C_{MV10B} + 7,724 t - 3,002pH * C_{Fe+2} + 5,569pH C_{H_2O_2} - 2,129pH * C_{MV10B} - 5,338pH * t + 1,618 C_{Fe+2} * C_{H_2O_2} + 4,629 C_{Fe+2} * C_{MV10B} - 1,594 C_{Fe+2} * t + 6,102 C_{H_2O_2} * C_{MV10B} + 3,016 C_{H_2O_2} * t + 1,869 C_{MV10B} * t + 42,099 C t P t \text{ (Éq.IV4)}$$

Les paramètres statistiques des facteurs significatifs sélectionnés sont rassemblés dans le [tableau IV.4](#) et [IV.5](#) pour décrire la dégradation de le taux par rapport aux facteurs testés. D'après les résultats obtenus, nous avons observé que deux facteurs X_{pH} , $X_{[H_2O_2]}$, et X_t étaient hautement significatifs, et les autres facteurs n'étaient pas significatifs, avec une valeur p supérieure à 0,05, comme le montrent le graphique de Pareto ([Figure IV .5](#))

Tableau IV.5. Tests d'analyse de variance pour les modèles quadratiques éliminations du MV10B par le procédé sono-Fenton.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F
Model	5	29390,6	5878,1	19,27
pH	1	2119,0	2119,0	6,95
C_{Fe+2}	1	167,0	167,0	0,55
C_{H2O2}	1	24542,2	24542,2	80,44
C_{MV10B}	1	653,0	653,0	2,14
t (min)	1	1909,3	1909,3	6,26
2-Way Interactions	10	4783,0	478,3	1,57
pH*C_{Fe+2}	1	288,4	288,4	0,95
pH*C_{H2O2}	1	992,4	992,4	3,25
pH* C_{MV10B}	1	145,0	145,0	0,48
pH*t (min)	1	911,9	911,9	2,99
C_{Fe+2}* C_{H2O2}	1	83,8	83,8	0,27
C_{Fe+2}* C_{MV10B}	1	685,8	685,8	2,25
C_{Fe+2}*t (min)	1	81,3	81,3	0,27
C_{H2O2}* C_{MV10B}	1	1191,7	1191,7	3,91
C_{H2O2}*t (min)	1	291,0	291,0	0,95
C_{MV10B}*t (min)	1	111,8	111,8	0,37
Curvature	1	4861,2	4861,2	15,93
Error	18	5491,7	305,1	
Lack-of-Fit	16	5491,7	343,2	
Pure Error	2	0,0	0,0	
Total	34	44526,4		
Model summary	S	R-sq	R-sq(adj)	
	17,4670	87,67%	76,70%	

Ces résultats ont montré une bonne conformité entre les valeurs prédites et expérimentales pour une efficacité de dégradation R% [4]. Comme on peut l'observer dans le [Tableau IV.4](#) ci-dessous, les principaux facteurs de réaction étaient la concentration des ions

Fe⁺² avec un effet atteignant (2,284) < l'effet de la concentration en H₂O₂ (27,694) > effet pH moyen (8,138) > effet du temps de sonication (7,724) > concentration initial de MV10B (-4,517), l'effet des autres facteurs. La Figure IV .6 montre la variation du taux de dégradation obtenue (R_{Exp}) par rapport à le taux prédite (R_{Pred}).

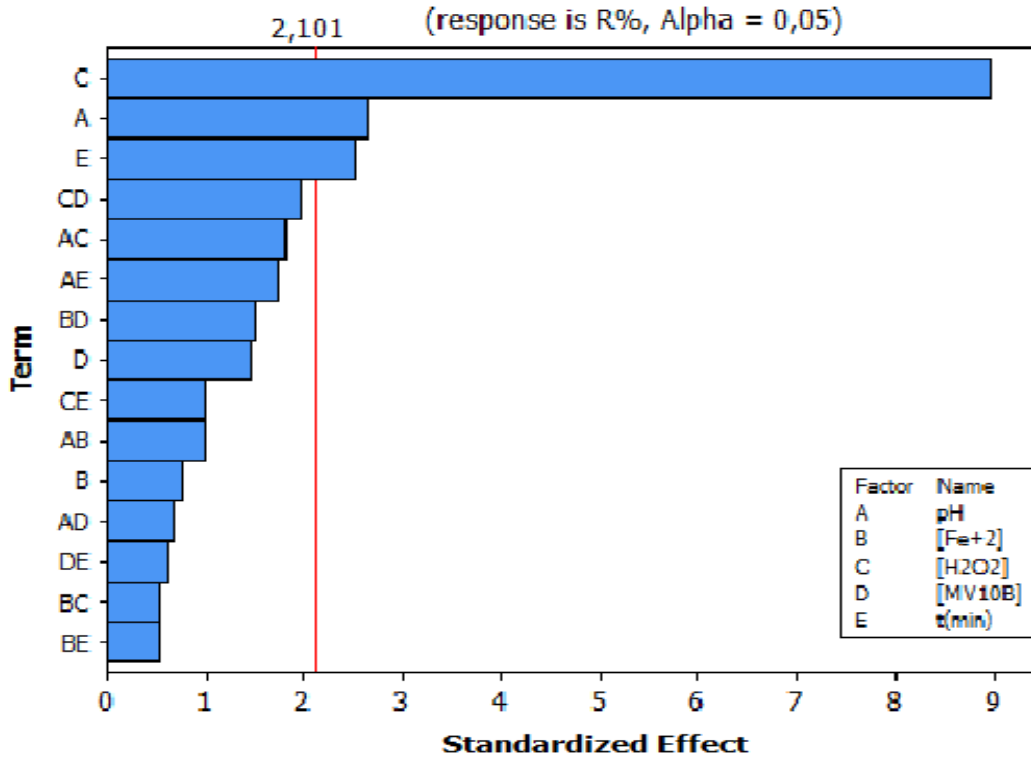
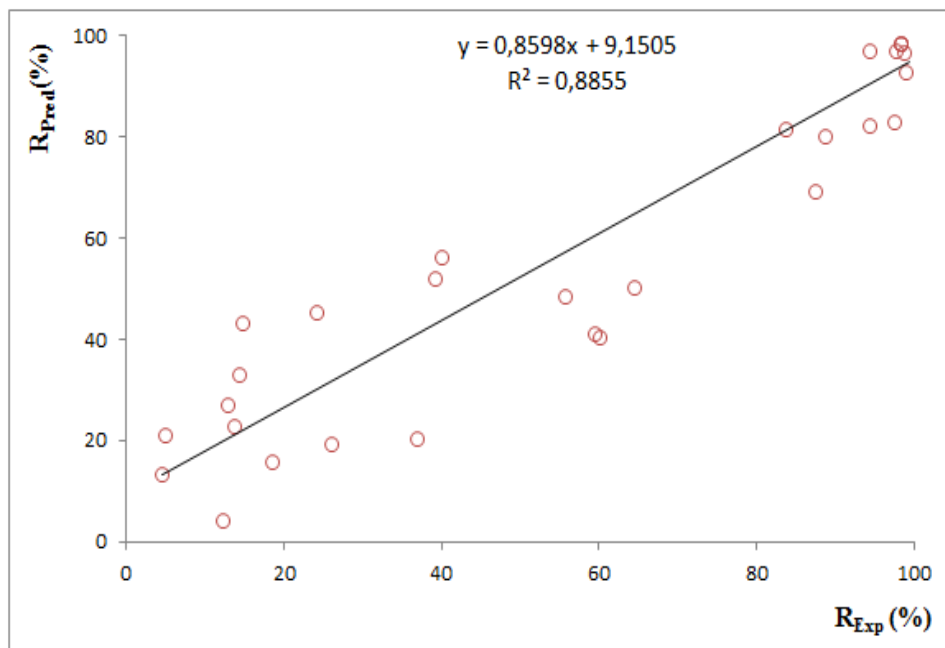


Figure IV .5. Courbe de Pareto des effets de différent facteurs et leurs interactions.



Figures IV.6. Courbe de corrélation du taux de dégradation prédit (R_{Pred}) en fonction du taux expérimentale (R_{Exp})

On constate qu'il existe une corrélation appréciable entre eux, avec un coefficient de détermination atteignant 0,886, indiquant que 88% des résultats obtenus peuvent être expliqués par ce modèle. De plus, le rapport F est significatif; chaque modèle adopté dans cette étude (conception intégrale) est acceptable et validé [4].

IV.5.4. Validité du modèle

L'ajustement de tout modèle obtenu a toujours été réalisé par la détermination et la vérification des valeurs de coefficient de détermination (R^2). Lorsque la valeur du coefficient de détermination (R^2) atteint 100%, meilleure est la réponse du modèle obtenu.

Le tableau IV.5 rassemble une liste des paramètres estimés pour le modèle obtenu, tels que les coefficients, et l'analyse de la variance pour tester la signification du coefficient de régression. D'après les résultats obtenus, on peut voir que plus de 95% des données peuvent être bien prédites par le modèle avec un R^2 atteignant 87,67% et R^2_{adj} de 76,70%, indiquant que les facteurs qui ont été mesurés dans le modèle recommandé sont suffisamment remarquables faire des prédictions satisfaisantes.

L'ajout de facteurs supplémentaires améliore les prédictions du modèle sélectionné. De plus, la bonne valeur F du rapport (19,27) confirme l'importance du modèle anticipé [4].

IV.5.5. Principaux effets individuels

Les effets individuels de chaque facteur sur le mécanisme de dégradation de méthyle violet 10B en solution aqueuse sont rassemblés sur la Figure. IV.7.

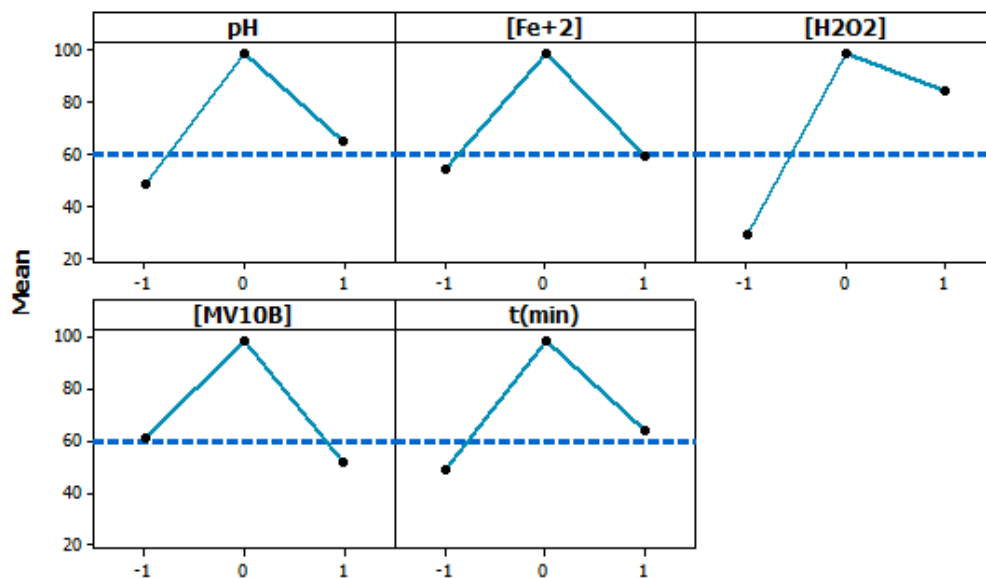


Figure.IV .7 : Diagrammes des principaux effets des réponses.

On peut voir que la concentration de catalyseur ($X_{H_2O_2}$) a un effet positif très significatif sur le taux de dégradation. Il a noté que la concentration de peroxyde d'hydrogène ($X_{[H_2O_2]}$) présente un bon effet positif significatif sur la dégradation du MV10B, avec un taux de dégradation (R%) augmentant avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 , ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité des radicaux libres dans le milieu réactionnel, facilitant le processus d'oxydation. De plus, on peut voir que le pH du milieu (X_{pH}) a un effet positif moyen sur le processus de dégradation, et il est considéré comme un facteur essentiel dans les systèmes sono-Fenton, donc en raison de ses effets directs sur la production de radicaux OH° [5].

De plus, le taux du procédé augmente en raison de la production de radicaux OH élevés à un pH d'environ 3. De plus, le temps de sonication a un effet positif moyen sur le processus de dégradation. Ce phénomène a été fréquemment rapporté dans le processus de sono-dégradation, dans lequel l'augmentation du temps de sonication augmente l'intensité d'agitation, ce qui peut participer à la génération de bulles cavitationnelles sous forme de microréacteurs, renforcée par un rendement en radicaux libres [6–7]. Cependant, la concentration initiale MV10B ($X_{[MV10B]}$) présente un effet négatif sur le taux de la dégradation. On peut dire que des rendements de dégradation élevés ont été obtenus dans les rondes de 96,5%; ce résultat signifie que le taux de la dégradation augmente avec les changements d'acteurs du niveau inférieur à un niveau supérieur.

Des études dans la littérature confirment que l'augmentation de la concentration de catalyseur et de peroxyde d'hydrogène conduit toujours à une augmentation de la vitesse de réaction de dégradation. Cependant, la concentration de méthyle violet de 10B a un effet négatif sur le processus de dégradation. Ce phénomène peut être expliqué par un facteur de comportement limitant car il peut devenir un absorbeur des radicaux libres, qui provoque une diminution de la vitesse de dégradation en inhibant la réaction du colorant avec les réactifs de Fenton.

IV.5.6. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés

La [Figure IV.8](#) montre que les effets d'interaction entre les niveaux inférieur et supérieur de tous les paramètres étudiés.

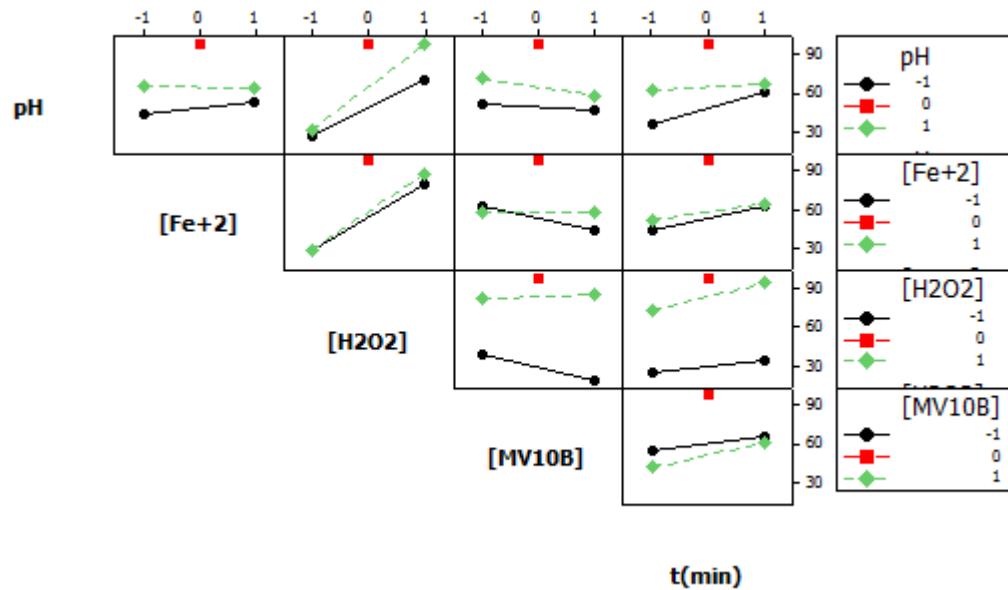


Figure. IV .8. Effets des interactions entre les facteurs étudiés sur le taux de dégradation du Méthyl violet10B.

Les interactions entre $X_{Fe^{+2}}X_{[H_2O_2]}$ et $X_{MV10B}X_{[H_2O_2]}$ sont les plus importantes car les limites des effets ne sont pas parallèles avec des effets de l'ordre de -19,28 et 18,66 respectivement. En outre, les interactions $X_{pH}X_{Fe^{+2}}$ et $X_{pH}X_{[H_2O_2]}$ présentent un léger effet de l'ordre 10,92 et 6,82 respectivement. Cette observation a été confirmée par le diagramme de Pareto (IV .5). Cependant, les autres interactions présentaient des effets insignifiants comme le montrent des limites pratiquement parallèles (Figure IV.8) avec des valeurs p supérieures à 0,05. La Figure IV .9 présente les différentes courbes de surface tridimensionnelles du taux de dégradation en fonction de (X_{Fe}/X_{pH}) , $(X_{Fe}/X_{[H_2O_2]})$, $(X_{[H_2O_2]}/X_{pH})$ et (X_{MV10B}/X_{pH}) dans la dégradation de MV10B par sono-Fenton. À partir de la Figure IV.9, on observe que le taux de dégradation augmente avec les augmentations de la concentration de peroxyde d'hydrogène, de la quantité des ions Fe^{+2} et du pH, par contre, une diminution du taux de dégradation est observée lors de l'augmentation de la concentration initiale du MV10B. Les taux maximaux de dégradation ont été observés autour du point central, ce phénomène peut s'expliquer par l'effet synergique entre ces facteurs [8].

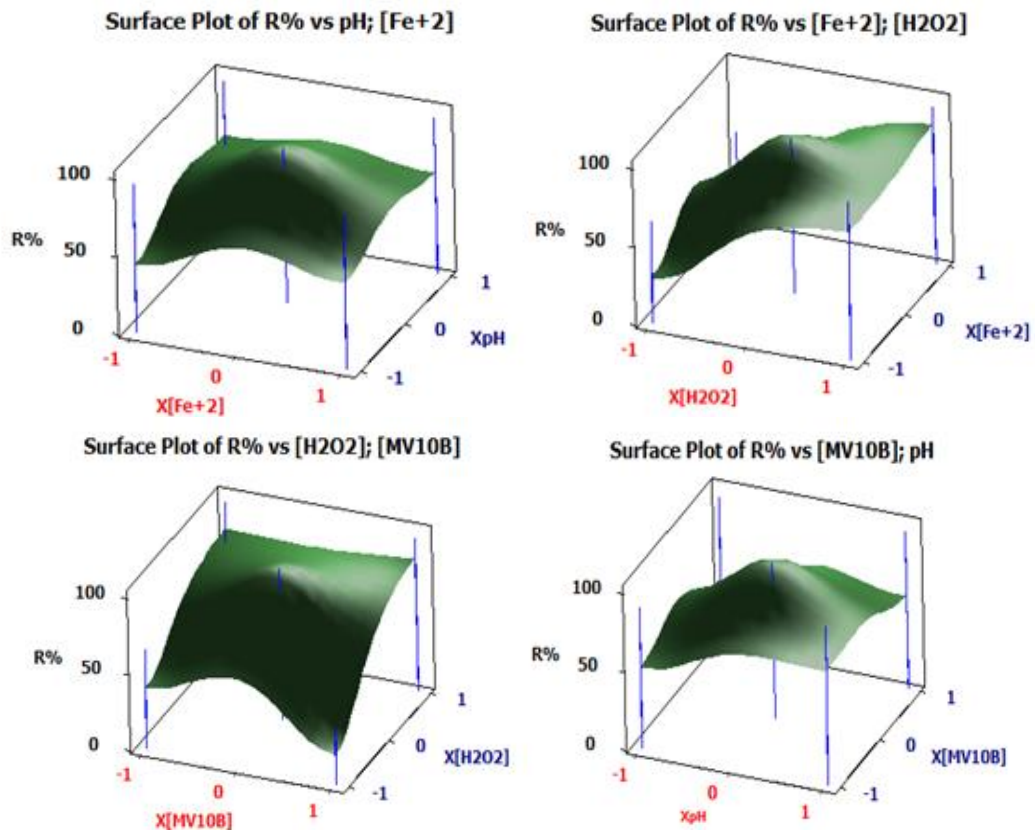


Figure. IV .9 : Courbes des surfaces tridimensionnel de la variation du taux de dégradation en fonction de (X_{Fe}/X_{pH}) , $(X_{Fe}/X_{[H2O2]})$, (X_{MV10B}/X_{pH}) et $(X_{[H2O2]}/X_{pH})$

IV.5.7. Détermination des conditions optimales

Dans notre étude, l'objectif principal de l'optimisation est de déterminer les conditions optimales de dégradation Sono- Fenton du MV10B en milieu aqueux. La demande-cible a été considérée comme le taux d'élimination R (%) dans ses valeurs maximales pour obtenir un bon rendement de dégradation (Figure.III.16).

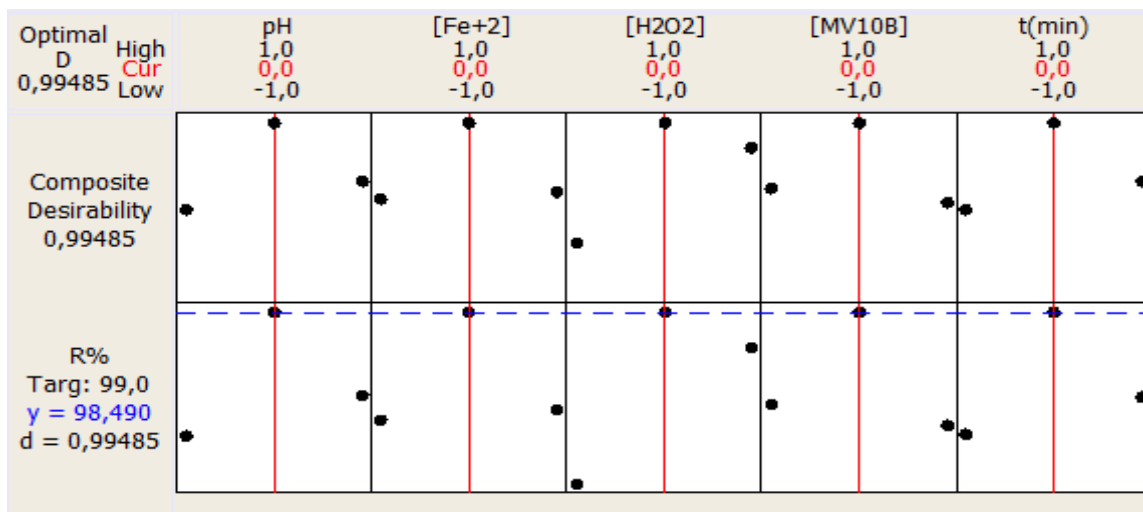


Figure IV .9. Optimisation de la réponse de la dégradation sono- Fenton de MV10B

Le meilleur taux de dégradation du MV10B est obtenu dans des conditions optimales est présenté dans le [Tableau IV.6](#). Des tests expérimentaux supplémentaires ont été réalisés dans les conditions optimales et ont été confirmés. Les résultats obtenus ont indiqué que le taux de dégradation la plus élevée R_{Exp} (98,49 %) est atteinte lorsque les valeurs de chaque facteur étaient classées comme des valeurs optimales, ce qui était en bonne conformité avec le taux d'élimination prédite R_{pred} (96,49%). On voit que la quantité de MV10B a été réduite de 20 à 0,36 mg L⁻¹ avec un taux de dégradation de l'ordre de 96.49%. Le meilleur taux de dégradation est obtenu dans des conditions optimales est présentée dans le [Tableau IV.6](#).

Tableau IV.6. Conditions optimales de la dégradation par le procédé sono-Fenton.

Facteur	Symbole	Niveau	Valeur optimal
pH	X_{pH}	0	3
C_{Fe+2}	$X_{[Fe+2]}$	0	$2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
C_{MV10B}	$X_{[MV10B]}$	0	20 mg L ⁻¹
C_{H2O2}	$X_{[H2O2]}$	0	0,05 mol L ⁻¹
Taux de la dégradation expérimental	R_{Exp}	/	98,49%
Taux de la dégradation prédit	R_{pred}	/	98.49%

IV.6. Conclusion

Dans cette étude, la dégradation du méthyle violet10B a été réalisée en utilisant le procédé de sono-Fenton comme une technique d'oxydation. Dans cette étude, nous avons testé les principaux paramètres influençant le processus de sono-Fenton sont le pH moyen, le temps de sonication, la concertation des ions Fe⁺², la concentration initiale du colorant et la quantité de peroxyde d'hydrogène.

Les résultats obtenus montrent que les facteurs $X_{[H2O2]}$, X_{pH} , X_t , étaient très significatifs. Par contre, les autres facteurs n'est pas significatifs avec une valeur p supérieure à 0,05.

L'analyse de régression indique une bonne corrélation entre le taux de dégradation observée ($R_{Exp\%}$) et prédit ($R_{pred\%}$), qui a confirmé la validité de ce modèle, avec des valeurs R^2 élevées et significatives atteignant 88,55% et des valeurs R^2_{adj} de 76,70%.

References

- [1] Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Factorial Experimental Design for the Optimization of Catalytic Degradation of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Fenton Process. *Water Resour. Ind.*, 2016, (15), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002>.
- [2] García-Espinoza, J. D.; Robles, I.; Gil, V.; Becerril-Bravo, E.; Barrios, J. A.; Godínez, L. A. Electrochemical Degradation of Triclosan in Aqueous Solution. A Study of the Performance of an Electro-Fenton Reactor. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, 7 (4), 103228. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103228>.
- [3] Sennaoui, A.; Alahiane, S.; Sakr, F.; Tamimi, M.; AitAddi, E. H.; Hamdani, M.; Assabbane, A. Comparative Degradation of Benzoic Acid and Its Hydroxylated Derivatives by Electro-Fenton Technology Using BDD/Carbon-Felt Cells. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, 7 (2), 103033. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103033>.
- [4] Shokri, A. Application of Sono-Photo-Fenton Process for Degradation of Phenol Derivatives in Petrochemical Wastewater Using Full Factorial Design of Experiment. *Int. J. Ind. Chem.*, 2018, 9 (4), 295–303. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0159-y>.
- [5] Ramachandran, G.; Kumarasamy, T. Degradation of Textile Dyeing Wastewater by a Modified Solar Photo-Fenton Process Using Steel. 2013, 41 (3), 267–274. <https://doi.org/10.1002/clen.201100462>.
- [6] Xing, X.; Zhang, Z.; Hu, X.; Wu, R.; Xu, C. Antidiabetic Effects of Artemisia Sphaerocephala Krasch Gum, a Novel Food Additive in China, on Streptozotocin-Induced Type 2 Diabetic Rats. 2009, 125, 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2009.07.021>.
- [7] Saghi, M.; Mahanpoor, K. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Aqueous Solutions by Nanospherical α -Fe₂O₃ Supported on 12-Tungstosilicic Acid as Catalyst: Using Full Factorial Experimental Design. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2017, pp 297–313. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0108-6>.
- [8] Gharaee, A.; Khosravi-Nikou, M. R.; Anvaripour, B. Hydrocarbon Contaminated Soil Remediation: A Comparison between Fenton, Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Processes. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, 79, 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.033>.

Chapitre V :

Dégradation du MV10B par
photo-Fenton en milieu
homogène

V.1. Introduction

La deuxième partie de notre travail est réservée à l'étude d'élimination du méthyl violet 10B du milieu aqueux en utilisant la photo-fenton comme technique de dégradation en mode homogène; et pour obtenir des bons résultats, les essais d'oxydation ont été réalisés sous l'influence des principaux paramètres physico-chimiques à savoir, le pH du milieu, concentration des ions Fe^{+2} , la concentration initiale du méthyl violet 10B, et la concentration du H_2O_2 . Ce chapitre englobe l'étude expérimentale qui a été réalisée lors de ce chapitre, y compris la description des protocoles relatifs à la préparation et l'analyse des solutions, le protocole de dégradation, l'optimisation des paramètres gouvernant le processus de dégradation, ainsi que l'interprétation des résultats obtenues.

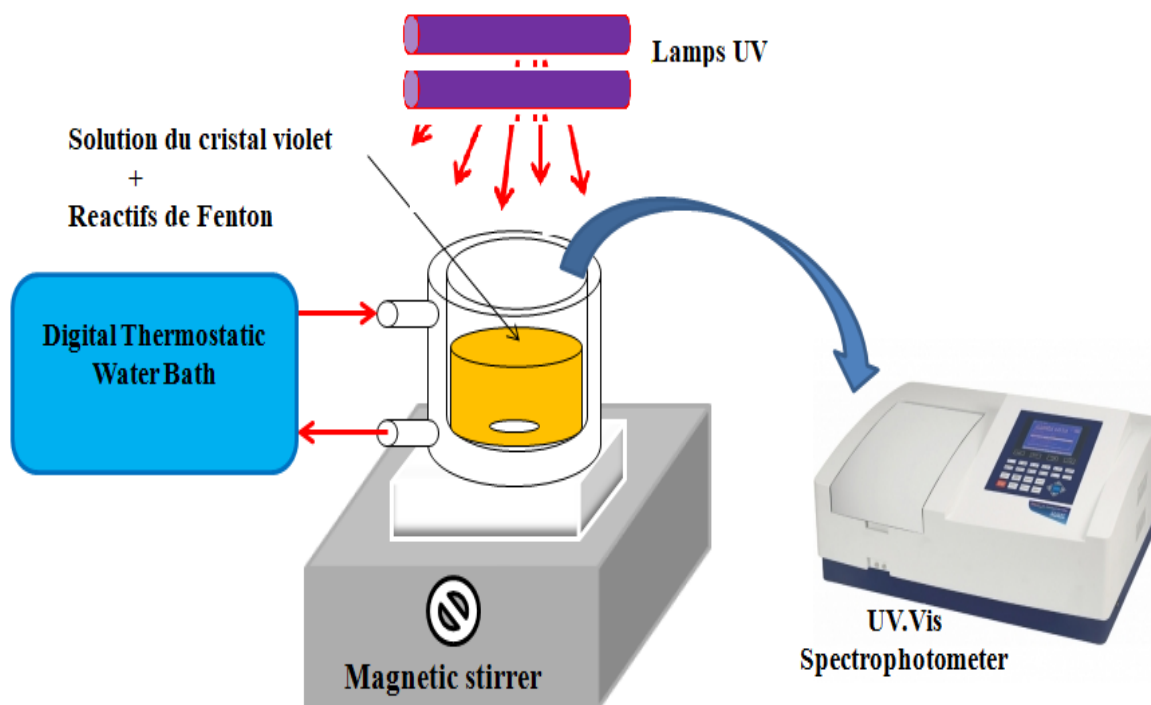
V.2. Protocole de dégradation du MV10B par le procédé de photo fenton

Les expériences de dégradation du Méthyl violet 10B ont été réalisées à température ambiante en utilisant un photo-réacteur assisté par des lampes UV placées horizontalement comme indiqué sur la [Figure.V.1](#).

La dégradation a été réalisée suite à un protocole bien défini, 180 ml de solutions de MV10B à une concentration bien définie ont été placés dans un flacon cylindrique en pyrex à double paroi de 250 ml sous agitation magnétique.

Le pH du milieu a été contrôlé en utilisant des solutions d'acide nitrique ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) et d'hydroxyde de sodium ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) avant l'addition des réactifs de Fenton. Après cela, une quantité définie de H_2O_2 a été ajoutée à la solution de colorant; au même moment, la quantité souhaitée d'une solution de sulfate ferreux a été ajoutée sous agitation et irradiation UV à 254 nm pendant 30 min de temps.

Le même protocole opératoire a été utilisé lors de l'étude de l'influence des paramètres physicochimiques (pH de la solution, la dose de l'eau oxygénée, la concentration des ions Fe^{+2} , et concentration initiale du colorant) sur la dégradation du méthyl violet 10B. Après chaque expérience, la concentration résiduelle du colorant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à une longueur d'onde de 593 nm.



Figures V.1. Description schématique du réacteur utilisé lors de la dégradation du Méthyl violet10B par la technique photo Fenton.

V.2.1. Choix du modèle d'optimisation

Une méthode statistique a été choisie pour l'optimisation du processus de dégradation du Méthyl violet10B par la technique de photo-Fenton; les paramètres physico-chimiques affectant le processus de dégradation sont multipliés par le nombre des facteurs associés.

Un plan factoriel complet à deux niveaux avec quatre variables a été sélectionné dans une première approche (2^5), et chaque variable suppose deux valeurs ou niveaux [1-7].

Les variables testés dans cette étude sont le pH de la solution, la dose Fe^{+2} , la dose de H_2O_2 , et la concentration initiale du méthyl violet10B. Le [tableau V.1](#) montre les facteurs d'entrée et leurs niveaux dans l'expérience. Pour étudier les différentes interactions entre les facteurs physico-chimiques qui affectent la réaction, nous avons utilisé la méthode de plans factoriels complets avec quatre facteurs indépendants à différents niveaux, y compris le pH de la solution (X_{pH}), la dose Fe^{+2} ($X_{\text{Fe}^{+2}}$), la concentration initiale du méthyl violet10B (X_{CV}) et la dose de peroxyde d'hydrogène ($X_{\text{H}_2\text{O}_2}$).

Toutes les expériences ont été réalisées à température constante, avec trois répétitions au point central.

Tableau V.1: Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude de la dégradation du Méthyl violet10B par la technique photo-Fenton.

Facteurs	Unités	Symboles	Niveaux bas (-1)	Point central(0)	Niveaux haut(+1)
pH	/	X _{pH}	2,00	3,00	4,00
C _{Fe+2} .10 ⁻³	mol L ⁻¹	X _{Fe⁺²}	0,10	2,55	5,00
C _{M10BV}	mg L ⁻¹	X _{CV}	5,00	20,00	50,00
C _{H2O2} .10 ⁻²	mol L ⁻¹	X _{H2O2}	0,01	5,00	10,00

Dans cette étude, le taux de dégradation R_% a été choisi comme réponse (Y) pour obtenir les conditions optimales de dégradation du Méthyl violet10B.

L'analyse des données obtenues a été réalisée par un logiciel de statistique *Minitab 16* qui permet de déduire les principaux effets et les interactions entre les différents facteurs étudiés. Dans cette étude, le nombre total d'expériences réalisées est donné par cette équation :

$$N^{br}_{exp} = 2^{\varepsilon} + P \quad (\text{EqV.1})$$

Où ε : Le nombre de facteurs testés.

P : Le nombre de points centraux appliqués pour tester les termes quadratiques entre les niveaux bas et haut.

Les points centraux sont utilisés pour estimer la clarté et la courbure du modèle appliqué. Ainsi, 19 expériences ont été réalisées dans cette étude, y compris une combinaison des niveaux de facteurs étudiés comme indiqué dans le [Tableau V.2](#). [1, 2]

Les résultats du plan factoriel indiqués en termes de modèle de régression et la réponse théorique ([Tableau V.2](#).) peuvent être mis en pratique par l'équation suivante:

$$Y (\%) = a_0 + a_1X_{pH} + a_2X_{Fe} + a_3X_{MV10B} + a_4X_{H2O2} + a_{12}X_{pH}X_{Fe} + a_{13}X_{pH}X_{MV10B} + a_{14}X_{pH}X_{H2O2} + a_{23}X_{Fe}X_{MV10B} + a_{24}X_{Fe}X_{H2O2} + a_{34}X_{MV10B}X_{H2O2} + \xi \quad (\text{Eq.V.2})$$

Où ξ est le terme résiduel

a_0 est la valeur moyenne du résultat

a_1, a_2, a_3 et a_4 sont les coefficients linéaires

$a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}$, et a_{34} symbolisent les coefficients d'interaction.

Les symboles X_{pH}, X_{Fe}, X_{MV10B} et X_{H2O2} correspondent aux facteurs étudiés [1-7].

V.2.2. Modélisation et optimisation de la dégradation du MV10B

L'optimisation de la dégradation de MV10B par le plan factoriel complet a été réalisée sous forme de matrice de 19 expériences, englobe les différents niveaux des facteurs étudiés ainsi que du taux de dégradation obtenue et prédite comme indiqué dans le [Tableau V.2.](#)

. Les résultats obtenus montrent clairement que le taux de dégradation ($R_{\%}$) était comprise entre 20,43% et 98,21%; cette grande zone d'expérimentation peut être considérée comme un avantage pour notre étude car elle pourrait renfermer les conditions optimales requises. L'utilisation de ces résultats nous permet d'estimer les principaux effets individuels et les effets d'interaction entre les différents facteurs testés.

Tableau.V.2. Matrices du plan factoriel complet et les valeurs du taux de dégradation expérimental et prédites.

Essai	Facteurs				Taux de la dégradation	
	X_{pH}	$X_{[Fe^{2+}]}$	$X_{[MV10B]}$	$X_{[H_2O_2]}$	$R_{Exp}(\%)$	$R_{Pre}(\%)$
1	-1	-1	-1	-1	50,00	48,17
2	-1	-1	1	-1	55,53	55,84
3	-1	-1	-1	1	64,61	62,29
4	-1	-1	1	1	88,00	91,82
5	-1	1	-1	-1	25,57	27,39
6	-1	1	1	-1	20,43	20,11
7	-1	1	-1	1	46,64	48,96
8	-1	1	1	1	67,37	63,54
9	1	-1	-1	-1	61,54	64,49
10	1	-1	1	-1	87,29	85,84
11	1	-1	-1	1	38,85	40,03
12	1	-1	1	1	85,94	83,24
13	1	1	-1	-1	84,00	81,04
14	1	1	1	-1	86,00	87,44
15	1	1	-1	1	65,23	64,03
16	1	1	1	1	89,59	92,29
17	0	0	0	0	96,20	96,50
18	0	0	0	0	95,11	96,50
19	0	0	0	0	98,21	96,50

V.2.3. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle

L'analyse de variance (ANOVA) a été appliquée pour établir l'effet significatif des principaux facteurs et de leurs interactions sur le taux d'élimination du MV10B ($R\%$). L'importance des données obtenus est jugée par la valeur du P, avec des valeurs de P plus proches de zéro la signification de l'effet de paramètre plus d'importance et vis ver ça. La valeur P doit être inférieure ou égale à 0,05 pour étudier la signification statistique pour un niveau de confiance de 95%. Cette section visait à définir les conditions optimales pour un taux maximal d'élimination $R\%$. L'analyse des étapes du plan factoriel complète a été rapportée par de nombreux articles récents. La précision du modèle est confirmée par la comparaison des valeurs expérimentales avec les réponses prédites du modèle dans l'efficacité d'élimination $R\%$. Les résultats obtenus ont démontré une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et prédites. Il a été observé que la réponse prédite du modèle synchronise parfaitement avec les données expérimentales.

Tableau V.3.: Coefficients estimés de la régression de la dégradation du Méthyl violet10B par la technique photo-Fenton.

Paramètres	Effets	Coef	SE Coef	P-Value
Constant		63,537	0,901	0,000
X_{pH}	17,964	8,982	0,901	0,000
$X_{[Fe+2]}$	9,484	4,742	0,901	0,001
$X_{[MV10B]}$	-5,866	-2,933	0,901	0,014
$X_{[H2O2]}$	22,536	11,268	0,901	0,000
$X_{pH} * X_{[Fe+2]}$	10,929	5,464	0,901	0,001
$X_{pH} * X_{[MV10B]}$	-7,476	-3,738	0,901	0,004
$X_{pH} * X_{[H2O2]}$	6,836	3,418	0,901	0,007
$X_{[Fe+2]} * X_{[MV10B]}$	3,724	1,862	0,901	0,078
$X_{[Fe+2]} * X_{[H2O2]}$	-19,289	-9,644	0,901	0,000
$X_{[MV10B]} * X_{[H2O2]}$	18,666	9,333	0,901	0,000
Ct Pt		32,97	2,27	0,000

Dans cette étude, l'influence de quatre facteurs indépendants sur le taux d'élimination, ont été étudiée par le plan factoriel complet, afin de déterminer les conditions optimales. La relation mathématique entre les quatre variables importantes et la réponse peut être estimée par une équation polynomiale quadratique (Éq.V.3):

$$R\% = 63,537 + 8,982 X_{pH} + 4,742 X_{[CV]} - 2,933 X_{[Fe+2]} + 11,268 X_{[H_2O_2]} + 5,464 X_{pH} * X_{[MV10B]} - 3,738 X_{pH} * X_{[Fe+2]} + 3,418 X_{pH} * X_{[H_2O_2]} + 1,862 X_{[MV10B]} * X_{[Fe+2]} - 9,644 X_{[CV]} * X_{[H_2O_2]} + 9,333 X_{[Fe+2]} * X_{[H_2O_2]} + 32,97 Ct Pt \quad (\text{Éq.V.3})$$

Les paramètres statistiques des termes de modèle significatifs sélectionnés sont rassemblés dans le tableau V.3 pour décrire le taux de la dégradation par rapport aux facteurs testés. D'après les résultats obtenus, nous avons observé que quatre termes $X_{[H_2O_2]}$, X_{pH} , X_{Fe+2} , $X_{[H_2O_2]}$, et $X_{[MV10B]}X_{[H_2O_2]}$, étaient très significatifs, et les termes X_{Fe+2} , $X_{[MV10B]}$, X_{pH} , X_{Fe+2} et $X_{pH}X_{[CV]}$ présentaient une signification positive, par contre, le terme $X_{Fe+2} X_{[MV10B]}$ ne est pas significatifs avec une valeur p supérieure à 0,05 comme le montrent le graphique de Pareto (Figure V.2.) et le Tableau V.3.

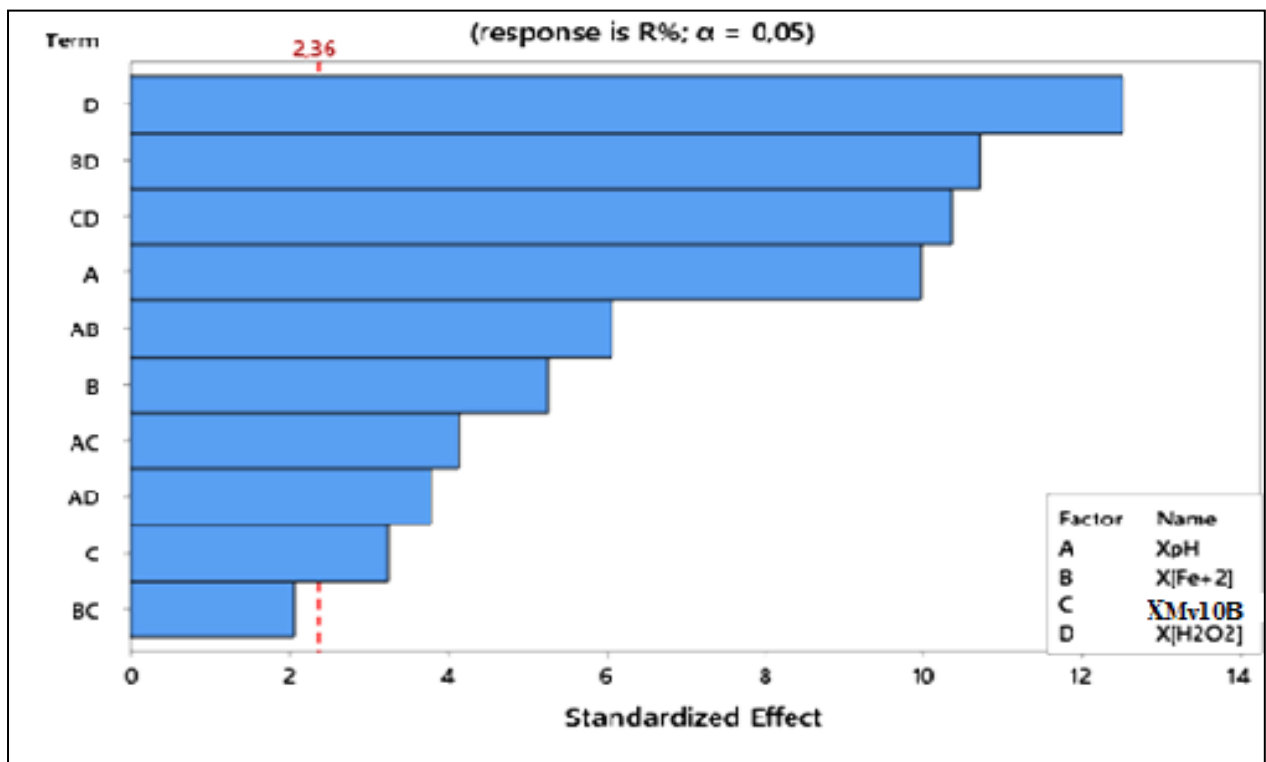


Figure V.2. Courbe de Pareto des effets de différent facteurs et leur interaction sur le taux de la dégradation du Méthyl violet10B.

Ces résultats ont montré une bonne conformité entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales du taux de dégradation. Comme on peut l'observer dans le Tableau V.3 ci-dessous, les principaux facteurs de réaction étaient à l'effet de la concentration de H_2O_2 (22,536) > l'effet du pH (17,964) > la dose des ions Fe^{+2} avec un effet atteint à (9,484) > Concentration initiale MV10B (-5,866).

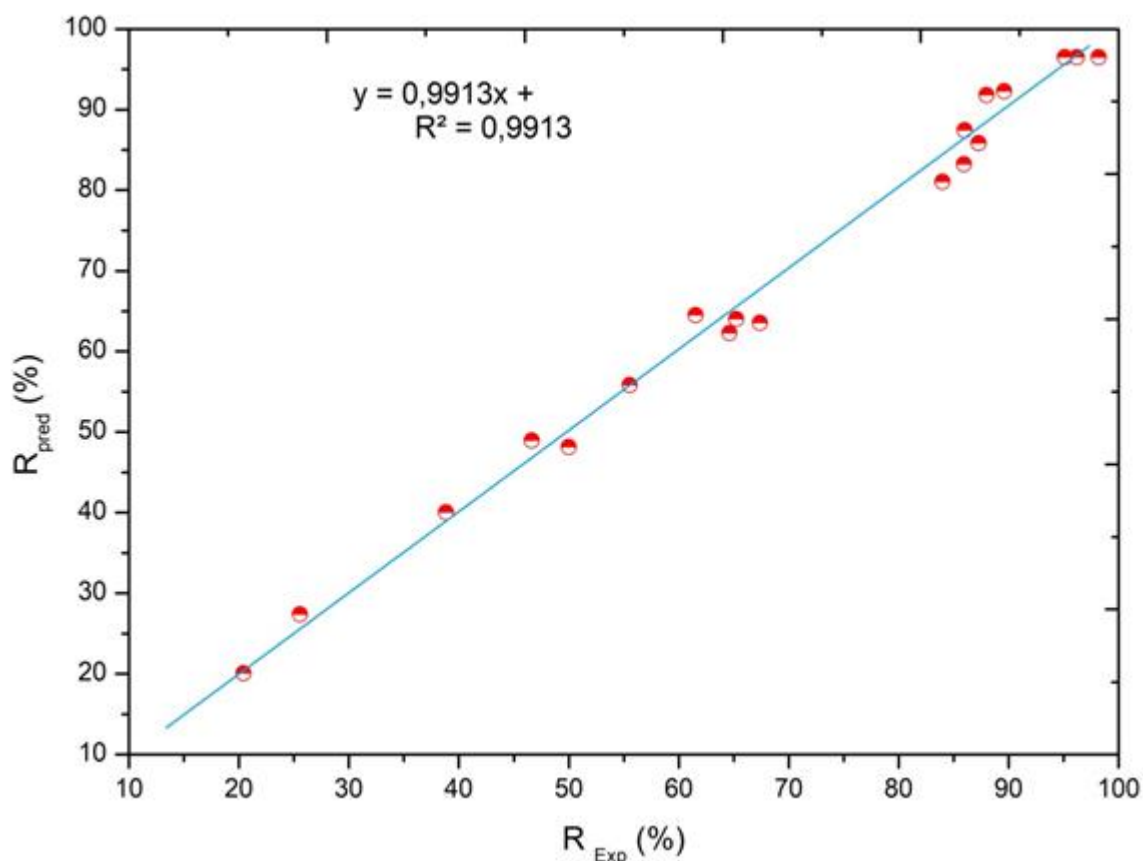


Figure V.3. : Evolution du taux de dégradation du Méthyl violet10B prédite (R_{Pred}) taux expérimental (R_{Exp}) en fonction du.

La [figure V.3](#) montre la courbe de la variation du taux de dégradation obtenue (R_{Exp}) par rapport au taux prédite (R_{Pred}) [8]. A partir de cette courbe on observe qu'il y a une bonne corrélation entre eux avec un coefficient de la détermination de l'ordre de 0,991 indique que 99,1 % des résultats obtenus peuvent être expliqués par ce modèle. De plus, le rapport F est significatif; chaque modèle adopté dans cette étude est acceptable et validé.

V.2.4. Validité du modèle

L'ajustement de tout modèle réalisé toujours par la détermination et la vérification des valeurs de coefficient de détermination (R^2). Le [tableau V.4](#) rassemble une liste des paramètres estimés pour le modèle obtenu tels que les coefficients, et l'analyse de variance pour tester la signification du coefficient de régression [8].

Tableau V.4.: Tests du ANOVA du model quadratique de la dégradation du MV10B par la technique photo–Fenton.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	11	10391,5	944,68	72,76	0,000
Linear	4	3819,7	954,93	73,55	0,000
X_{pH}	1	1290,8	1290,79	99,42	0,000
X_[Fe+2]	1	359,8	359,77	27,71	0,001
X_[MV10B]	1	137,7	137,65	10,60	0,014
X_[H2O2]	1	2031,5	2031,53	156,47	0,000
2-Way Interactions	6	3825,7	637,61	49,11	0,000
X_{pH}* X_[Fe+2]	1	477,8	477,75	36,80	0,001
X_{pH}* X_[MV10B]	1	223,6	223,58	17,22	0,004
X_{pH}*X_[H2O2]	1	186,9	186,94	14,40	0,007
X_[Fe+2]*X_[MV10B]	1	55,5	55,47	4,27	0,078
X_[Fe+2]*X_[H2O2]	1	1488,2	1488,22	114,62	0,000
X_[MV10B]*X_[H2O2]	1	1393,7	1393,72	107,35	0,000
Curvature	1	2746,1	2746,12	211,51	0,000
Error	7	90,9	12,98		
Total	18	10482,4			
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)		
3,60326	99,13%	97,77%	91,50%		

D'après les résultats obtenus, on peut voir que plus de 95% des données peuvent être bien prédites par le modèle avec un R^2 atteint à 99,13% et un R_{2adj} de 97,77%, indiquant que les termes qui ont été mesurés dans le modèle recommandé sont assez remarquables pour faire des prédictions satisfaisantes. Tandis que l'ajout de termes supplémentaires améliore les prédictions du modèle sélectionné. De plus, la bonne valeur F du rapport (72,76) confirme l'importance du modèle [8].

V.2.5. Principaux effets individuels

Les effets individuels des facteurs étudiés (pH de la solution, la dose de l'eau oxygène, la concentration des ions Fe^{+2} , et concentration initial du Méthyl violet10B) sur le mécanisme de dégradation du méthyl violet10B en solution aqueuse sont rassemblés sur la Figure V.4.

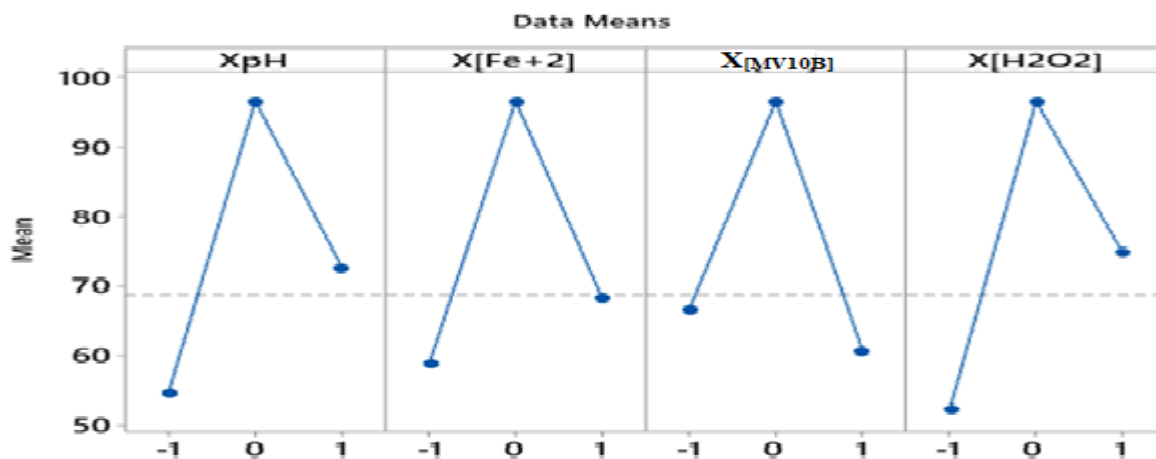


Figure V.4.: Effets individuels des différents facteurs sur le taux de dégradation du Méthyl violet10B.

a. Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

La détermination de la concentration optimale de peroxyde d'hydrogène responsable de la transformation des colorants par la réaction Fenton est importante de point de vue pratique (due au prix élevé de réactif), Les résultats obtenus montrent que la dose de peroxyde d'hydrogène ($X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$) a un effet positif très significatif sur le processus de dégradation, et un taux dégradation du méthyl violet10B ($R\%$) augmentant avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 , qui peut être expliquée par les augmentations des radicaux libres générés par le H_2O_2 dans le milieu réactionnel, facilite le processus d'oxydation du colorant. Cette dépendance de H_2O_2 à la décoloration est due à la forte concentration des radicaux hydroxyles suite à la décomposition des molécules de peroxyde d'hydrogène. Ce qui favorise la transformation des molécules des colorants.

b. Effet de pH du milieu

Le pH du milieu réactionnel dans le procédé Fenton est un paramètre important pour l'efficacité du procédé. Il affecte directement le mécanisme d'oxydation de la molécule organique. Cet effet se traduit par la régénération des radicaux hydroxyles et par le contrôle des ions ferreux, ce qui influe fortement le taux de l'oxydation.

La variation du R% du méthyl violet10B en fonction du pH est illustrée sur [Figure V.4](#). Selon cette figure, il est clair que le maximum de décoloration s'effectue à un pH acide égal à 3 et 98.2 %. La quantité des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) produite selon la réaction [Eq.V.4](#) est importante au pH optimal à cause de la forte régénération des molécules de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, l'équilibre de solubilité est contrôlé par les ions ferreux et l'hydroxyde ferrique.



Lorsque le pH augmente ($\text{pH} > 3$), le taux de dégradation R% diminue pour atteindre 73 %. Cela est due au commencement de la précipitation des cations ferreux par les ions hydroxyle en formant le complexe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et l'équilibre est contrôlé seulement par l'hydroxyde ferrique, ce dernier réduit le taux de décomposition peroxyde d'hydrogène.

c. Effet de la concentration initiale du MV10B

La concentration initiale du méthyle violet 10B a un effet négatif significatif sur le processus de dégradation, ce phénomène peut s'expliquer par un facteur de comportement limitant car il peut devenir un absorbant pour les radicaux hydroxyles, qui peut provoquer une diminution de la vitesse de dégradation en inhibant la réaction du colorant avec les réactifs de Fenton. La concentration initiale du colorant est un paramètre important dans les applications pratiques de traitement des effluents. A partir de la [Figure V.4](#), on observe que La concentration initiale du méthyl violet10B a un effet négatif significatif sur le processus de dégradation. Une décoloration de l'ordre de 69% a été obtenue au bout de 30 min avec une concentration initiale de 5 mg/L. cependant, à une concentration initiale supérieure à 20 mg/l, le taux de dégradation est diminué significativement jusque 57%. Cela est dû à l'augmentation de nombre de molécules de colorant pour une teneur fixe des radicaux hydroxyles. Ce phénomène peut s'expliquer par un facteur de comportement limitant car il peut devenir un absorbant pour les radicaux hydroxyles, qui peut provoquer une diminution de la vitesse de dégradation en inhibant la réaction du colorant avec les réactifs de Fenton.

d. Effet de la concentration des ions Fe^{+2}

Les résultats obtenus indiquent que l'oxydation du méthyl violet10B dépend fortement de la concentration initiale des ions Fe^{2+} . L'augmentation de cette dernière améliore la dégradation d'une manière importante ; à faibles concentrations (10^{-4} mol/L) le taux de dégradation R% atteint 60 % après 30. Ainsi, plus la concentration initiale de Fe^{2+} dans le milieu réactionnel augmente, plus R% augmente pour atteindre 98,2 % avec $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Fe^{2+} 30 min pour de contacte.

Les radicaux hydroxyles sont produits plus rapidement dans le milieu réactionnel à cause de l'augmentation de la concentration du catalyseur selon la réaction V.5 L'effet de catalytique des ions ferreux est clair, car, des temps de décoloration plus courts sont atteints pour une concentration de Fe^{2+} inférieure aux concentrations optimales qui correspondent à 30 min. Néanmoins, un excès de Fe^{2+} provoque une diminution remarquable de $R\%$ pour les du MV10B, cela est due probablement au piégeage des $\bullet\text{HO}$ par ces cations ferreux (réaction V.5) ce qui réduit l'oxydation et la vitesse d'oxydation des molécules du colorant [9-11].



V.2.6. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés

La figure V.6. montre que les effets d'interaction entre les niveaux inférieur et supérieur de tous les paramètres étudiés. Les interactions entre $X_{\text{Fe}}X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ et $X_{\text{MV10B}}X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ sont les plus importantes car les limites des effets ne sont pas parallèles avec des effets de l'ordre de -19,28 et 18,66 respectivement. en outre, les interaction $X_{\text{pH}} X_{\text{Fe}+2}$ et $X_{\text{pH}}X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ présent un légère effets de l'ordre 10,92 et 6,82 respectivement. Cette observation a été confirmée par le diagramme de Pareto (Figure V.2). Cependant, les autres interactions présentaient des effets insignifiants comme le montrent des limites pratiquement parallèles (Figure.V.2) avec des valeurs p supérieures à 0,05 [5].

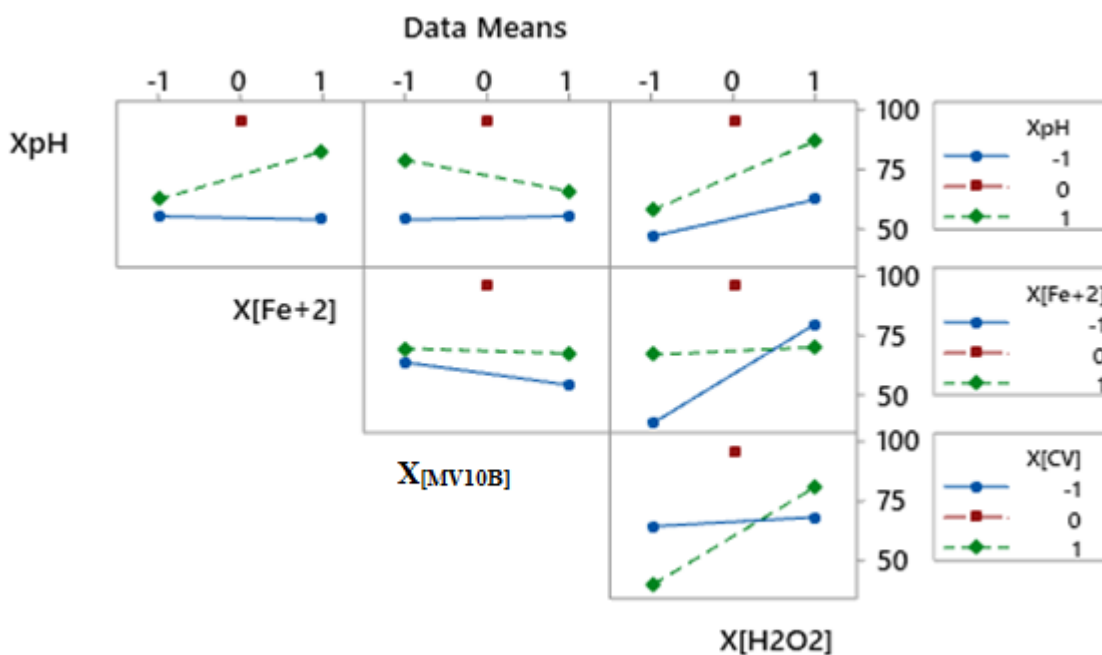


Figure.V.5. Effets des interactions entre les facteurs étudiés sur le taux de dégradation du Méthyl violet10B.

La Figure V.6. présente les différentes courbes de surface tridimensionnelles du taux de dégradation en fonction de (X_{Fe}/X_{pH}) , $(X_{Fe}/X_{[H_2O_2]})$, $(X_{[MV10B]}/X_{pH})$ et $(X_{[H_2O_2]}/X_{pH})$ dans la dégradation de MV10B par photo-Fenton. A partir de la figure V.5, on observe que le taux de dégradation augmente avec les augmentations de la dose de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , et le pH, de la quantité des ions Fe^{+2} , par contre, une diminution du taux de dégradation est observée lors de l'augmentation de la concentration initiale du MV10B. Les taux maximaux de dégradation ont été observés autour du point central, ce phénomène peut s'expliquer par l'effet synergique entre ces facteurs.

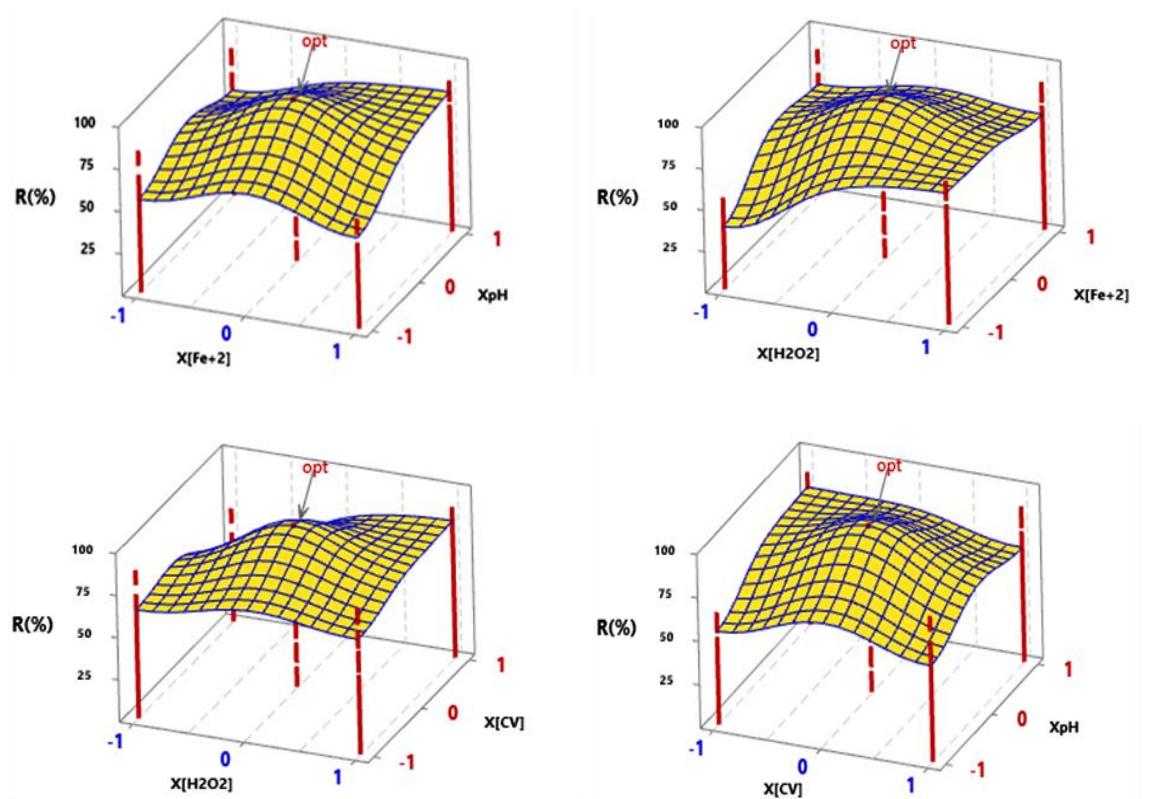


Figure V.6.: Courbes des surfaces tridimensionnelles de la variation du taux de dégradation en fonction de (X_{Fe}/X_{pH}) , $(X_{Fe}/X_{[H_2O_2]})$, $(X_{[MV10B]}/X_{pH})$ et $(X_{[H_2O_2]}/X_{pH})$.

V.2.7. Détermination des conditions optimales

Dans notre étude, l'objectif principal est la détermination des conditions optimales de dégradation du MV10B en milieu aqueux par photo-Fenton. La demande-cible a été considérée comme le taux d'élimination $R(\%)$ dans ses valeurs maximales pour obtenir un bon rendement de dégradation (Figure.V.7).

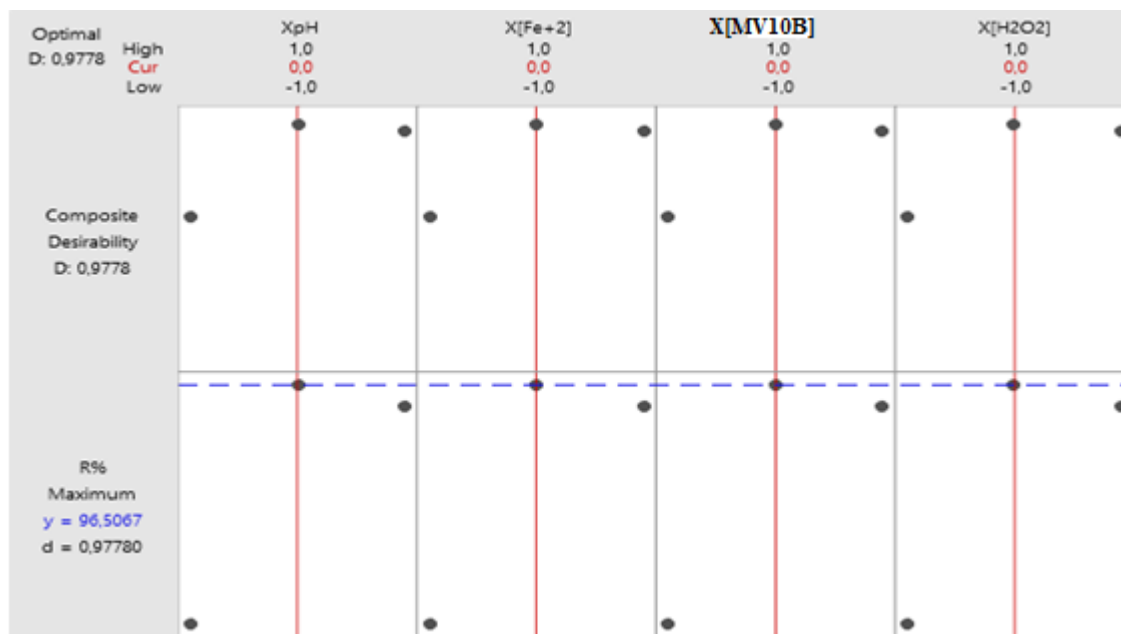


Figure V.7. Optimisation de la réponse lors de la dégradation du MV10B par photo-Fenton.

Le meilleur taux de dégradation du MV10B obtenue dans des conditions optimales est présenté dans le tableau V.5. Des tests expérimentaux supplémentaires ont été réalisés dans les conditions optimales et ont été confirmés.

Les résultats obtenus ont indiqué que le taux de dégradation la plus élevée R_{Exp} (%) (98,5%) est atteinte lorsque les valeurs de chaque facteur étaient classées comme des valeurs optimales, ce qui était en bonne conformité avec le taux d'élimination prédite R_{pred} (%) (96,5%). On voit que la quantité de MV10B a été réduite de 20 à 0,36 mg L⁻¹ avec un taux de dégradation de l'ordre de 98,2%. On s'attend à ce que cette enquête s'ouvre pour appliquer le technique photo-Fenton pour l'élimination du Méthyl violet10B dans des matrices réelles telles que l'eau potable, l'eau de surface et l'eau de mer.

Tableau V.5. : Conditions optimales de la dégradation du MV10B par photo-Fenton.

Facteur	Symbole	Niveau	Optimums Values
pH	X_{pH}	0	3
Concentration des ions Fe^{+2}	$X_{[Fe+2]}$	0	$2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
Concentration initiale du MV10B	$X_{[MV10B]}$	0	20 mg L^{-1}
Concentration de H_2O_2	$X_{[H_2O_2]}$	0	$0,05 \text{ mol L}^{-1}$
Taux de la dégradation expérimental	R_{Exp}	/	98,2%
Taux de la dégradation prédit	R_{pred}	/	96,5%

V.2.8. Application pour le traitement de matrices réelles

De nombreux travaux scientifiques ont étudié la dégradation des colorants par les procédés Fenton et photo-Fenton; cependant, quelques-uns d'entre eux impliquent des effets de matrices d'eau. Ainsi, l'étude de l'influence de composés minéraux et organiques présents dans un échantillon réel comme l'eau de la surface et l'eau de mer sur la dégradation des colorants est considérée comme un intérêt particulier. Pour étudier les effets des matrices d'eau sur le processus du photo-Fenton, les expériences de dégradation ont été réalisées à l'aide de quatre solutions contaminées, préparées en dissolvant le méthyle violet10B dans l'eau distillée, l'eau potable, l'eau de surface et l'eau de mer.

Les essais de dégradation ont été réalisés dans les conditions optimales déterminées précédemment.

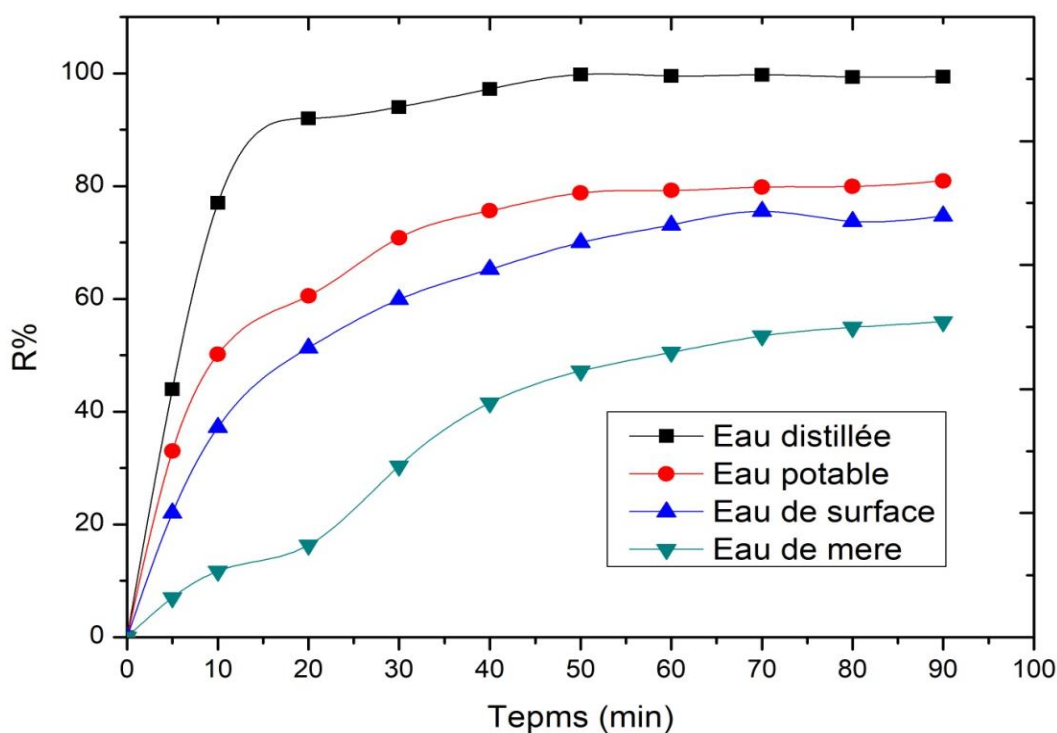


Figure III.8. : Cinétique de dégradation du méthyle violet10B dans l'eau distillée, potable, de surface et l'eau de mer.

La Figure III.8 présente la cinétique de dégradation du méthyle violet10B en eau pure, eau surface et en eau de mer, on constate que la dégradation du méthyle violet10B en eau pure est très rapide avec une efficacité de dégradation (R%) atteinte à 98,2% après 30 min de réaction, qui s'explique par l'élimination presque totale du méthyle violet10B de la solution. Par contre, la cinétique du processus de la dégradation est devenue lente dans le cas de

dégradation du méthyl violet10B dans l'eau potable et eau de surface avec un taux de dégradation (R%) de l'ordre de 75% et 68% respectivement, même après 50 min de réaction. Cependant, dans le cas de la dégradation du méthyl violet10B dans l'eau de mer, la cinétique de la réaction a été fortement affectée pendant les premières minutes de réaction par rapport à celle obtenue dans le cas eau distillé avec un taux de dégradation (R%) ne dépassant pas 52% même après 90 min de réaction. Ce phénomène peut s'expliquer par l'effet négatif de divers composés inorganiques tels que les sels minéraux sur la dégradation du méthyle violet10B.

V.3. Conclusion

Dans notre étude, nous avons constaté que les principaux paramètres influençant le processus de photo-Fenton sont le pH moyen, le temps, la dose de catalyseur, la concentration initiale du colorant et la quantité de peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus montrent que quatre termes $X_{[H_2O_2]}$, X_{pH} , X_{Fe+2} et $X_{[MV10B]}$ étaient très significatifs, et les termes X_{Fe+2} , $X_{[MV10B]}$, X_{pH} et X_{Fe+2} présentaient une signification positive. Par contre, le terme $X_{Fe+2}X_{[MV10B]}$ n'est pas significatif avec une valeur p supérieure à 0,05. L'analyse de régression indique une bonne corrélation entre le taux de dégradation observée ($R_{Exp\%}$) et prédit ($R_{pred\%}$), qui a confirmé la validité et la faisabilité de ce modèle, avec des valeurs R^2 élevées et significatives atteignant 99,15% et des valeurs R^2_{adj} de 98,39%. L'optimisation des paramètres influençant le procédé de photo-Fenton indique que les conditions optimales déterminées par le modèle adopté sont les suivantes: un pH de la solution égal à 3, la concentration des ions ferreux de l'ordre de $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, la dose du peroxyde d'hydrogène égal à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ et la concentration initiale du méthyle violet 10B est de 20 mg/l.

Références

- [17] Wang, Y.; Zhou, H.; Yu, F.; Shi, B.; Tang, H. Fractal Adsorption Characteristics of Complex Molecules on Particles — A Case Study of Dyes onto Granular Activated Carbon (GAC). 2006. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.044>.
- [2] Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Factorial Experimental Design for the Optimization of Catalytic Degradation of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Fenton Process. Water Resour. Ind., 2016, (15), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002>.

- [3] Di Luca, C.; Massa, P.; Fenoglio, R.; Cabello, F. M. Improved Fe₂O₃/Al₂O₃ as Heterogeneous Fenton Catalysts for the Oxidation of Phenol Solutions in a Continuous Reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2014**, 89 (8), 1121–1128. <https://doi.org/10.1002/jctb.4412>.
- [4] Munoz, M.; Pedro, Z. M. De; Menendez, N.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. Applied Catalysis B: Environmental A Ferromagnetic γ -Alumina-Supported Iron Catalyst for CWPO . Application to Chlorophenols. *Applied Catal. B, Environ.*, **2013**, 136–137, 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.002>.
- [5] Gharaee, A.; Khosravi-Nikou, M. R.; Anvaripour, B. Hydrocarbon Contaminated Soil Remediation: A Comparison between Fenton, Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Processes. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, 79, 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.033>.
- [6] García-Espinoza, J. D.; Robles, I.; Gil, V.; Becerril-Bravo, E.; Barrios, J. A.; Godínez, L. A. Electrochemical Degradation of Triclosan in Aqueous Solution. A Study of the Performance of an Electro-Fenton Reactor. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, 7 (4), 103228. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103228>.
- [7] Sennaoui, A.; Alahiane, S.; Sakr, F.; Tamimi, M.; AitAddi, E. H.; Hamdani, M.; Assabbane, A. Comparative Degradation of Benzoic Acid and Its Hydroxylated Derivatives by Electro-Fenton Technology Using BDD/Carbon-Felt Cells. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, 7 (2), 103033. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103033>.
- [8] Shokri, A. Application of Sono-Photo-Fenton Process for Degradation of Phenol Derivatives in Petrochemical Wastewater Using Full Factorial Design of Experiment. *Int. J. Ind. Chem.*, 2018, 9 (4), 295–303. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0159-y>.
- [9] Ramachandran, G.; Kumarasamy, T. Degradation of Textile Dyeing Wastewater by a Modified Solar Photo-Fenton Process Using Steel. 2013, 41 (3), 267–274. <https://doi.org/10.1002/clen.201100462>.
- [10] Xing, X.; Zhang, Z.; Hu, X.; Wu, R.; Xu, C. Antidiabetic Effects of Artemisia Sphaerocephala Krasch Gum, a Novel Food Additive in China, on Streptozotocin-Induced Type 2 Diabetic Rats. 2009, 125, 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2009.07.021>.
- [11] Saghi, M.; Mahanpoor, K. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Aqueous Solutions by Nanospherical α -Fe₂O₃ Supported on 12-Tungstosilicic Acid as Catalyst: Using Full Factorial Experimental Design. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2017, pp 297–313. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0108-6>.

Chapitre VI :

Dégradation du MV10B par sono-
photo-Fenton en milieu
hétérogène

VI.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'optimisation du processus de l'oxydation du méthyle violet 10B par la technique de sono-photo-Fenton dans un milieu hétérogène en utilisant un catalyseur nouvellement synthétisé $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Ce chapitre englobe l'étude expérimentale qui a été réalisée lors de cette étude, y compris la description des protocoles de la synthèse catalyseur et les essais de dégradation, l'optimisation des paramètres gouvernant le processus de dégradation, ainsi que l'interprétation des résultats obtenues.

VI.2. Synthèse de catalyseur

Le photo-catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a été synthétisé suivant un protocole bien défini en utilisant la méthode de précipitation chimique. 100 ml solution d'hydroxyde de sodium ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a été ajouté goutte à goutte à 250 ml de solution de précurseurs, qui a été préparée précédemment par la dissolution d'une masse de 2,41 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 2,12 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et 2,5 g de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans de l'éthanol/eau (50/50) sous agitation vigoureux. Après quelques minutes, la solution claire est devenue trouble en raison à la formation de l'hydroxyde métallique; le mélange était mis sous agitation à 60°C pendant 24 h. Le précipité obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois avec l'éthanol et l'eau distillée et séché sous vide à 100°C pendant 3h. Le matériau obtenu séché a été calciné dans un four à 700°C .

VI.3. Caractérisation de photo catalyseur

Les aspects les plus essentiels concernant les spectres infrarouges des oxydes métalliques sont directement liés à la bande de vibration M-O ($\nu \text{ M-O}$) dans le domaine des ondelettes (2200 cm^{-1} – 1900 cm^{-1}).

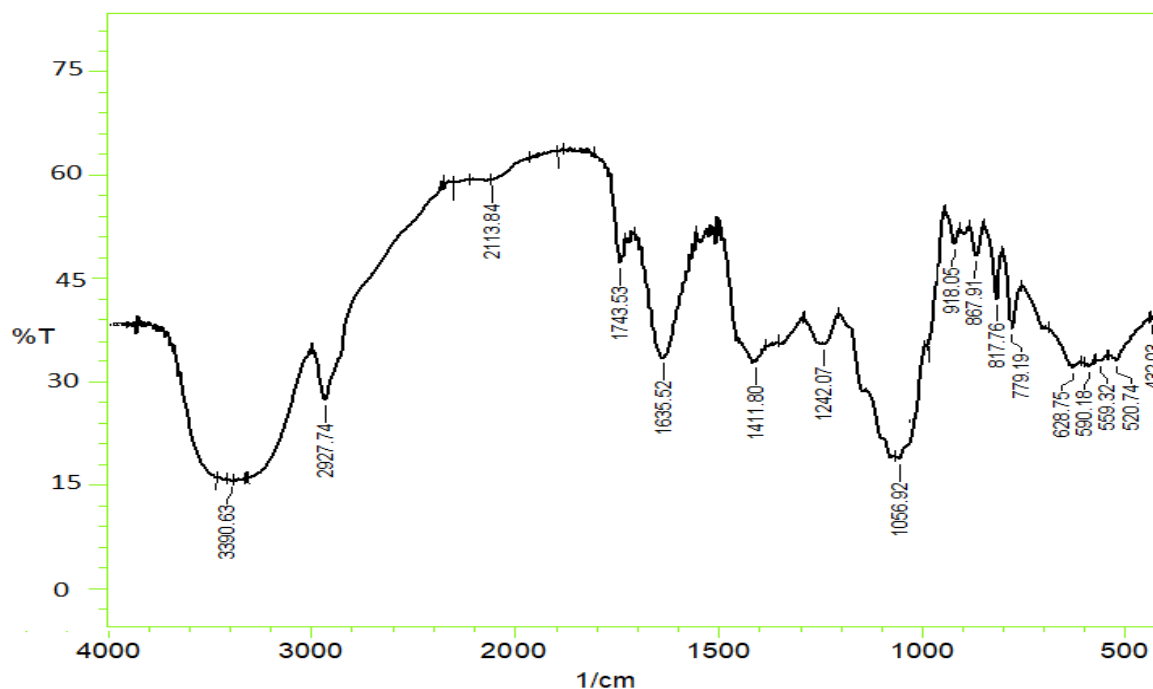


Figure VI.1. Spectre infrarouge du catalyseur synthétisé $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Le spectre FTIR de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Fig VI.1) présente les bandes caractéristiques de la bande de vibration Al-O- (ν Al-O-) à $423,03$; $590,18$ cm^{-1} , $779,19$, $1242,07$ et $1635,52$ cm^{-1} , et ces pics à $559,32$, $628,75$, $867,91$ et $1056,92$ cm^{-1} correspondent à la bande de vibration Fe-O (ν Fe-O-). D'autres pics observés à $520,74$, $817,76$, $1743,53$ et $2113,84$ cm^{-1} sont liés à la bande de vibration Ga-O (ν Ga-O-). Cependant, les bandes fortes observées entre $2927,7$ et $3390,9$ cm^{-1} sont attribuées à la vibration hydroxyle (ν -OH) de l'eau adsorbée [4–5].

- La surface spécifique de Brunauer-Emmett-Teller est considérée comme un facteur essentiel pour augmenter l'activité catalytique de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Ce paramètre a été déterminé à l'aide du graphique BET d'adsorption / désorption de gaz N_2 (Figure.VI.2).

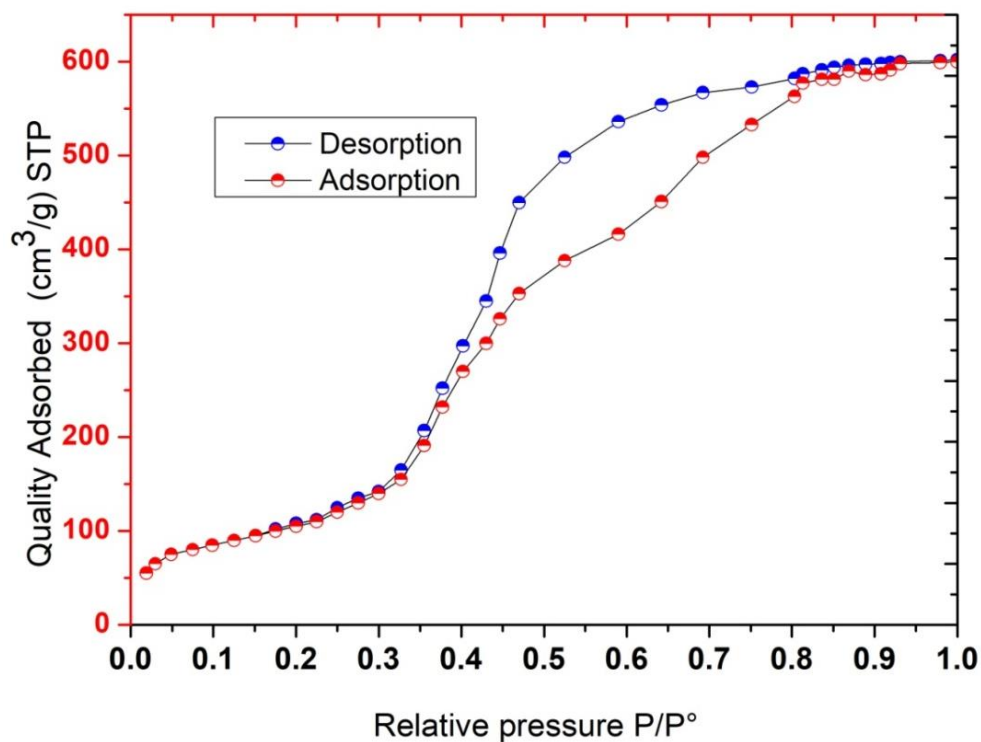


Figure VI.2. Adsorption d'azote désorption isotherme BET du catalyseur synthétisé $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$.

L'analyse de l'isotherme obtenu indique que la surface BET de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ synthétisé atteint $280,48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, avec un volume de pores de $0,68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et un diamètre de pores supérieur à $6,1 \text{ nm}$.

- La microscopie électronique à balayage est considérée comme un appareil essentiel utilisé pour caractériser la morphologie de catalyseur par direct deux dimensions de l'imagerie de surface [5].

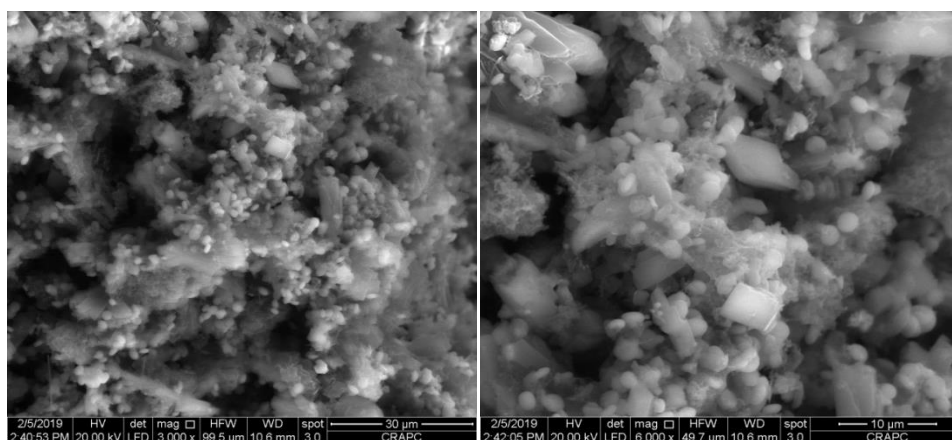


Figure VI.3. Images de microscopie électronique à balayage du catalyseur synthétisé.

Les images du microscope électronique à balayage du catalyseur synthétisé (figure VI.3) montrent que la surface de ce catalyseur est caractérisée par une micro structure hétérogène avec une granulométrie de diamètre variant entre 3 μm et 10 μm . La non uniformité de la surface de ce catalyseur est essentiellement en raison de l'hétérogénéité de sa structure, de nombreux sites activés et pores intergranulaires en tant que cavités.

➤ Le spectre de DRX du catalyseur synthétisé montre clairement l'apparition de plusieurs pics liés à ses composants de base (Figure VI.4), où l'on observe la présence de pics situés à 57,42 °, 54,08 °, 49,47 °, 40,64 °, 35,63 °, 33,12 ° et 24,16 °, qui sont attribués respectivement aux plans répertoriés (012), (104), (110), (113), (024), (116) et (018), prouvant la formation de la phase d'oxyde ferrique Fe_2O_3 . Ces résultats sont en ligne avec le JCPDS N°. 39-1346 données.

Les pics de diffraction observés à 39,5 °, 45,8 ° et 66,8 °, qui sont respectivement liés aux réflexions (222), (400) et (440), confirment la formation de la phase Al_2O_3 . Tous les pics de diffraction des échantillons sont cohérents avec le N° JCPDS. 00-029-0063 données. Cependant, l'apparition des petits pics des plans (401), (002), (111) et (512) a été observée à $2\theta = 30,4^\circ$, $31,8^\circ$, $35,3^\circ$ et $64,71^\circ$, respectivement, qui peuvent être attribué au Ga_2O_3 hexagonal (JCPDS N°. 76- 0573).

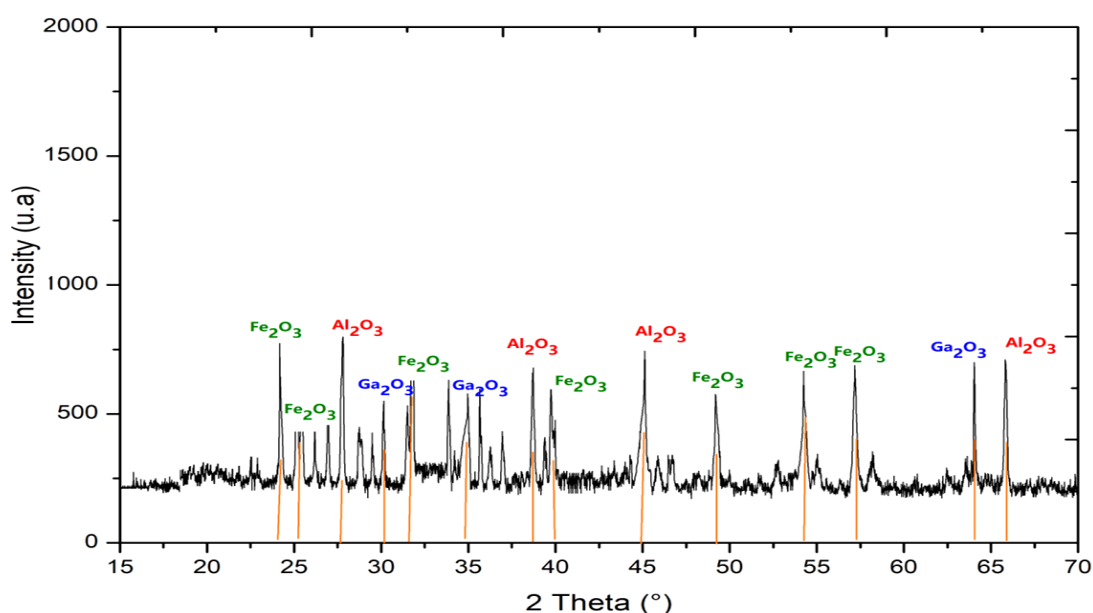


Figure VI.4. Spectre XRD du catalyseur synthétisé Fe_2O_3 - Al_2O_3 - Ga_2O_3 .

L'énergie de gap et le coefficient d'absorption ont ensuite été déterminés en utilisant le spectre de réflectance UV-Vis de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$; les informations sur les transitions indirectes ont été déterminées à partir de l'analyse de la dépendance spectrale de l'absorption près des bords d'absorption fondamentaux dans le cadre d'un électron. L'équation qui relie le coefficient d'absorption α et l'écart d'énergie est donnée par [6]:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. VI.4})$$

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. VI.5})$$

Où α est le coefficient d'absorption (cm^{-1}), R est la réflectance (%) et le facteur (A) dépend de la probabilité de transition supposée constante dans la gamme de fréquences optiques [6,7]. L'extrapolation des graphiques linéaires $[(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)]$ à l'absorption nulle ($\alpha = 0$) donne la valeur de E_g , (Figure VI.5).

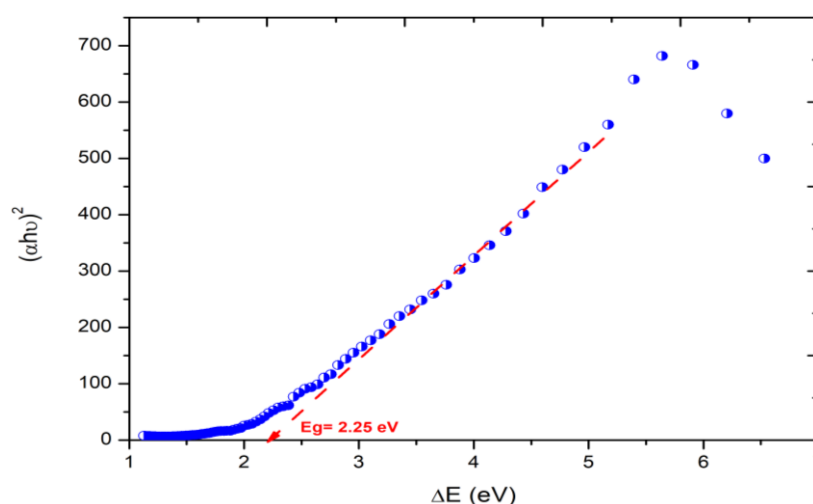


Figure VI.5. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique (ΔE) de la synthèse de catalyseur dimensionné $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Les résultats obtenus indiquent que $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ caractérisé par un gap optique (E_g) de l'ordre de 2,25 eV. Grâce à cette valeur on peut considérer que ce matériau comme un bon photo-catalyseur.

VI.4. Protocole de dégradation du méthyle violet 10B

Les expériences de dégradation du méthyle violet 10B ont été réalisées à température ambiante en utilisant un réacteur à ultrasons assisté par une lampe UV à vapeur de mercure immergée verticalement dans un tube en quartz au milieu du réacteur (Figure (VI.6)).

Les expériences de la dégradation ont été réalisées suite à un protocole bien défini ; 180 ml de solution du méthyle violet 10B ont été placés dans un flacon cylindrique en Pyrex de 250 ml. Après cela, une quantité bien définie de H_2O_2 a été ajoutée à la solution de colorant; au même moment, la quantité souhaitée de catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a été

ajoutée sous sonication et irradiation UV à 254 nm. Après chaque expérience, la concentration résiduelle du méthyle violet 10B a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à une longueur d'onde de 593 nm.

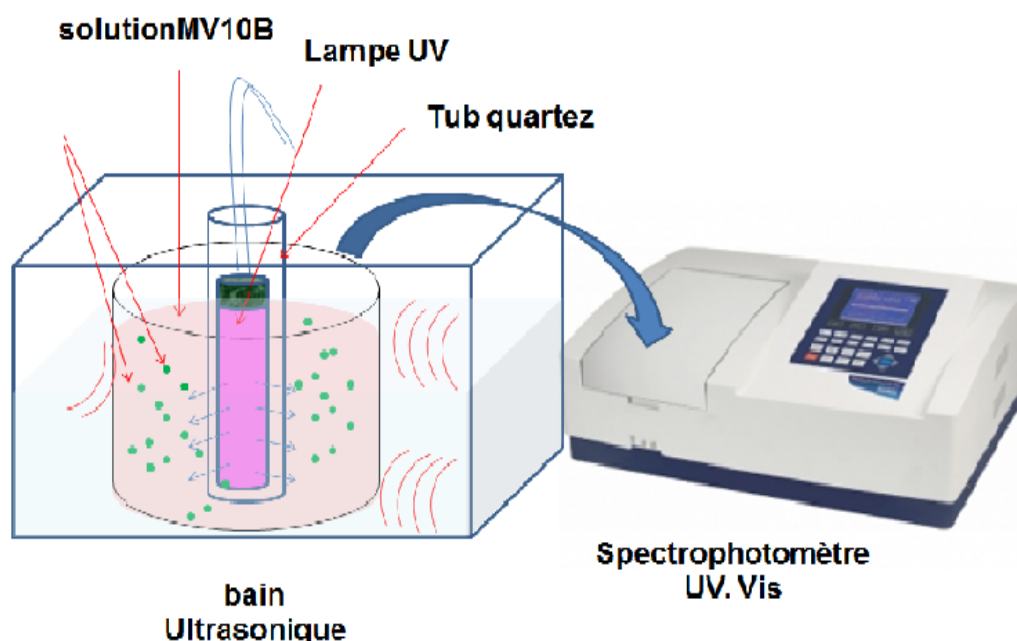


Figure.VI.6. Description schématique du réacteur utilisé lors de la dégradation du méthyl violet 10B par la technique sono-photo-Fenton.

VI. 5. Etude de la dégradation et optimisation des paramètres affectant

Une méthode statistique a été choisie pour l'optimisation du processus de dégradation par sono-photo-Fenton; les paramètres physico-chimiques affectant sont multipliés par le numéro du facteur associé.

Un plan factoriel complet à deux niveaux avec cinq variables a été sélectionné pour étudier la sono-photo-fenton du MVB10, et d'optimiser les conditions opératoires. dans une première approche (2^5), et chaque variable suppose deux valeurs ou niveaux. Les variables étudiées étaient le pH de la solution, la quantité de H_2O_2 , la dose de $Fe_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3$, la concentration initiale de MVB10 et le temps de photosonication. Le [tableau. VI.1](#) regroupe les facteurs d'entrée et leurs niveaux dans l'expérience.

Pour étudier les différentes interactions entre les facteurs physico-chimiques qui affectent la réaction, nous avons utilisé la méthode de conception factorielle complète avec cinq facteurs indépendants à différents niveaux ([Tableau VI.1](#)), y compris le pH moyen (X_{pH}), le temps de photo-sonication (X_t), $Fe_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3$ (X_{Cat}), concentration MV10B ($X_{[MV10B]}$) et dose de peroxyde d'hydrogène ($X_{[H_2O_2]}$). Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, avec trois répétitions au point central.

Le taux d'élimination R% a été choisie comme réponse Y pour obtenir les conditions optimales de dégradation de MV10B. Le traitement des données obtenues a été réalisé par le logiciel de traitement statistique Minitab16, qui permet de déduire les principaux effets et les interactions entre les différents facteurs [1, 3].

Tableau VI.1 Niveaux des facteurs testés lors de l'étude de la dégradation du MV10B par la technique sono-photo-Fenton.

Facteurs	Symbols	Niveaux bas (-1)	Point central(0)	Niveaux haut (+1)
pH	X_{pH}	2	2.5	3
Time (min)	X_t	30	60	90
CCat (mg L ⁻¹)	X_{Cat}	5	27.5	50
C _{MV10B} (mg L ⁻¹)	$X_{[MV10B]}$	10	30	50
C _{H2O2} mg L ⁻¹	$X_{[H2O2]}$	5	15	25

Dans cette étude, le nombre total d'expériences réalisées est donné par

$$N^{br}exp = 2^\varepsilon + P \quad (\text{Eq.VI.2})$$

Où ε est le nombre de facteurs testés et P représente le nombre de points centraux appliqués pour tester les termes quadratiques entre les niveaux bas et haut; ces points centraux sont utilisés pour estimer la clarté et la courbure du modèle appliqué pour tester les termes quadratiques entre les niveaux bas et haut [1,3]. Ainsi, 35 expériences ont été réalisées dans cette étude, y compris une combinaison des niveaux de facteurs étudiés, comme indiqué dans le Tableau.VI.2.

Les résultats du plan factoriel indiqués en termes de modèle de régression et la réponse théorique peuvent être mis en pratique [1,2] par l'équation. (Eq.VI.2):

$$Y (\%) = a_0 + a_1X_{pH} + a_2X_t + a_3X_{cat} + a_4X_{[MV10B]} + a_5X_{[H2O2]} + a_{12}X_{pH} X_t + a_{13}X_{pH} X_{cat} + a_{14}X_{pH}X_{[MV10B]} + a_{15}X_{pH}X_{[H2O2]} + a_{23}X_tX_{cat} + a_{24}X_tX_{[MV10B]} + a_{25}X_tX_{[H2O2]} + a_{34}X_{cat}X_{[MV10B]} + a_{35}X_{cat}X_{[H2O2]} + a_{45}X_{[MV10B]} X_{[H2O2]} + \xi \quad (\text{Eq.VI.3})$$

Où

ξ est le terme résiduel, a_0 est la valeur moyenne du résultat; a_1, a_2, a_3, a_4 et a_5 sont les coefficients linéaires; et $a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{15}, a_{23}, a_{24}, a_{25}, a_{34}, a_{35}$ et a_{45} symbolisent les coefficients d'interaction. Les symboles $X_{pH}, X_t, X_{cat}, X_{[MV10B]}$ et $X_{[H2O2]}$ correspondent aux facteurs étudiés dans le modèle [1,3].

VI.6. Modélisation et optimisation de la dégradation du Méthyle Violet 10B

L'optimisation du plan factoriel complet (FFD) de la dégradation du MV10B a été réalisée sous forme de matrice de 35 expériences des différents niveaux des facteurs étudiés ainsi que du taux de dégradation obtenue et prévue, comme indiqué dans le tableau VI.2. Les résultats obtenus montrent clairement que le taux de dégradation (R%) était comprise entre 1,21% et 96,55%; cette grande zone d'expérimentation peut être considérée comme un avantage pour notre étude car elle pourrait contenir les conditions optimales requises.

L'utilisation de ces résultats nous permet d'estimer les principaux effets individuels et les effets d'interaction entre les facteurs testés.

Tableau VI.2. Matrice de conception factorielle complète et valeurs des valeurs observées et prédite au taux d'élimination.

Essais	pH	Temps	Cat	[MV10B]	[H ₂ O ₂]	Rendement de dégradation R (%)	
						R _{Exp} (%)	R _{Pred} (%)
1	-1	-1	-1	-1	-1	14.11	13.66
2	1	-1	-1	-1	-1	33.23	33.13
3	-1	1	-1	-1	-1	30.05	30.05
4	1	1	-1	-1	-1	38.00	43.12
5	-1	-1	1	-1	-1	77.10	76.74
6	1	-1	1	-1	-1	90.24	88.88
7	-1	1	1	-1	-1	89.00	84.54
8	1	1	1	-1	-1	88.71	90.28
9	-1	-1	-1	1	-1	1.21	3.77
10	1	-1	-1	1	-1	24.00	21.36
11	-1	1	-1	1	-1	25.09	22.21
12	1	1	-1	1	-1	35.06	33.41
13	-1	-1	1	1	-1	73.00	72.52
14	1	-1	1	1	-1	80.00	82.78
15	-1	1	1	1	-1	76.34	82.37
16	1	1	1	1	-1	90.00	86.24
17	-1	-1	-1	-1	1	36.40	39.77
18	1	-1	-1	-1	1	58.00	55.99
19	-1	1	-1	-1	1	53.00	53.10
20	1	1	-1	-1	1	69.00	62.93
21	-1	-1	1	-1	1	88.72	88.63
22	1	-1	1	-1	1	96.55	97.51
23	-1	1	1	-1	1	91.52	93.37
24	1	1	1	-1	1	94.00	95.86
25	-1	-1	-1	1	1	31.75	28.31
26	1	-1	-1	1	1	39.98	42.65
27	-1	1	-1	1	1	43.00	43.70
28	1	1	-1	1	1	47.00	51.65
29	-1	-1	1	1	1	84.00	82.84
30	1	-1	1	1	1	90.18	89.85
31	-1	1	1	1	1	91.00	89.63
32	1	1	1	1	1	92.00	90.25
33	0	0	0	0	0	94.00	95.00
34	0	0	0	0	0	95.00	95.00
35	0	0	0	0	0	96.00	95.00

VI.6.1. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle

Une analyse de variance (ANOVA) a été appliquée pour établir l'effet significatif des principaux facteurs et de leurs interactions sur le taux d'élimination R%.

Tableau VI.3. Coefficients de régression estimés pour l'élimination de MV10B par le procédé sono-photo-Fenton.

Paramètres	Effets	Coef	SE Coef	P-Value
Constant		61.601	0.650	0.000
pH	10.041	5.021	0.650	0.000
T	8.394	4.197	0.650	0.000
C_{Cat}	50.843	25.421	0.650	0.000
C_{MV10B}	-7.751	-3.876	0.650	0.000
C_{H2O2}	15.060	7.530	0.650	0.000
pH*t	-3.195	-1.597	0.650	0.024
pH* C_{Cat}	-3.666	-1.833	0.650	0.011
pH* C_{MV10B}	-0.937	-0.469	0.650	0.480
pH* C_{H2O2}	-1.626	-0.813	0.650	0.227
t* C_{Cat}	-4.296	-2.148	0.650	0.004
t* C_{MV10B}	1.027	0.514	0.650	0.440
t* C_{H2O2}	-1.526	-0.763	0.650	0.256
C_{Cat} * C_{MV10B}	2.836	1.418	0.650	0.043
C_{Cat} * C_{H2O2}	-7.113	-3.556	0.650	0.000
C_{MV10B} * C_{H2O2}	-0.784	-0.392	0.650	0.554
Ct Pt		33.40	2.22	0.000

L'importance des données est jugée par leur valeur P, avec des valeurs plus proches de zéro signifiant plus d'importance. La valeur P doit être inférieure ou égale à 0,05 pour étudier la signification statistique au niveau de confiance de 95%. Cette section visait à définir les conditions optimales pour une efficacité maximale d'élimination R%. La précision du modèle est confirmée par la comparaison des valeurs expérimentales en contradiction avec les réponses prédites du modèle dans le taux d'élimination R%.

D'après les résultats apparus dans le tableau précédent, les résultats obtenus ont démontré une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et prédites. La réponse prévue du modèle a coïncidé avec les données expérimentales. Dans cette étude, l'influence de cinq facteurs indépendants sur la fonction de réponse a été étudiée par un plan factoriel complet pour déterminer les conditions optimales.

La relation mathématique entre cinq variables importantes et la réponse peut être estimée par une équation polynomiale quadratique (Éq. VI.6):

$$R(\%) = 61,601 + 5,021 \text{ pH} + 4,197 \text{ t} + 25,421 \text{ C}_{\text{Cat}} - 3,876 \text{ C}_{\text{MV10B}} + 7,530 \text{ C}_{\text{H2O2}} - 1,597 \text{ pH} * \text{ t} - 1,833 \text{ pH} * \text{ C}_{\text{Cat}} - 0,469 \text{ pH} * \text{ C}_{\text{MV10B}} - 0,813 \text{ pH} * \text{ C}_{\text{H2O2}} - 2,148 \text{ t} * \text{ C}_{\text{Cat}} + 0,514 \text{ t} * \text{ C}_{\text{MV10B}} - 0,763 \text{ t} * \text{ C}_{\text{H2O2}} + 1,418 \text{ C}_{\text{Cat}} * \text{ C}_{\text{MV10B}} - 3,556 \text{ C}_{\text{Cat}} * [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,392 \text{ C}_{\text{MV10B}} * \text{ C}_{\text{H2O2}} + 33,40$$

(Éq.VI.6):

Les paramètres statistiques des termes de modèle significatifs sélectionnés sont rassemblés dans le tableau 3 pour décrire la dégradation du taux par rapport aux facteurs testés. D'après les résultats obtenus, nous avons observé que deux termes X_{Cat} et $X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ étaient hautement significatifs, et les termes X_{pH} , X_{t} , $X_{[\text{MV10B}]}$, $X_{\text{cat}X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}}$, $X_{\text{t}X_{\text{cat}}}$, $X_{\text{pH}X_{\text{cat}}}$, $X_{\text{pH}X_{\text{t}}}$, et $X_{\text{cat}X_{[\text{MV10B}]}}$ a présenté une signification positive; en revanche, les autres termes n'étaient pas significatifs, avec une valeur p supérieure à 0,05, comme le montrent le graphique de Pareto (Figure.VI.7) et le Tableau (VI.4).

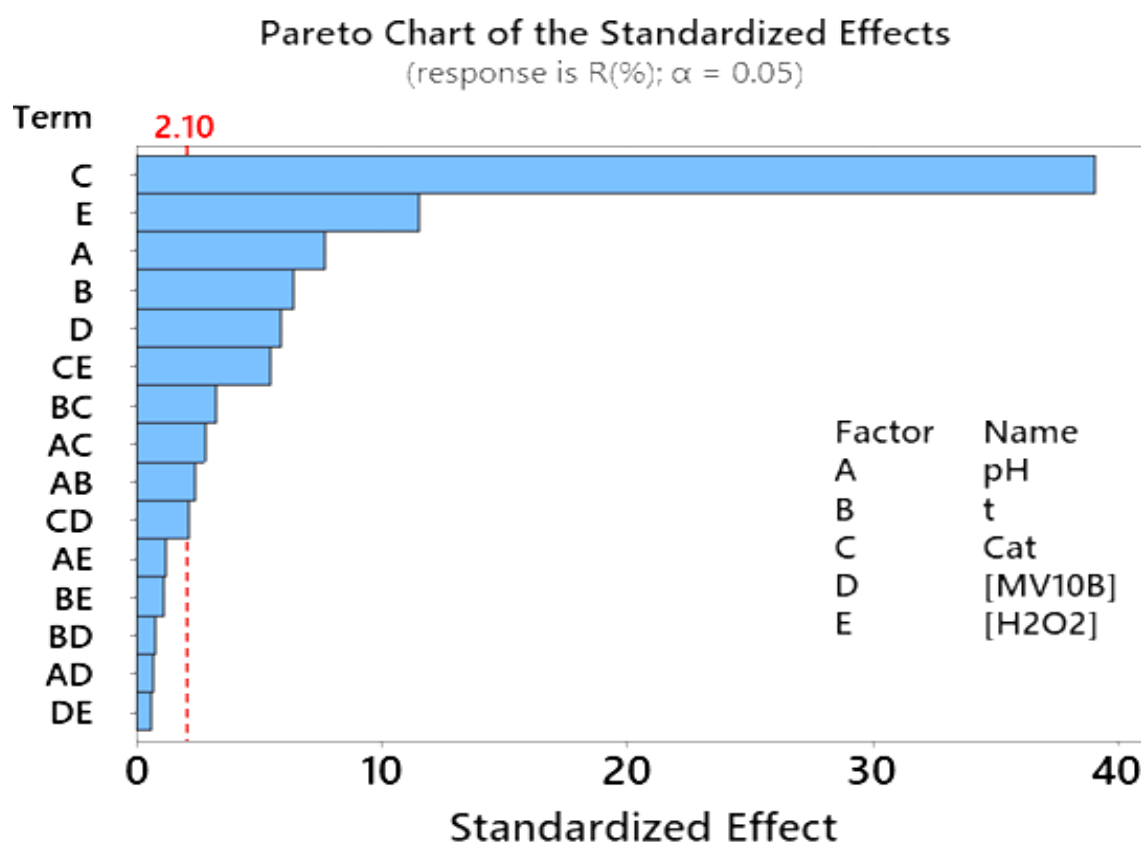


Figure VI.7. Diagramme de Pareto incluant l'effet de chaque facteur sur le sono-photo-Dégradation de MV10B.

Tableau.VI.4. Tests d'analyse de variance des modèles quadratiques d'élimination du MV10B par le procédé sono-photo-Fenton.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	28270.7	1766.9	130.68	0.000
Linear	5	24345.0	4869.0	360.11	0.000
pH	1	806.6	806.6	59.66	0.000
t	1	563.6	563.6	41.69	0.000
C_{Cat}	1	20679.7	20679.7	1529.47	0.000
C_{MV10B}	1	480.7	480.7	35.55	0.000
C_{H2O2}	1	1814.4	1814.4	134.19	0.000
2-Way Interactions	10	866.1	86.6	6.41	0.000
pH*t	1	81.7	81.7	6.04	0.024
pH* C_{Cat}	1	107.5	107.5	7.95	0.011
pH* C_{MV10B}	1	7.0	7.0	0.52	0.480
pH* C_{H2O2}	1	21.2	21.2	1.56	0.227
t* C_{Cat}	1	147.7	147.7	10.92	0.004
t* C_{MV10B}	1	8.4	8.4	0.62	0.440
t* C_{H2O2}	1	18.6	18.6	1.38	0.256
C_{Cat} * C_{MV10B}	1	64.4	64.4	4.76	0.043
C_{Cat} * C_{H2O2}	1	404.7	404.7	29.93	0.000
C_{MV10B} * C_{H2O2}	1	4.9	4.9	0.36	0.554
Curvature	1	3059.6	3059.6	226.29	0.000
Error	18	243.4	13.5		
Lack-of-Fit	16	241.4	15.1	15.09	0.064
Pure Error	2	2.0	1.0		
Total	34	28514.1			
Model summary	S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)	
	3.67707	99.15%	98.39%	96.60%	

Ces résultats ont montré une bonne conformité entre les valeurs prédites et expérimentales pour une efficacité de dégradation R% [8]. Comme on peut l'observer dans le [Tableau.VI.4.](#), les principaux facteurs de réaction étaient la concentration de photocatalyseur avec un effet atteignant (25,421)> l'effet de la concentration en H₂O₂ (7,530)> effet du pH (5,021)> temps de photosonication (4,197)> concentration initial du MV10B (-3,876), l'effet des autres facteurs. La [Figure VI.8](#) affiche la variation du taux de dégradation obtenue (R_{Exp}) par rapport au taux prédite (R_{Pred}).

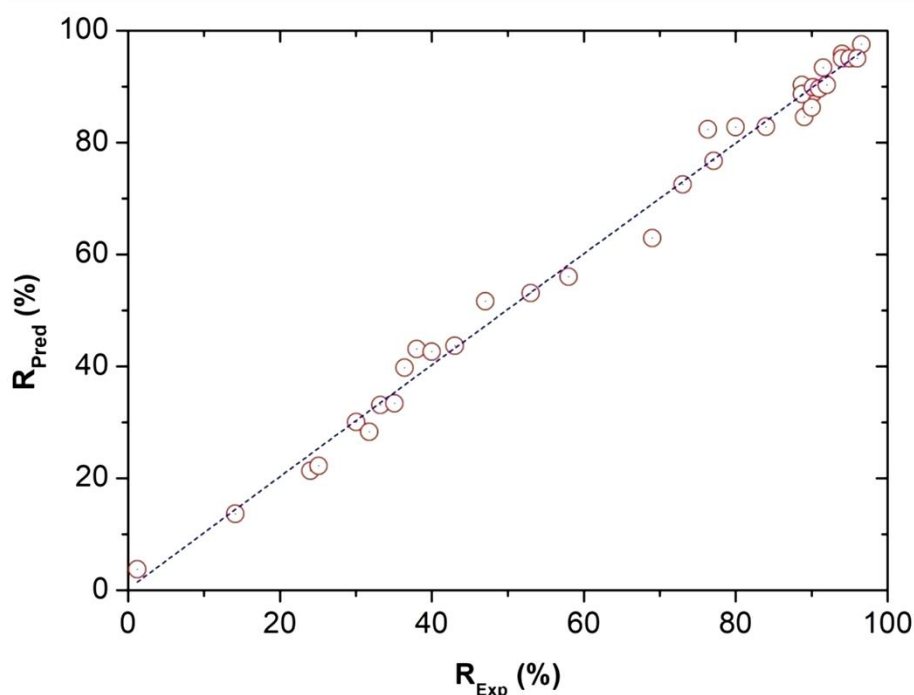


Figure. VI.8. Diagramme de corrélation du taux de dégradation obtenue (R_{Exp}) en fonction du taux prévue (R_{Pred}).

D'après les résultats apparus dans la figure précédente, on constate qu'il existe une bonne corrélation entre le taux de dégradation obtenue (R_{Exp}) et le taux prévue, avec un coefficient de détermination atteignant 0,986, indiquant que 98% des résultats obtenus peuvent être expliqués par ce modèle. De plus, le rapport F est significatif; chaque modèle adopté dans cette étude (conception intégrale) est acceptable et validé [8].

VI.6.2. Validité du modèle

L'ajustement de tout modèle obtenu a toujours été réalisé par la détermination et la vérification des valeurs de coefficient de détermination (R^2). Lorsque la valeur du coefficient de détermination (R^2) atteint 100%, meilleure est la réponse du modèle obtenu.

Le tableau VI.4 rassemble une liste des paramètres estimés pour le modèle obtenu, tels que les coefficients, et l'analyse de la variance pour tester la signification du coefficient de régression. D'après les résultats obtenus, on peut voir que plus de 95% des données peuvent être bien prédites par le modèle avec un R^2 atteignant 99,15% et R^2_{adj} de 98,39%, indiquant que les termes qui ont été mesurés dans le modèle recommandé sont suffisamment remarquables faire des prédictions satisfaisantes. L'ajout de termes supplémentaires améliore les prédictions du modèle sélectionné. De plus, la bonne valeur F du rapport (130,68) confirme l'importance du modèle anticipé [8].

VI.6.3. Principaux effets individuels

Les effets individuels de chaque facteur sur le mécanisme de dégradation de méthyle violet 10B en solution aqueuse sont rassemblés sur la [Figure VI.9](#).

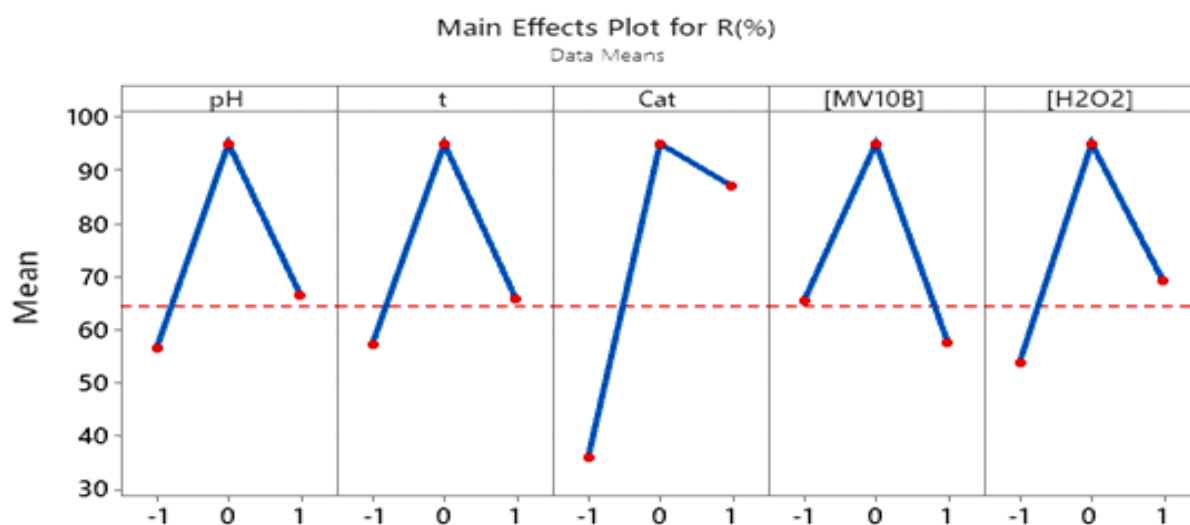


Figure VI.9. Diagrammes des principaux effets des facteurs étudiés.

On peut voir que la concentration de catalyseur (X_{cat}) a un effet positif très significatif sur le taux de dégradation, qui est essentiellement grâce aux bonnes performances photocatalytiques de $Fe_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3$, renforcées par la grande surface spécifique ($280,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) et la bonne valeur de l'écart énergétique (2,25 eV) de ce matériau. Il a également été noté que la concentration de peroxyde d'hydrogène ($X_{[H_2O_2]}$) présente un bon effet positif significatif sur la dégradation du MV10B, avec une efficacité de dégradation (R%) augmentant avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 , ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité des radicaux libres dans le milieu réactionnel, facilitant plus d'oxydation. De plus, on peut voir que le pH du milieu (X_{pH}) a un effet positif moyen sur le processus de dégradation, et il est considéré comme un facteur essentiel dans les systèmes sono- et photo-Fenton, donc en raison de ses effets directs sur la production de radicaux OH° à la surface du catalyseur usagé [9].

De plus, le taux du procédé augmente en raison de la production de radicaux $^\circ OH$ élevés à un pH de 3. De plus, le temps de photosonication a un effet positif moyen sur le processus de dégradation. Ce phénomène a été fréquemment rapporté dans le processus de sono-dégradation, dans lequel l'augmentation du temps de sonication augmente l'intensité d'agitation, ce qui peut participer à la génération de bulles cavitationnelles sous forme de microréacteurs, renforcée par un rendement en radicaux libres [10–11]. Cependant, la concentration initiale MV10B ($X_{[MV10B]}$) présente un effet négatif sur le taux de la

dégradation. On peut dire aussi que les rendements de dégradation élevés ont été obtenus de l'ordre de 96,5%; ce résultat signifie que le taux de la dégradation augmente avec les changements d'acteurs du niveau inférieur à un niveau supérieur. Des études dans la littérature confirment que l'augmentation de la concentration de catalyseur et de peroxyde d'hydrogène conduit toujours à une augmentation de la vitesse de réaction de dégradation. Cependant, la concentration de violet de méthyle 10B a un effet négatif sur le processus de dégradation [10-13]. Ce phénomène peut s'expliquer par un facteur de comportement limitant car il peut devenir consommateur des radicaux hydroxyles et provoquer une diminution de la vitesse de dégradation en inhibant la réaction du colorant avec les réactifs de Fenton.

VI.4.4. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés

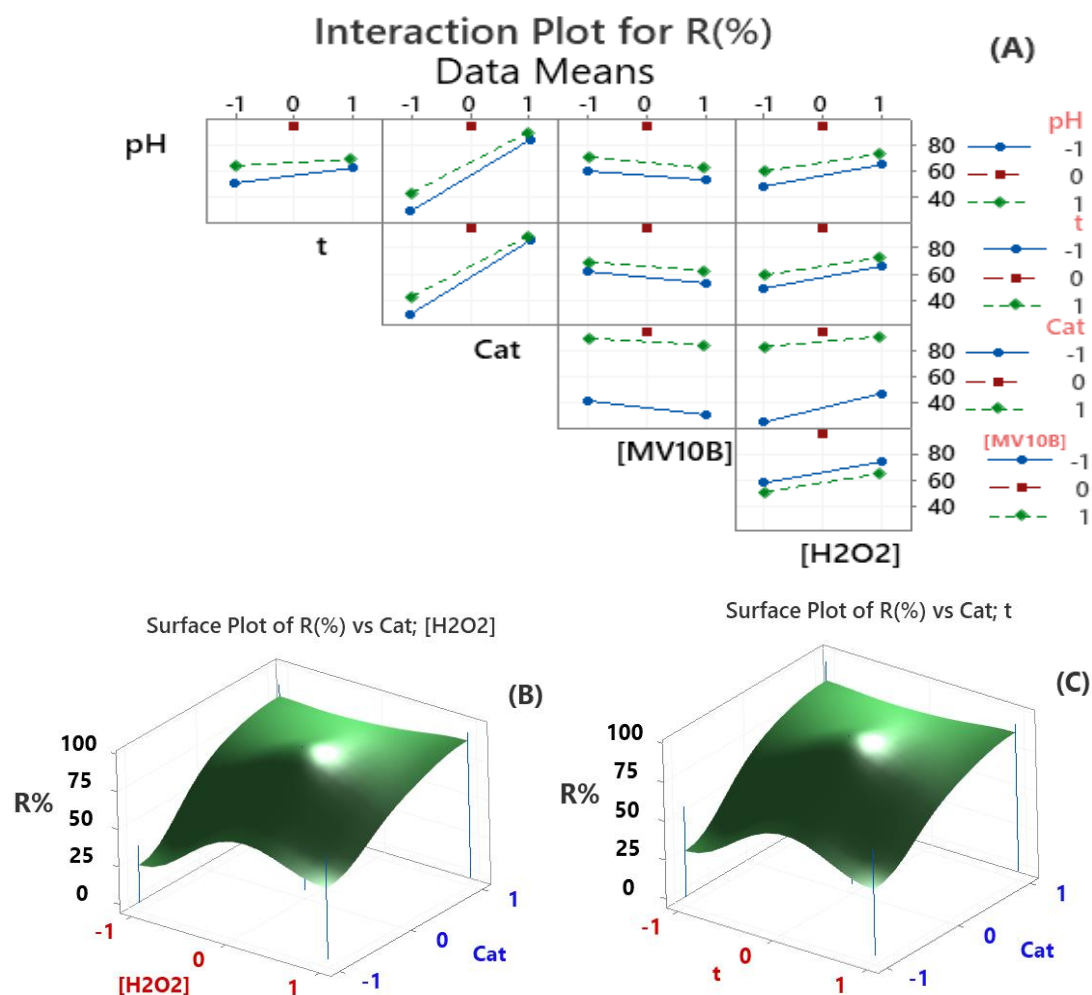


Figure.VI.10. Effets des interactions entre les facteurs étudiés (A), tracé de surface tridimensionnel du taux de la dégradation en fonction de cat / [H₂O₂] (B) et cat / temps (C) dans la dégradation sono-photo-Fenton de MV10B.

La Figure VI.10. (a) montre les effets d'interaction entre les niveaux inférieur et supérieur de tous les paramètres étudiés. Les interactions entre $X_{\text{cat}}X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ et X_tX_{cat} sont les plus importantes car les limites des effets ne sont pas parallèles [11]. De plus, des effets sont légèrement observés pour les interactions $X_{\text{pH}}X_{\text{cat}}$, $X_{\text{pH}}X_t$ et $X_{\text{cat}}X_{[\text{MV10B}]}$ avec des valeurs de P inférieures à 0,05 [54]. Cette observation a été confirmée par le diagramme de Pareto. Les autres interactions ont présenté des effets insignifiants, comme le montrent des limites pratiquement parallèles (Figure VI.10.A) avec des valeurs P supérieures à 0,05.

Les Figures (VI.10.B) et (VI.10.C) présentent les tracés de surface tridimensionnels du taux de dégradation en fonction de $\text{cat} / [\text{H}_2\text{O}_2]$ et $\text{cat} / \text{temps}$ dans la dégradation sono-photo-Fenton de MV10B. Le taux de dégradation augmente fortement avec l'augmentation de la quantité du catalyseur et de la concentration de peroxyde d'hydrogène en même temps, et ce phénomène peut être expliqué par l'effet synergétique entre ces facteurs [12].

VI.6.5. Détermination des conditions optimales

Dans notre étude, l'objectif principal de l'optimisation est axé sur la détermination des conditions optimales de dégradation Sono-photo-Fenton du MV10B en milieu aqueux. La demande-cible a été considérée comme le taux d'élimination R(%) dans ses valeurs maximales pour obtenir un bon rendement de dégradation (Figure.VI.11).

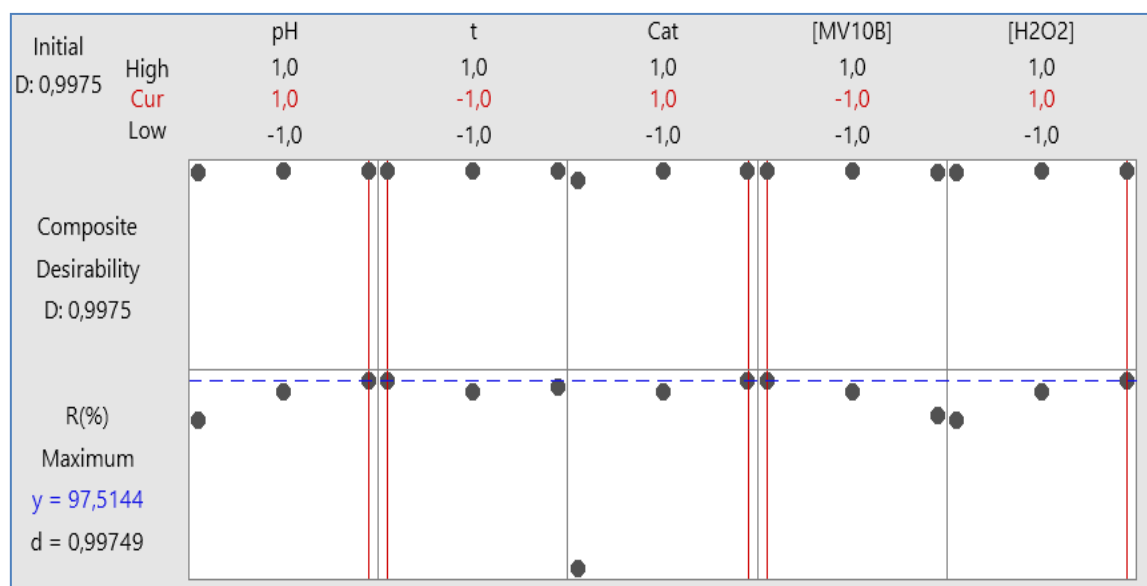


Figure VI.11. Optimisation de la réponse de la dégradation sono-photo-Fenton du MV10B.

La meilleure efficacité de dégradation du MV10B obtenue dans des conditions optimales est présentée dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5. Valeurs optimales de dégradation des MV10B par la sono-photo-Fenton.

Variables	Valeurs optimal
pH	3
Temps de sonication (t)	30 min
Concentration de photo-catalyseur (Cat)	50 mg L ⁻¹
concentration initial de colorant [MV10B]	10 mg L ⁻¹
Concentration de peroxyde d'hydrogène [H ₂ O ₂]	25 mg L ⁻¹
Taux de la dégradation expérimental R _{pred}	97.51 %
Taux de la dégradation prédit R _{Exp}	96.55 %

Des tests expérimentaux supplémentaires ont été réalisés dans les conditions optimales et ont été confirmés. Les résultats obtenus ont indiqué que le taux de dégradation la plus élevée R_{Exp} (%) (96,55%) était atteinte lorsque chaque valeur de facteur était classée comme la valeur optimale, ce qui était en bonne conformité avec le taux d'élimination prévue R_{pred} (%) (97,51%). Nous pouvons voir que la quantité de MV10B a été réduite de 50 à 1,72 mg L⁻¹ avec une efficacité de dégradation atteignant 96,55%. On s'attend à ce que cette enquête s'ouvre à l'application de la technique sono-photo-Fenton pour l'élimination du colorant Méthyle Violet 10B de matrices réelles.

VI.7. Mécanisme de dégradation

La dégradation du Méthyl Violet 10B a été obtenue grâce aux présences des radicaux libres tels que $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}_2^-$, qui ont été produits principalement de la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans la surface sous l'irradiation UV comme le montre la [Figure VI. 12](#). Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ possède des propriétés de semi-conducteur avec une bande optique de 2,25eV, qui a permis d'absorber les photons (hν) et produit les électrons (e⁻) et les (h⁺).

Les photoélectrons générés sur la surface du Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃. Pourrait non seulement capturer H₂O₂ pour produire $\cdot\text{OH}$, mais forme aussi $\cdot\text{O}_2$ avec oxygène dissous et (h⁺) pourrait réagir également avec l'eau ou l'hydroxyde pour générer $\cdot\text{OH}$. [13] L'apparition des radicaux libres hautement réactifs tels que les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et radicaux superoxydes ($\cdot\text{O}_2^-$) dans le milieu réactionnel provoque directement la dégradation de la molécule de Méthyl Violet 10B et oxyde sur des échantillons les molécules aiment le CO₂ et le H₂O selon les réactions suivantes: [14]

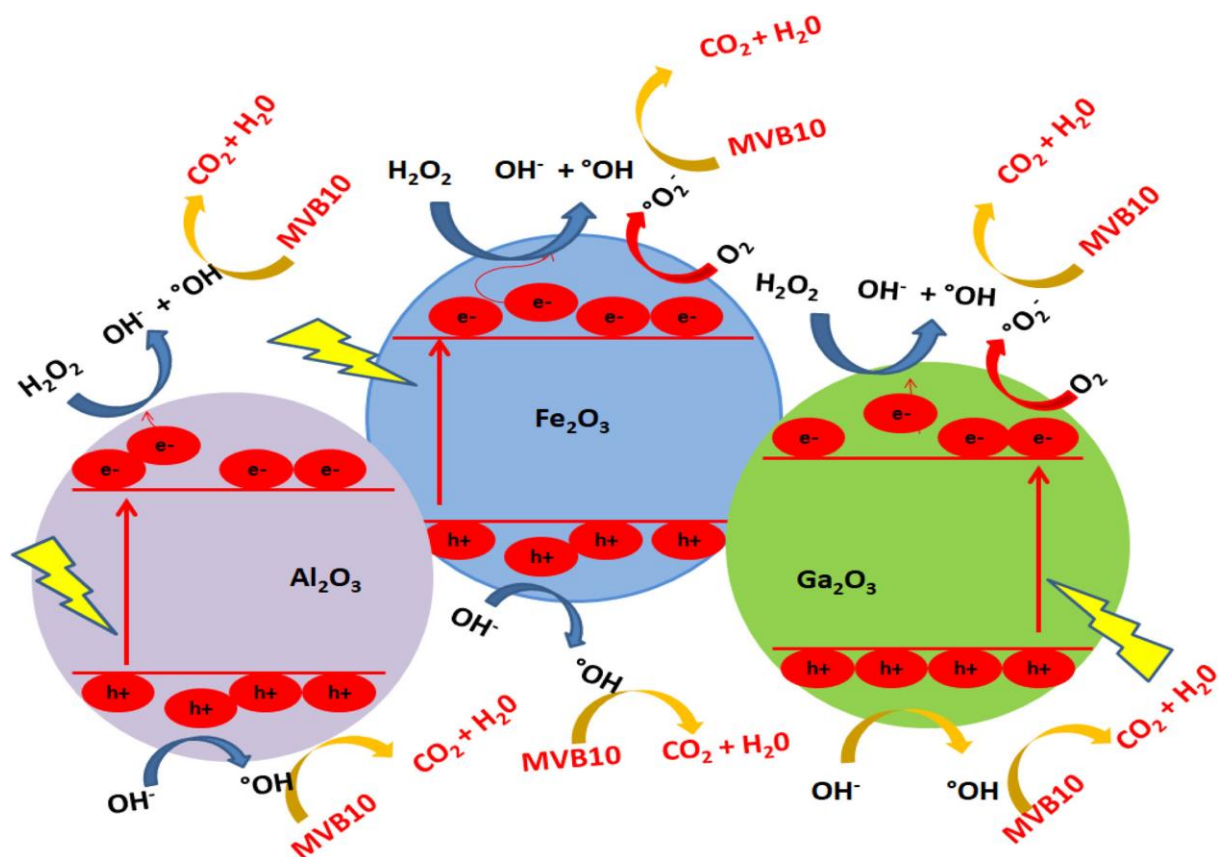
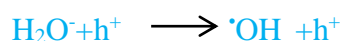
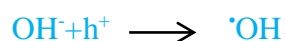
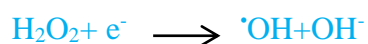
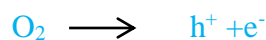
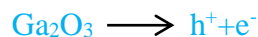
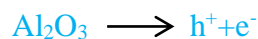


Figure VI.12. Mécanisme proposé de dégradation par sono-photo-Fenton du méthyle violet 10B en utilisant de Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃.

Afin de révéler les principales modifications de la structure du méthyle Violet 10B, les spectres UV-visible de la solution MVB10 ont été enregistrés entre 200 et 800 nm, en fonction du temps de réaction au cours du processus sono-photo-Fenton, les spectres obtenus sont présentés sur la [Figure VI.13](#).

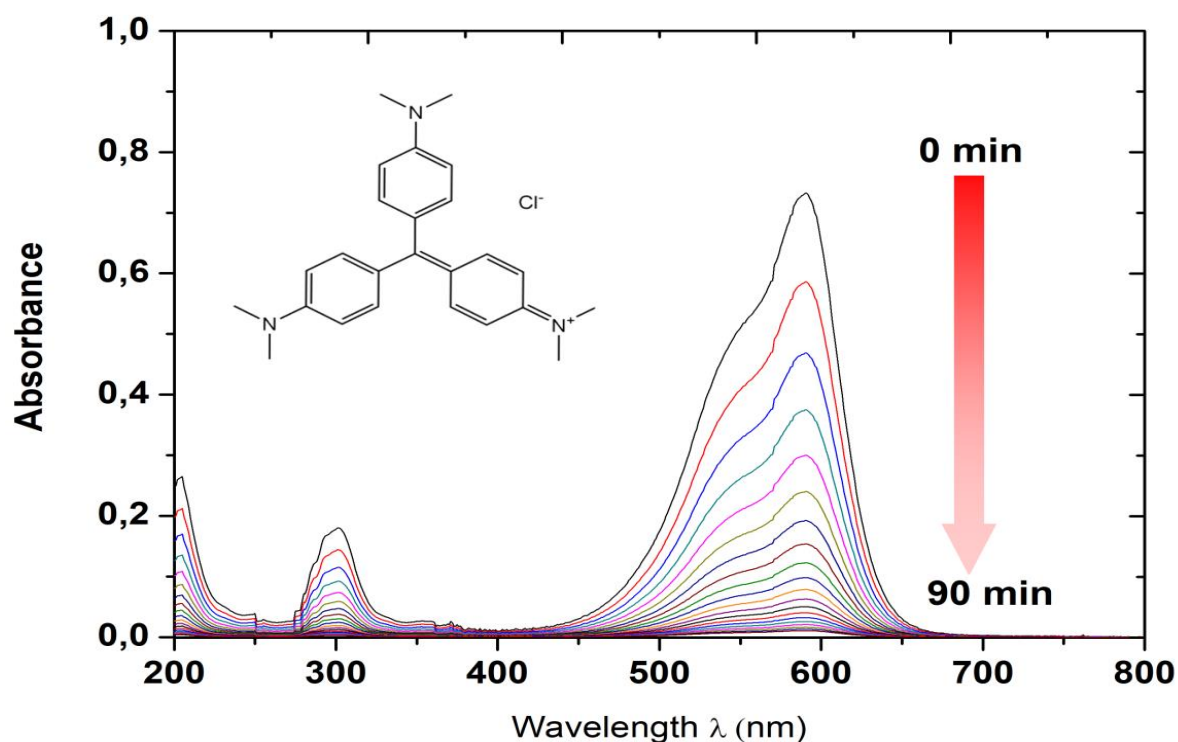


Figure.VI.13. Évolution des spectres UV Vis en fonction du temps de réaction pendant la dégradation par sono-photo-Fenton du méthyle violet 10.

On peut voir que la longueur d'onde d'absorbance maximale du MVB10 est dans le domaine du visible (593 nm). De plus, deux autres bandes ont été observées dans le domaine des ultraviolets à 210 et 305 nm. Les spectres obtenus montrent que les pics d'absorption diminuent rapidement avec l'évolution du temps de réaction, et disparaissent complètement après 90 minutes, sans apparition de nouvelle bande d'absorption même dans la région ultraviolette UV, indiquant que le méthyle violet 10B a été complètement oxydé.

VI.8. Récupération et régénération de la photo catalyseur

La récupération du catalyseur est considérée comme l'un des avantages les plus essentiels du procédé hétérogène de Fenton; il a été appliqué pour minimiser le coût élevé des procédés chimiques et réduire la pollution de l'environnement [16]. Cette technique était basée sur la séparation du photocatalyseur usagé du milieu réactionnel par filtration et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée, puis séché sous vide à 80 ° C pendant 1 heure sans aucun traitement chimique ou physique. Le catalyseur récupéré a été réutilisé au cours d'expériences successives. Ici, les performances de régénération du catalyseur ont été étudiées en déterminant le taux de dégradation MV10B dans des expériences de dégradation par sono-photo-Fenton en utilisant le catalyseur régénéré $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

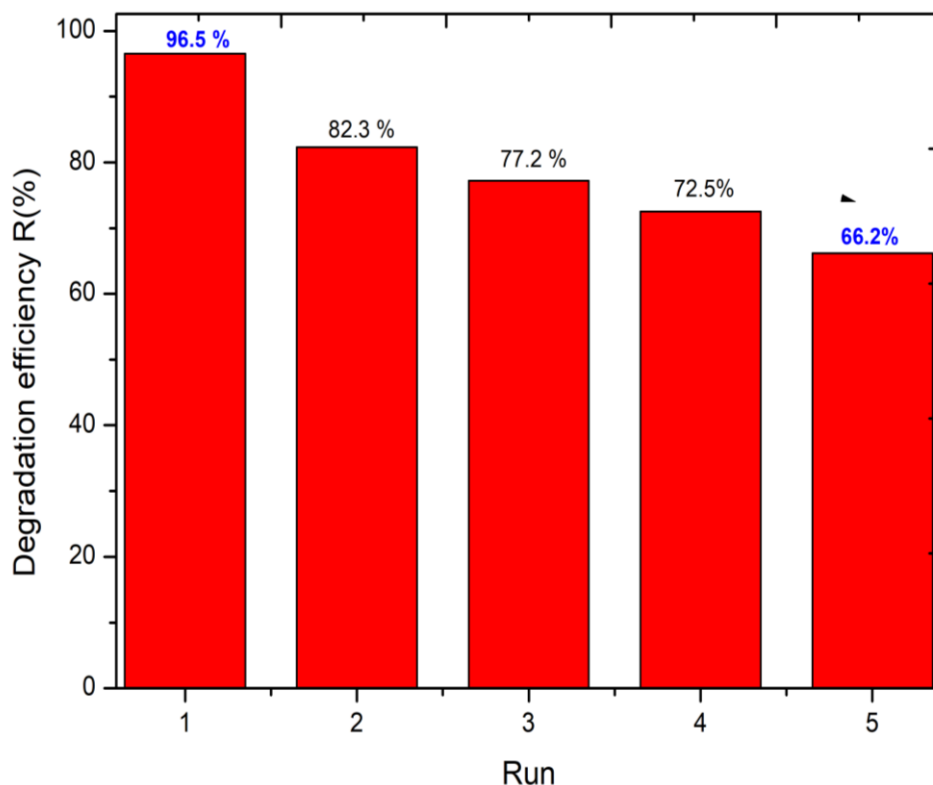


Figure VI.14. Évolution des performances catalytiques du Fe_2O_3 frais et recyclé -Catalyseurs $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ lors de la dégradation en sono-photo-Fenton de MV10B.

La [Figure.VI.14](#) indique clairement qu'après deux cycles de régénération, le taux de dégradation MV10B diminue considérablement de 96,5% à 82,3%, et après cinq cycles de régénération, le taux de dégradation atteint 66,2%, ce qui indique que l'activité catalytique de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est sensiblement affecté.

La diminution de l'activité catalytique de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ peut être expliquée par la réduction des sites actifs à la surface du catalyseur, donc due à l'accumulation du sous-produit de réaction adsorbé [17–18]. De plus, la lixiviation des particules de Fe_2O_3 de la surface du catalyseur après chaque cycle peut être un autre paramètre principal [18,19] qui pourrait provoquer une diminution de l'activité catalytique de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, comme le montrent les images MEB de catalyseurs $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ frais et recyclés pendant la dégradation sono-photo-Fenton du MV10B ([Figure. IV.15](#)).

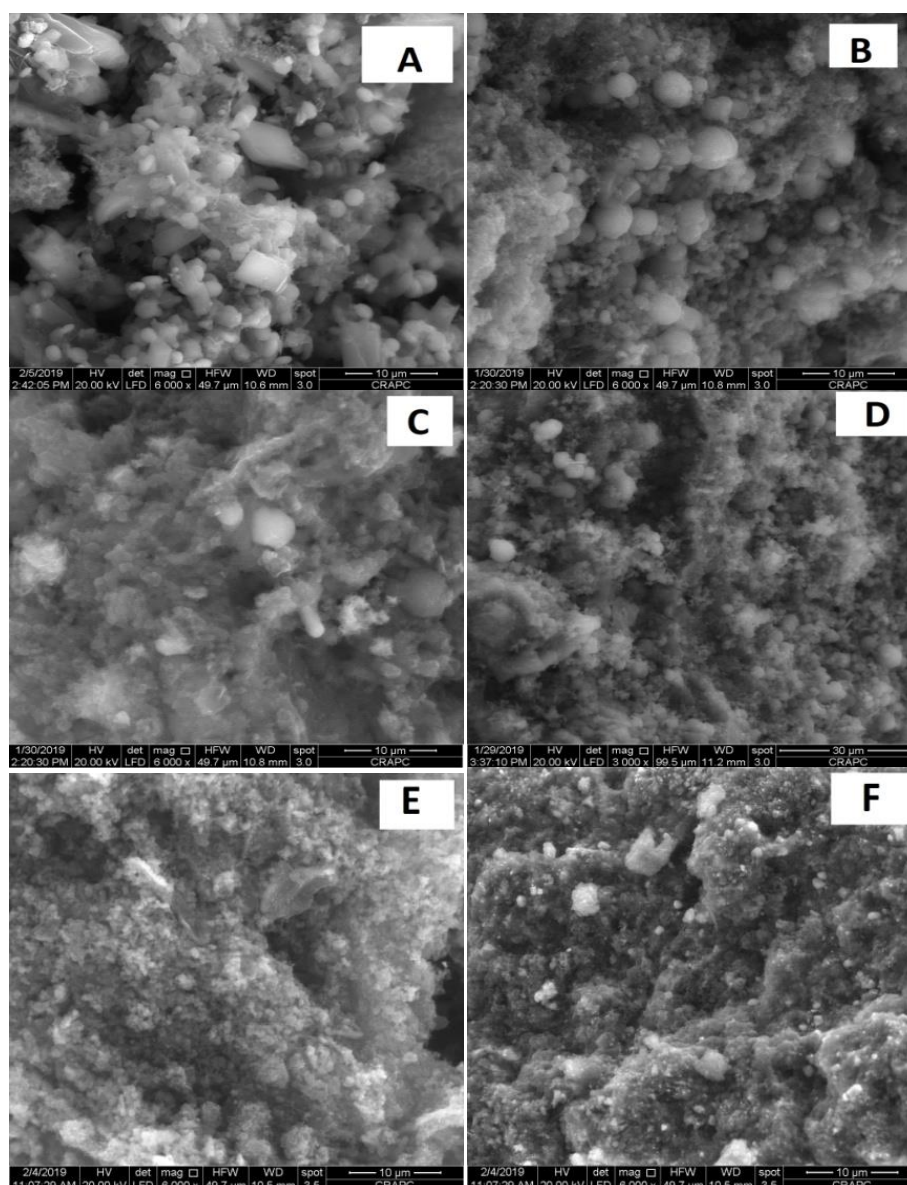


Figure VI.15. Images du MEB du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ avant utilisation (A) et : après la 1^{ère} régénération(B), 2^{ème} régénération(C), 3^{ème} régénération (D), 4^{ème} régénération (E), 5^{ème} régénération (F) .

Les spectres XRD du photo-catalyseur avant utilisation et récupéré ont été comparés pour étudier la modification de la structure de surface du catalyseur. La [figure VI.16](#) affiche les spectres XRD du catalyseur frais et récupéré rassemble les pics les plus importants, qui sont attribués aux phases principales de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Il est clair qu'il y a un léger affûtage des pics, cela peut s'expliquer par la lixiviation de certaines particules d'oxydes de la surface du photocatalyseur lors des utilisations d'une régénération, ce qui affecte leurs performances catalytiques.

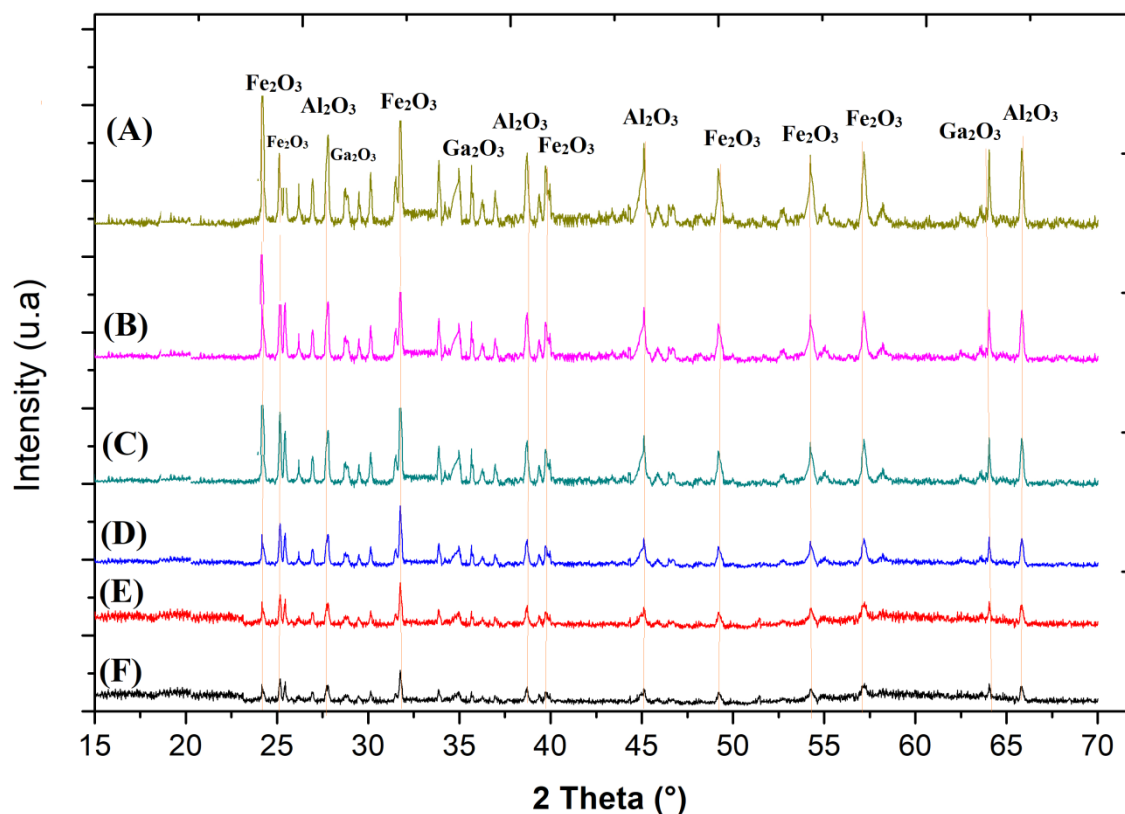


Figure.VI.16. Spectres XRD du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ avant utilisation (A) et recyclé : (B) après la 1^{ère} régénération, (C) 2^{ème} régénération, (D) 3^{ème} régénération, (E) 4^{ème} régénération, (F) 5^{ème} régénération.

VI.9. Application pour le traitement de matrices réelles

Plusieurs travaux scientifiques ont étudié la dégradation des colorants à l'aide des procédés sono et photo-Fenton; cependant, quelques-uns entre eux impliquent des effets de matrice d'eau [16]. L'étude de l'influence des composés minéraux et organiques présents dans un échantillon réel, comme la surface et l'eau de mer, sur la dégradation des colorants est considérée comme un intérêt particulier. Pour étudier les effets des matrices d'eau sur le processus sono-photo-Fenton, des expériences de dégradation ont été réalisées à l'aide de trois solutions contaminées préparées en dissolvant du méthyle violet 10B dans l'eau pure, douce et de l'eau de mer (Figure VI.17)

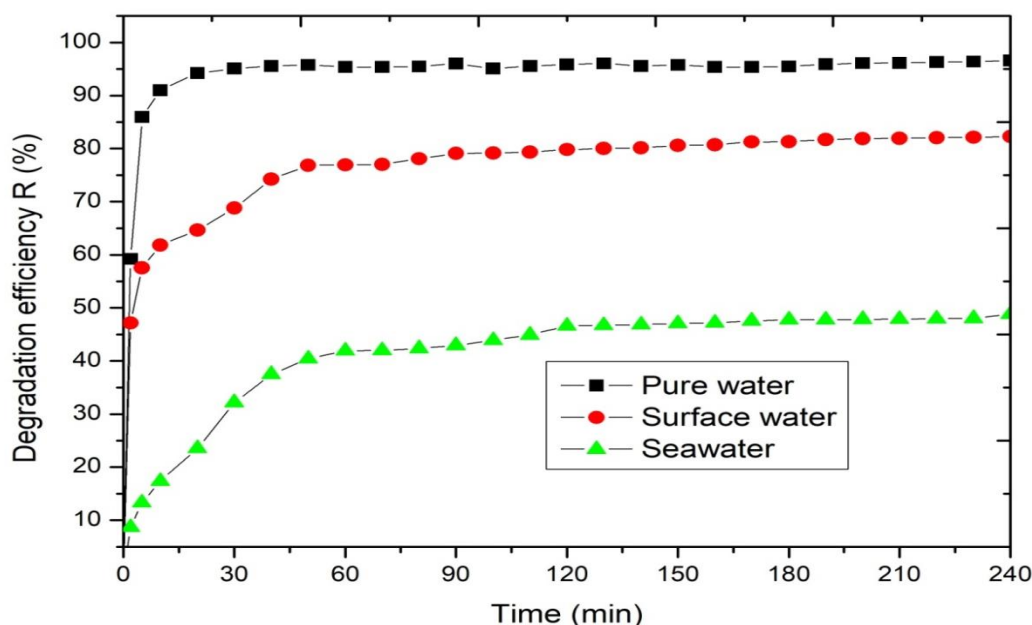


Figure VI.17. Evolution des efficacités de dégradation en fonction du temps de réaction lors de la dégradation du MV10B en eau pure, douce et en eau de mer sous conditions optimales.

D'après les résultats obtenus, on constate que le processus de dégradation dans l'eau pure est très rapide, avec un taux de dégradation atteignant 96,5% après 30 min de réaction, ce qui s'explique par l'élimination totale de MV10B. En revanche, la vitesse de dégradation est devenue lente dans le cas de l'eau douce avec une efficacité de dégradation de l'ordre de 80% après 50 min de réaction.

Dans le cas de la dégradation du MV10B en eau de mer, le taux de dégradation a été fortement affecté par rapport à celles obtenues en eau pure et douce; et le processus d'oxydation est devenu très lent après 30 minutes de réaction avec une efficacité de dégradation ne dépassant pas 60% même après 240 min de réaction.

Ce phénomène peut être expliqué par l'effet de divers composés organiques et inorganiques dans l'eau de mer, en particulier le chlorure de sodium, le sulfate de sodium et le nitrate de sodium. Il est à noter que l'apparition d'ions chlorure et sulfate a une influence importante sur le taux global du processus de dégradation, ces sels ont tendance à se fixer à la surface du catalyseur par des phénomènes d'adsorption et à couvrir les sites actifs du catalyseur utilisé, ce qui affecte négativement la dégradation du MV10B. En outre, les effets négatifs peuvent être attribués à la formation de complexes sulfate de fer et chlorure de fer et à l'effet de piégeage du chlorure vers OH° [20–21].

Les résultats obtenus sont en accord avec les études précédentes, où il a été rapporté que la présence de sels de sulfate et de chlorure dans les milieux réactionnels a des effets défavorables sur les systèmes photo-Fenton [21–22].

VI.10. Conclusion

Dans ce chapitre, l'optimisation de la conception factorielle complète (FFD) de la dégradation par sono-photo-Fenton du méthyle violet 10B a été réalisée en utilisant $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ comme photocatalyseur. Dans notre étude, nous avons constaté que les principaux paramètres influençant le processus de photo-Fenton sont le pH moyen, le temps de photosonication, la concentration de catalyseur, la concentration initiale du colorant et la quantité de peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus indiquent que la concentration de catalyseur et la quantité de peroxyde d'hydrogène présentent l'effet le plus important dans cette étude. De plus, le pH moyen, le temps de photosonication et la concentration initiale du MV10B prédéfinissent un effet significatif positif. L'analyse de régression indique une bonne corrélation entre le taux de dégradation observée ($R_{\text{Exp}}\%$) et estimée ($R_{\text{pred}}\%$), qui a confirmé la validité et la faisabilité de ce modèle, avec des valeurs R^2 élevées et significatives atteignant 99,15% et des valeurs R^2_{adj} de 98,39%. L'optimisation du procédé sono-photo-Fenton indique que les meilleures conditions déterminées par le modèle adopté sont les suivantes: pH moyen = 3, concentration de catalyseur de 50 mg L^{-1} , concentration initiale du colorant de 10 mg L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ et 30 min de temps de photosonication. La génération d'une étude de catalyseur fournit un bon rendement lors de la dégradation sono-photo-Fenton du MV10B avec l'avantage d'une recyclabilité du catalyseur jusqu'à cinq essais sans aucun traitement chimique ou physique. Les résultats obtenus ont montré que la technique sono-photo-Fenton peut être considérée comme un procédé de prétraitement prometteur pour les eaux usées de colorants récalcitrants dans des matrices réelles.

Références

- [1] Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Factorial Experimental Design for the Optimization of Catalytic Degradation of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Fenton Process. *Water Resour. Ind.*, **2016**, (15), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002>.
- [2] García-Espinoza, J. D.; Robles, I.; Gil, V.; Becerril-Bravo, E.; Barrios, J. A.; Godínez, L. A. Electrochemical Degradation of Triclosan in Aqueous Solution. A Study of the Performance of an Electro-Fenton Reactor. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, 7 (4), 103228. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103228>.
- [3] Sennaoui, A.; Alahiane, S.; Sakr, F.; Tamimi, M.; Ait Addi, E. H.; Hamdani, M.; Assabbane, A. Comparative Degradation of Benzoic Acid and Its Hydroxylated Derivatives by Electro-Fenton Technology Using BDD/Carbon-Felt Cells. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, 7 (2), 103033. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103033>.

- [4] Busca, G.; Lorenzelli, V.; Ramis, G.; Willey, R. J. Surface Sites on Spinel-Type and Corundum-Type Metal Oxide Powders. *Langmuir*, **1993**, 9 (6), 1492–1499. <https://doi.org/10.1021/la00030a012>.
- [5] Rodríguez Delgado, M.; Otero Areán, C. Surface Chemistry and Pore Structure of β -Ga₂O₃. *Mater. Lett.*, **2003**, 57 (15), 2292–2297. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01214-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01214-4).
- [6] Djebli, A.; Boudjemaa, A.; Bendjeffal, H.; Mamine, H.; Metidji, T.; Bekakria, H.; Bouhedja, Y. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Zn@[Fe(CN)₅NO] Complex under Sunlight Irradiation. *Inorg. Nano-Metal Chem.*, **2020**, 1–8. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1735428>.
- [7] Mamine, H.; Bendjeffal, H.; Djebli, A.; Metidji, T.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Structural and Optical Properties of [M(8-HQ)₂(H₂O)₂] {M = Ni(II), Co(II)} Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition Method. *Inorg. Nano-Metal Chem.*, **2020**, 50 (5), 374–381.
- [8] Shokri, A. Application of Sono–Photo-Fenton Process for Degradation of Phenol Derivatives in Petrochemical Wastewater Using Full Factorial Design of Experiment. *Int. J. Ind. Chem.*, **2018**, 9 (4), 295–303. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0159-y>.
- [9] Ramachandran, G.; Kumarasamy, T. Degradation of Textile Dyeing Wastewater by a Modified Solar Photo-Fenton Process Using Steel. **2013**, 41 (3), 267–274. <https://doi.org/10.1002/clen.201100462>.
- [10] Xing, X.; Zhang, Z.; Hu, X.; Wu, R.; Xu, C. Antidiabetic Effects of Artemisia Sphaerocephala Krasch . Gum , a Novel Food Additive in China , on Streptozotocin-Induced Type 2 Diabetic Rats. **2009**, 125, 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2009.07.021>.
- [11] Saghi, M.; Mahanpoor, K. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Aqueous Solutions by Nanospherical α -Fe₂O₃ Supported on 12-Tungstosilicic Acid as Catalyst: Using Full Factorial Experimental Design. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2017, pp 297–313. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0108-6>.
- [12] Gharaee, A.; Khosravi-Nikou, M. R.; Anvaripour, B. Hydrocarbon Contaminated Soil Remediation: A Comparison between Fenton, Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Processes. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2019**, 79, 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.033>
- [13] Hasan, S. H.; Srivastava, P.; Talat, M. Biosorption of Pb(II) from Water Using Biomass of Aeromonas Hydrophila: Central Composite Design for Optimization of Process Variables. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 168 (2–3), 1155–1162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.142>*

- [15] Zhang, H.; Gao, H.; Cai, C.; Zhang, C.; Chen, L. Decolorization of Crystal Violet by Ultrasound/ Heterogeneous Fenton Process. *Water Sci. Technol.*, **2013**, 68 (11), 2515–2520. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.539>.
- [16] Wang, Y.; Zhou, H.; Yu, F.; Shi, B.; Tang, H. Fractal Adsorption Characteristics of Complex Molecules on Particles — A Case Study of Dyes onto Granular Activated Carbon (GAC). **2006**. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.044>.
- [18] Di Luca, C.; Massa, P.; Fenoglio, R.; Cabello, F. M. Improved Fe₂O₃/Al₂O₃ as Heterogeneous Fenton Catalysts for the Oxidation of Phenol Solutions in a Continuous Reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2014**, 89 (8), 1121–1128. <https://doi.org/10.1002/jctb.4412>.
- [19] Munoz, M.; Pedro, Z. M. De; Menendez, N.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. Applied Catalysis B: Environmental A Ferromagnetic -Alumina-Supported Iron Catalyst for CWPO . Application to Chlorophenols. *Applied Catal. B, Environ.*, **2013**, 136–137, 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.002>.
- [20] Lounis, M.; Samar, M. E.; Hamdaoui, O. Sono-Electrochemical Degradation of Orange G in Pure Water, Natural Water, and Seawater: Effect of Operating Parameters. *Desalin. Water Treat.*, **2016**, 57 (47), 22533–22542. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1129513>.
- [21] Bandala, E. R.; Brito, L.; Pelaez, M. Degradation of Domoic Acid Toxin by UV-Promoted Fenton-like Processes in Seawater. *Desalination*, **2009**, 245 (1–3), 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.015>.
- [22] De Laat, J.; Le, T. G. Effects of Chloride Ions on the Iron(III)-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide and on the Efficiency of the Fenton-like Oxidation Process. *Appl. Catal. B Environ.*, **2006**, 66 (1–2), 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.008>.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, la dégradation du Méthyl violet10B a été réalisée en utilisant la photo-Fenton, la sono-Fenton et la sono photo-Fenton en mode homogène et hétérogène comme des techniques d'oxydation. Les principaux paramètres influençant le processus de la dégradation du MV10B à savoir le pH du milieu, la concertation du catalyseur, la dose du peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du colorant et le temps de réaction ont été optimisés, en utilisant un plan factoriel complet. Les résultats obtenus montrent que :

Dans le cas de la sono Fenton, les résultats obtenus montrent que les facteurs $X_{[H_2O_2]}$, X_{pH} , X_t , étaient très significatifs. Par contre, les autres facteurs n'est pas significatifs avec une valeur p supérieure à 0,05. L'analyse de régression indique une corrélation appréciable entre le taux de dégradation observée ($R_{Exp\%}$) et prédit ($R_{pred\%}$), qui a confirmé la validité de ce modèle, avec des valeurs R^2 atteignant 88,55% et des valeurs R^2_{adj} de 76,70%.

Dans le cas de la photo Fenton les quatre facteur $X_{[H_2O_2]}$, X_{pH} , $X_{Fe^{+2}}$, $X_{[MVB10]}$, et $X_{[MVB10]X_{[H_2O_2]}}$, ont des effets très significatifs, et les termes $X_{Fe^{+2}}$, $X_{[MVB10]}$, X_{pH} , $X_{Fe^{+2}}$ et $X_{pH}X_{[MVB10]}$ présentaient une signification positive. Par contre, les paramètres $X_{Fe^{+2}}$; $X_{[MVB10]}$ n'est pas significatif avec une valeur P supérieure à 0,05. L'analyse de régression indique une bonne corrélation entre le taux de dégradation observée ($R_{Exp\%}$) et prédit ($R_{pred\%}$), qui a confirmé la validité de ce modèle, avec des valeurs R^2 de 99,15% et des valeurs R^2_{adj} de 98,39%. Les conditions optimales déterminées par le modèle adopté sont les suivantes: un pH de la solution égal à 3, la concertation des ions freux de l'ordre de $2,55 \cdot 10^{-3}$ mol. L⁻¹, la dose du peroxyde d'hydrogène égal à 0,05 mol. L⁻¹ et la concentration initiale du MVB10 est de 20 mg/l.

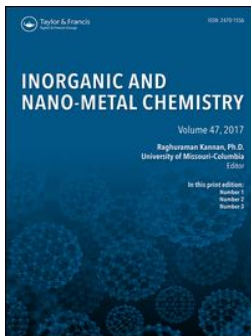
Dans la troisième partie de cette étude, les résultats obtenus montrent que la quantité du catalyseur et la quantité de peroxyde d'hydrogène présentent l'effet le plus important sur la dégradation du méthyle violet 10B. De plus, le pH du milieu, le temps de photo-sonication et la concentration initiale de MV10B prédéfinissent un effet significatif positif. Ainsi que l'analyse de régression indique une bonne corrélation entre l'efficacité de dégradation observée ($R_{Exp\%}$) et estimée ($R_{pred\%}$), qui a confirmé la validité et la faisabilité de ce modèle, avec des valeurs R^2 99,15% et des valeurs R^2_{adj} de 98,39%.

L'optimisation du procédé sono-photo-Fenton indique que les meilleures conditions déterminées par ce modèle sont les suivantes: $\text{pH} = 3$, qualité du catalyseur de 50 mg L^{-1} , concentration initiale du colorant est de 10 mg L^{-1} , $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ de 25 mg L^{-1} .

L'étude de la génération du catalyseur présente une bonne efficacité lors de la dégradation du MV10B avec l'avantage d'un recyclage et réutilisation du catalyseur jusqu'à cinq essais sans aucun traitement chimique ou physique. Les résultats obtenus ont montré que la technique sono-photo-fenton peut être considérée comme un procédé de prétraitement prometteur pour les eaux usées de colorants récalcitrants dans des matrices réelles.

En perspectives, la suite possible de ce travail pourrait consister à orienter les recherches vers un rejeté réelle contenant le méthyl violet 10 B ou d'autres polluants organique.

Publication



Heterogeneous sono-photo-Fenton degradation of methyl violet 10B using $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as a new photocatalyst

Hamida Bekakria , Hacene Bendjefal , Abdelkrim Djebli , Hadjer Mamine , Toufek Metidji & Zahia Benrdjem

To cite this article: Hamida Bekakria , Hacene Bendjefal , Abdelkrim Djebli , Hadjer Mamine , Toufek Metidji & Zahia Benrdjem (2020): Heterogeneous sono-photo-Fenton degradation of methyl violet 10B using $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as a new photocatalyst, Inorganic and Nano-Metal Chemistry, DOI: [10.1080/24701556.2020.1852430](https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852430)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852430>



Published online: 03 Dec 2020.



Submit your article to this journal [↗](#)




View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Heterogeneous sono-photo-Fenton degradation of methyl violet 10B using $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as a new photocatalyst

Hamida Bekakria^a, Hacene Bendjeffal^{a,b} , Abdelkrim Djebli^{a,c}, Hadjer Mamine^a, Toufek Metidji^a, and Zahia Benrdjem^a

^aLaboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes (LTEVDI), Badji Mokhtar University, Annaba, Algeria; ^bHigher School of Technological Education (ENSET), Skikda, Algeria; ^cCentre de recherche scientifique et technique en analyses physicochimiques (CRAPC), Tipaza, Algeria

ABSTRACT

This study focuses on the use of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as a new photocatalyst for the sono-photo-Fenton degradation of Methyl violet 10B. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ was prepared using the chemical precipitation method and characterized by various techniques, such as BET, FTIR, SEM, and XRD. The optical properties of the photocatalyst were investigated, and the optical band gap was found to be 2.25 eV. The effects of five factors, including the H_2O_2 dose, catalyst amount, time, MV10B initial concentration, and pH, were optimized using the full factorial design. Additionally, the regression quadratic model representing the MV10B removal efficiency of sono-photo-Fenton was developed and validated the experimental design. The optimal parameters were found as, 25 mg L^{-1} of H_2O_2 dose, 50 mg L^{-1} of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ amount, 10 mg L^{-1} of dye initial concentration, 30 min of photosonication time, and pH 3. Good results were found with consequential total MV10B degradation within 30 min and removal efficiency greater than 96.5%.

ARTICLE HISTORY

Received 22 July 2020
Accepted 18 October 2020

KEYWORDS

Optimization; sono-photo-Fenton; degradation; methyl violet 10B; $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Introduction

The contamination of aqua mediums such as lakes, rivers, and seas by various organic or inorganic dyes and their derivatives has become a serious problem in our environment^[1-3]; the diffusion of these hazards is due to the large development of chemical and petrochemical industrial activities worldwide. For example, large amounts of triphenylmethane dyes are used to colourize diverse industrial products such as papers, textiles, wood, and leather.^[4-6] These dyes are characterized by many chromophore groups linked to three aromatic rings, namely, methyl violet 10B, brilliant green, malachite green, phenol red, and fuchsine acid.

Methyl violet 10B is a gentian violet compound and a nonbiodegradable recalcitrant.^[7,8] This dye becomes a toxic dye due to its harmful effect on environmental processes and subsequently affects the gills of aquatic organisms and disrupts their spawning sites and refuges.^[7,9-11] The toxicity of MV10B is enhanced through bioaccumulation and can be transported and released in different places, e.g., aqua media, sols, and foods.^[7,12,13] Previous studies showed that MV10B has a high degree of toxicity to animals, and noteworthy, the most common signs of poisoning are lethargy occurring approximately 1 h after doses with anorexia in a group of animals.^[7,12] These results also indicated a lethal dose intake in mice (LD_{50}) estimated at 0.33 g kg^{-1} .^[12] For humans, methyl violet 10B contamination leads to harmful effects, including skin irritation, sensitivity, eye irritation, irritation

of the mucous membrane and bladder, irritation of the digestive system, nausea, vomiting, diarrhea and mild abdominal pain following administration of greater doses than $2.1 \times 10^{-3} \text{ g kg}^{-1}$ of body weight.^[7,8,12] Other studies have also indicated that the use of ingredients in direct hair dye as nonoxidizing can be carcinogenic in humans.^[7,12]

In recent years, several practical physicochemical techniques have been developed to remove dyes from aqua media, including microbial biodegradation,^[5] adsorption,^[14-16] electrochemical degradation,^[17,18] chemical precipitation^[19,20] ozonation,^[21] and photocatalysis.^[22] However, many of these techniques are not efficient and too expensive or generate another kind of pollution, especially when used for treating large waste streams. Therefore, Fenton techniques are among the most practical and economical techniques used to remove dye compounds. Recently, sono-photo-Fenton technologies have been accepted as efficient ways for the degradation of organic dyes and their derivatives from aquatic media.^[23,24] These techniques are based on in situ generations of free radicals ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ and $\cdot\text{O}_2^-$) from O_2 , H_2O_2 , and water and are involved in dye degradation. Additionally, these techniques can be considered clean processes because the total decomposition of dyes generates only CO_2 and H_2O , without secondary pollution.^[25,26]

Several studies have reported that the sono-photo-Fenton degradation of Methyl violet 10B in aqueous media can be used as a simple and economical technique for the removal

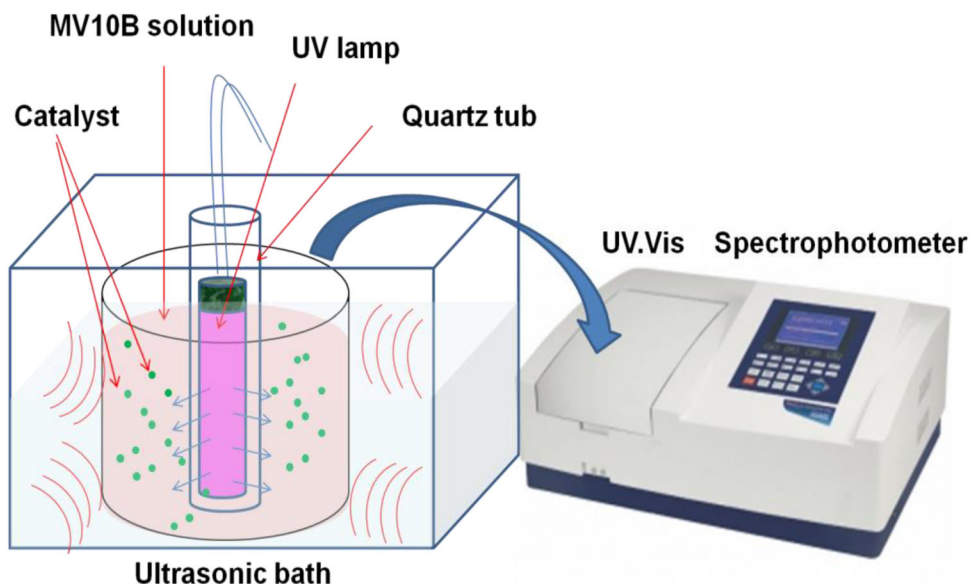


Figure 1. Schematic detail of the reactor used for the sono-photo-Fenton degradation of Methyl violet 10B.

of contamination from water.^[5,10,27–29] The mechanism of this technique is sensitive to many operational factors, including H_2O_2 dose, photocatalyst amount, temperature, medium pH, and photosonication time. Studying the influence of each and all parameters is quite tedious and time-consuming.^[30–33] Thus, a factorial design can reduce the experimental difficulties by optimizing all the affecting factors together at the same time. This operation is applied to attain the best overall optimization of the dye degradation process.^[33–35] The design determines the effect of each factor alone on the treatment process, in addition to the factor effect through changing the level of other factors associated with that factor in this experiment. Interaction effects of operation factors can be achieved using only experimental design.^[33,35,36] This method was used to reduce the time, the number of experiments, and the process total cost and to obtain good results.^[37] The uses of factorial designs offer more one-factor-at-a-time, which makes these experiences more well organized and allows the detection of interactions between the effecting factors.^[33,35–37] In the present work, we were interested in the optimization of the heterogeneous sono-photo-Fenton degradation of Methyl violet 10B in aqueous medium using a newly synthesized catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. The optimization was realized using a full factorial experimental design. To obtain a suitable removal of this dye from the aqueous medium, five parameters were selected to create the full factorial design with two levels, including the H_2O_2 dose, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ amount, MV10B dye initial concentration, medium pH, and photosonication time.^[30,38,39] The study of the effects of factors and their interaction on the degradation efficiency allows the determination of the optimum conduction. Additionally, the recovery and regeneration of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ catalyst were realized to study the stability of this catalyst. The optimal conditions were applied for the treatment of freshwater and seawater as real matrixes, taken from the

Mediterranean Sea and Sybouse River in the Annaba region (East of Algeria).

Experimental

All chemical reagents were prepared using analytical grade compounds. A stock standard solution of Methyl violet 10B was prepared by dissolving 500 mg of $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ in 1 L of double-distilled water. The photocatalyst was prepared in an aqua solution using ferric nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, aluminum nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, and gallium nitrate $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. The medium pH was adjusted using nitric acid (HNO_3) and sodium hydroxide (NaOH) solutions.

Catalyst synthesis

The photocatalyst ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$) was synthesized in a wt% ratio of 33/33/33% using the chemical precipitation method, following a well-defined protocol. Then, 100 ml sodium hydroxide solution (0.1 mol L^{-1}) was added dropwise to 250 ml precursor's solution, which was prepared by dissolving 2.41 g of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 2.12 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, and 2.5 g of $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ in ethanol/water (50/50) under a vigorous steerer. After a few minutes, the clear solution became cloudy due to the formation of the metal hydroxide; the mixture was placed under stirring at 60°C for 24 h. Finally, the obtained precipitate was filtered and washed several times with ethanol and distilled water and dried in a vacuum at 100°C for 3 h. The dried brown material was thermally treated in an oven at 700°C for 12 h. The synthesized catalyst was characterized using a Bruker-D8 advance XRD diffractometer with varying diffraction angle 2θ from 15° to 70° . The FTIR spectrum of this catalyst was registered by an FTIR-8700 FT-IR spectrometer; the FTIR spectrum was recorded in the wavelength range of $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. The surface micrograph

Table 1. Experimental ranges and levels of the factors used in the optimization.

Factors	Symbols	Lower level (-1)	Central point (0)	Higher level (+1)
pH	X_{pH}	2	2.5	3
Time (min)	X_t	30	60	90
Cat mg L ⁻¹	X_{Cat}	5	27.5	50
[MV10B] mg L ⁻¹	$X_{[MV10B]}$	10	30	50
[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	$X_{[H_2O_2]}$	5	15	25

images were obtained on an FEI-Quanta200-SEM microscope. The UV-Vis reflectance and absorbance spectra were recorded with a SPECORD 200-Analytik Jena spectrophotometer. The recorded reflectance spectrum is used to determine the photocatalyst optical band gap energy (E_g).

Experimental procedure

The sono-photo-Fenton degradation experiments were performed at room temperature using an ultrasonic reactor assisted by a mercury vapor UV lamp immersed vertically with quartz tub in the middle of the reactor, as shown in Figure 1. The degradation was realized following a well-defined protocol, and 180 mL of methyl violet 10B solution was placed in a 250 mL cylindrical Pyrex Flask. The medium pH was controlled using nitric acid (0.1 mol L⁻¹) and sodium hydroxide (0.1 mol L⁻¹) solutions before the addition of the Fenton reagents. After that, a definite amount of H₂O₂ was added to the dye solution; at the same moment, the desired amount of catalyst Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ was added under sonication and UV irradiation at 254 nm. After each experiment, the residual concentration of MV10B was determined using a UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 593 nm. The degradation efficiency $R_{\%}$ was determined using the following equation:

$$R_{(\%) } = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

where C_0 and C_f are the initial and residual concentrations, respectively, after treatment with MV10B (mg L⁻¹).

Experimental design for optimization

A statistical method was chosen for the optimization of the sono-photo-Fenton degradation process; the physicochemical parameters affecting are multiplied by the number of the associated factor. A complete factorial plan of two levels with five variables has been selected in a first approach (2⁵), and each variable assumes two values or levels. The studied variables were the solution pH, the amount of H₂O₂, the Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ dose, the initial concentration of MVB10, and the photsonication time. Table 1 shows the input factors and their levels in the experiment.

To investigate the different interactions between the physicochemical factors that affect the reaction, we used the full factor design method with five independent factors at various levels (Table 1), including the medium pH (X_{pH}), photsonication time (X_t), Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ dose (X_{Cat}), MV10B concentration ($X_{[MV10B]}$) and hydrogen peroxide dose

Table 2. Full factorial design matrix and the values of the observed and predicted removal efficacy.

Run number	pH	Time	Cat	[MV10B]	[H ₂ O ₂]	Removal efficacy R(%)	
						R_{Exp} (%)	R_{Pred} (%)
1	-1	-1	-1	-1	-1	14.11	13.66
2	1	-1	-1	-1	-1	33.23	33.13
3	-1	1	-1	-1	-1	30.05	30.05
4	1	1	-1	-1	-1	38.00	43.12
5	-1	-1	1	-1	-1	77.10	76.74
6	1	-1	1	-1	-1	90.24	88.88
7	-1	1	1	-1	-1	89.00	84.54
8	1	1	1	-1	-1	88.71	90.28
9	-1	-1	-1	1	-1	1.21	3.77
10	1	-1	-1	1	-1	24.00	21.36
11	-1	1	-1	1	-1	25.09	22.21
12	1	1	-1	1	-1	35.06	33.41
13	-1	-1	1	1	-1	73.00	72.52
14	1	-1	1	1	-1	80.00	82.78
15	-1	1	1	1	-1	76.34	82.37
16	1	1	1	1	-1	90.00	86.24
17	-1	-1	-1	-1	1	36.40	39.77
18	1	-1	-1	-1	1	58.00	55.99
19	-1	1	-1	-1	1	53.00	53.10
20	1	1	-1	-1	1	69.00	62.93
21	-1	-1	1	-1	1	88.72	88.63
22	1	-1	1	-1	1	96.55	97.51
23	-1	1	1	-1	1	91.52	93.37
24	1	1	1	-1	1	94.00	95.86
25	-1	-1	-1	1	1	31.75	28.31
26	1	-1	-1	1	1	39.98	42.65
27	-1	1	-1	1	1	43.00	43.70
28	1	1	-1	1	1	47.00	51.65
29	-1	-1	1	1	1	84.00	82.84
30	1	-1	1	1	1	90.18	89.85
31	-1	1	1	1	1	91.00	89.63
32	1	1	1	1	1	92.00	90.25
33	0	0	0	0	0	94.00	95.00
34	0	0	0	0	0	95.00	95.00
35	0	0	0	0	0	96.00	95.00

($X_{[H_2O_2]}$). All experiments were performed at ambient temperature, along with three repetitions at the central point.

The removal efficacy $R_{\%}$ was chosen as a response Y to obtain the optimum conditions of MV10B degradation. The examination of the obtained data was realized by Minitab software, which allows us to deduce the main effects and the interactions between the different factors.^[35,40] In this study, the total number of realized experiments is given as $N^{br}_{exp} = 2^{\epsilon} + P$.

where ϵ is the number of tested factors and P represents the number of central points applied to test for quadratic terms between low and high levels; these central points are used to estimate the clarity and curvature of the applied model.^[35,41] Thus, 35 experiments were performed in this study, including a combination of the studied factor levels, as shown in Table 2.

The factorial design results indicated in terms of a regression model and the theoretical response (Table 2) can be practiced^[35,40] by Eq. (2):

$$\begin{aligned}
 Y(\%) = & a_0 + a_1X_{pH} + a_2X_t + a_3X_{cat} + a_4X_{[MV10B]} \\
 & + a_5X_{[H_2O_2]} + a_{12}X_{pH}X_t + a_{13}X_{pH}X_{cat} + a_{14}X_{pH}X_{[MV10B]} \\
 & + a_{15}X_{pH}X_{[H_2O_2]} + a_{23}X_tX_{cat} + a_{24}X_tX_{[MV10B]} \\
 & + a_{25}X_tX_{[H_2O_2]} + a_{34}X_{cat}X_{[MV10B]} + a_{35}X_{cat}X_{[H_2O_2]} \\
 & + a_{45}X_{[MV10B]}X_{[H_2O_2]} + \xi \quad (2)
 \end{aligned}$$

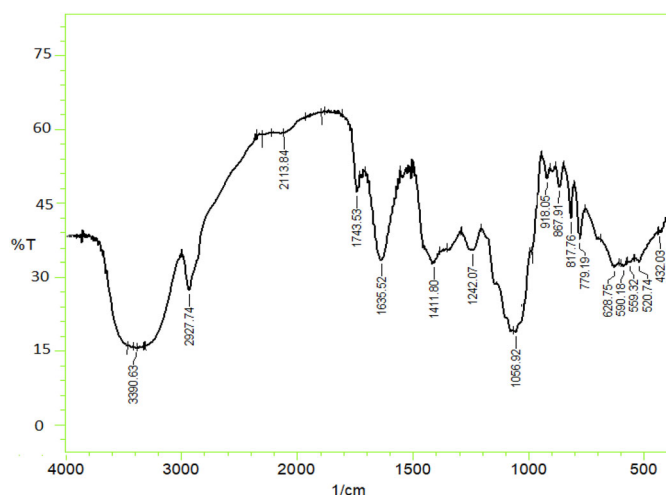


Figure 2. Infrared spectrum of the synthesized catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

where ζ is the residual term, a_0 is the average value of the result; a_1, a_2, a_3, a_4 and a_5 are the linear coefficients; and $a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{15}, a_{23}, a_{24}, a_{25}, a_{34}, a_{35}$, and a_{45} symbolize the interaction coefficients. The symbols X_{pH} , X_b , X_{Cab} , $X_{[MV10B]}$ and $X_{[H_2O_2]}$ correspond to the studied factors in the model.^[35,41]

Results and discussion

Characterization of the photocatalyst

The most essential aspects concerning the infrared spectra of metallic oxides are related directly to the M-O vibration band (ν_{M-O}) in the wavelet range (2200 cm^{-1} – 1900 cm^{-1}). The FTIR spectrum of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Figure 2) presents the characteristic bands of the Al-O- vibration band (ν_{Al-O}) at $423.03, 590.18\text{ cm}^{-1}, 779.19, 1242.07$ and 1635.52 cm^{-1} , and these peaks at $559.32, 628.75, 867.91$, and 1056.92 cm^{-1} correspond to the Fe-O vibration band (ν_{Fe-O}). Other peaks observed at $520.74, 817.76, 1743.53$, and 2113.84 cm^{-1} are related to the Ga-O vibration band (ν_{Ga-O}). However, the strong bands observed between 2927.74 and 3390.93 cm^{-1} are attributed to the hydroxyl vibration (ν_{OH}) of the adsorbed water.^[42–44]

The Brunauer – Emmett – Teller specific surface area is considered an essential factor for increasing the catalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. This parameter was determined using the N_2 gas adsorption/desorption BET plot (Figure 3). The analysis of the obtained isotherm indicates that the BET surface area of synthesized $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ reached $280.48\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, with a pore volume of $0.68\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ and pore diameter above 6.1 nm .

Scanning electron microscopy is considered an essential apparatus used in characterizing catalyst morphology by direct two dimensions of surface imaging.^[45] Figure 4 shows a typical SEM micrograph of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. It can be observed that the surface of this catalyst has a heterogeneous microstructure with a grain size varying between $3\text{ }\mu\text{m}$ and $10\text{ }\mu\text{m}$. The nonuniformity of the surface of this catalyst is essentially due to the heterogeneity of its structure, generating many activated sites and intergranular pores as cavities

with very reduced dimension sizes; this quality explains the good surface area of the synthesized catalyst.^[46]

The X-ray spectrum of the as-synthesized catalyst clearly shows the appearance of several patterns related to its basic components, as shown in Figure 5, where we observe the presence of peaks located at $57.42^\circ, 54.08^\circ, 49.47^\circ, 40.64^\circ, 35.63^\circ, 33.12^\circ$, and 24.16° , which are attributed to the indexed plants (012), (104), (110), (113), (024), (116), and (018), respectively, proving the formation of the ferric oxide Fe_2O_3 phase. These results are in line with JCPDS N°. 39-1346 data. The observed diffraction peaks at $39.5^\circ, 45.8^\circ$ and 66.8° , which are related to the (222), (400) and (440) reflections, respectively, confirm the formation of the Al_2O_3 phase. All diffraction peaks of the samples are consistent with JCPDS N°. 00-029-0063 data. However, the appearance of the small peaks of the (401), (002), (111), and (512) planes were observed at $2\theta = 30.4^\circ, 31.8^\circ, 35.3^\circ$, and 64.71° , respectively, which can be assigned to hexagonal Ga_2O_3 (JCPDS N°. 76-0573).

The gap's energy and the absorption coefficient were then determined using the UV-Vis reflectance spectrum of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$; the information about indirect transitions was determined from the analysis of the spectral dependence of the absorption near the fundamental absorption edges within the framework of one electron. The equation that relates the absorption coefficient α and the energy gap is given as:^[22]

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (4)$$

where α is the absorption coefficient (cm^{-1}), R is the reflectance (%), and factor (A) depends on the transition probability assumed to be constant within the optical frequency range.^[22,47] E_g is the energy band gap value (eV) of the indicated transition. The extrapolation of the straight line graphs $[(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)]$ to zero absorption ($\alpha = 0$) provides the value of E_g , as shown in Figure 6. The obtained results indicate that $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ has an optical band gap (E_g) on the order of 2.25 eV . The E_g value makes this material a good photocatalyst.

Modeling and optimization of methyl violet 10B degradation

The full factorial design (FFD) optimization of MV10B degradation has been realized as a matrix of 35 experiments of the different levels of the studied factors as well as the obtained and predicted degradation efficiency, as shown in Table 2. The obtained results clearly show that the degradation efficiency ($R\%$) ranged between 1.21% and 96.55% ; this large experimental area can be considered an advantage for our study because it could enclose the required optimum conditions. The utilization of these results allows us to estimate the main individual effects and interaction effects between the tested factors.

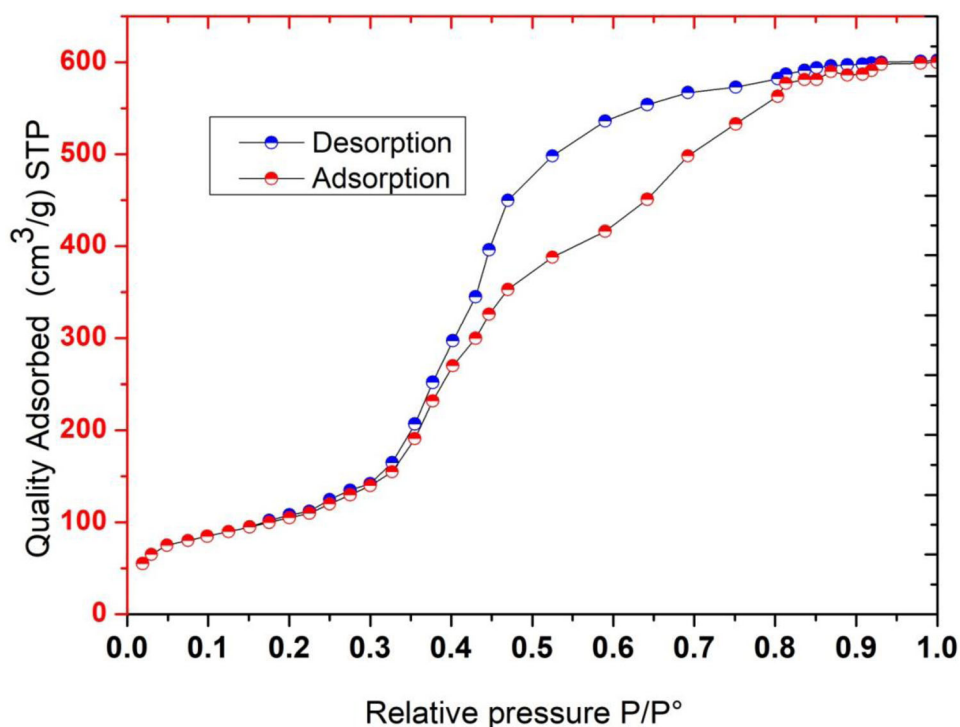


Figure 3. Nitrogen adsorption – desorption BET isotherm of the synthesized catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

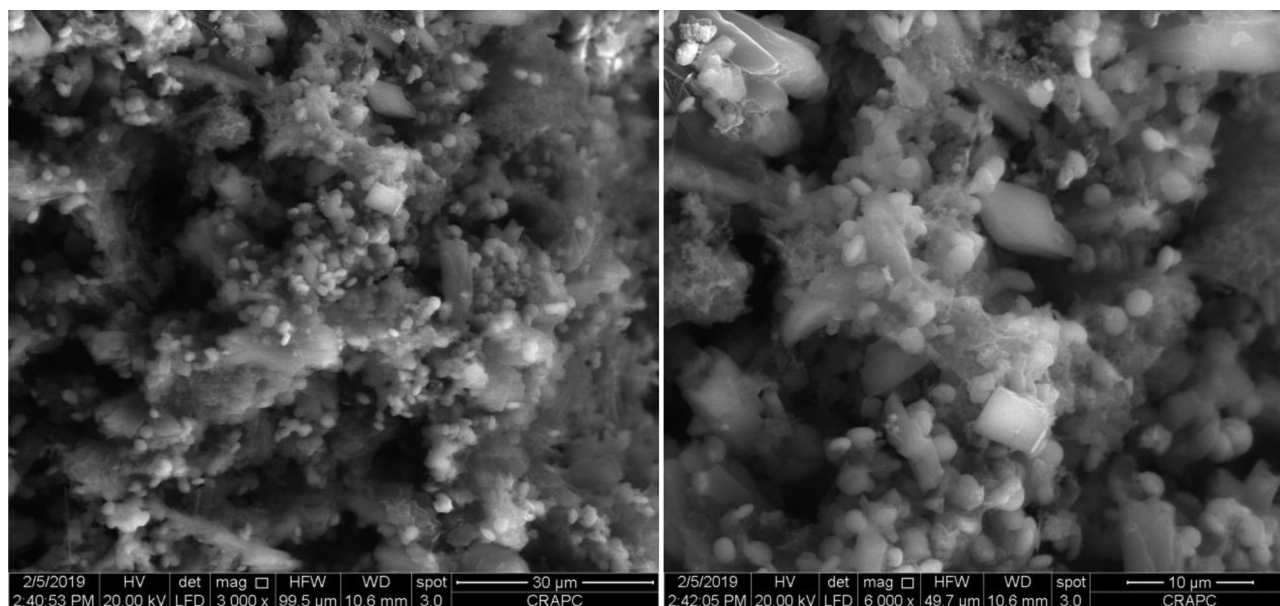


Figure 4. Scanning electron microscopy images of the synthesized catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Determination of significant effects and coefficients of the model

Analysis of variance (ANOVA) was applied to establish the significant effect of the main factors and their interactions on the removal efficacy R_0 . Table 3 shows the F ratio, p -value, sum of squares, and mean square of each parameter. The importance of the data is judged by its p -value, with values nearer to zero meaning more significance. The p -value should be less than or equal to 0.05 to study statistical significance at the 95% confidence level. This section aimed to define the optimum condition for maximum removal efficacy R_0 . The examination of the full factorial design steps

was reported by many recent papers. The accuracy of the model is confirmed by the comparison of the experimental values in contradiction of the predicted responses of the model in the removal efficacy R_0 . The obtained results demonstrated good concurrence between the experimental and predicted values. The predicted response from the model coincided with the experimental data. In this study, the influence of five independent factors on the response function was investigated by a full factorial design to determine the optimum conditions. The mathematical relationship between five important variables and the response can be estimated by a quadratic polynomial equation (Eq. 4):

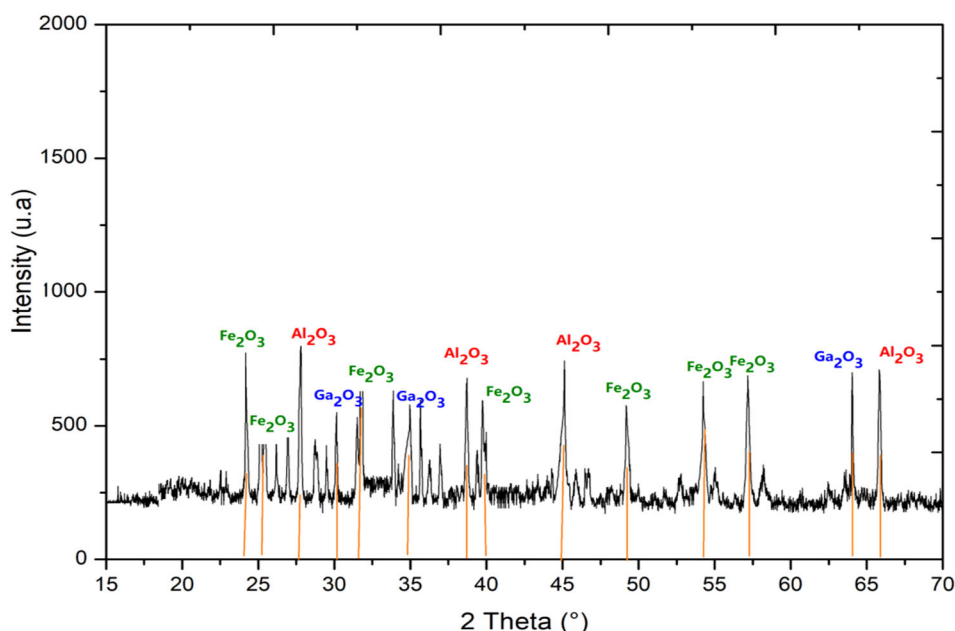


Figure 5. XRD spectrum of the synthesized catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

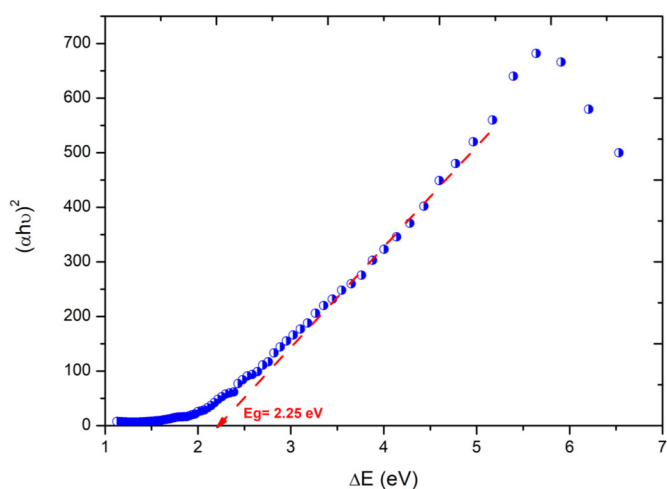


Figure 6. Variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy (ΔE) of the synthesized catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Table 3. Estimated regression coefficients for the removal of MV10B by the sono-photo-Fenton-Fenton process.

Term	Effect	Coef	SE Coef	P-Value
Constant		61.601	0.650	0.000
pH	10.041	5.021	0.650	0.000
t	8.394	4.197	0.650	0.000
Cat	50.843	25.421	0.650	0.000
[MV10B]	-7.751	-3.876	0.650	0.000
[H2O2]	15.060	7.530	0.650	0.000
pH*t	-3.195	-1.597	0.650	0.024
pH*Cat	-3.666	-1.833	0.650	0.011
pH*[MV10B]	-0.937	-0.469	0.650	0.480
pH*[H2O2]	-1.626	-0.813	0.650	0.227
t*Cat	-4.296	-2.148	0.650	0.004
t*[MV10B]	1.027	0.514	0.650	0.440
t*[H2O2]	-1.526	-0.763	0.650	0.256
Cat*[MV10B]	2.836	1.418	0.650	0.043
Cat*[H2O2]	-7.113	-3.556	0.650	0.000
[MV10B]*[H2O2]	-0.784	-0.392	0.650	0.554
Ct Pt		33.40	2.22	0.000

$$R(\%) = 61.601 + 5.021 \text{ pH} + 4.197 \text{ t} + 25.421 \text{ Cat} - 3.876 [\text{MV10B}] + 7.530 [\text{H}_2\text{O}_2] - 1.597 \text{ pH}^* \text{t} - 1.833 \text{ pH}^* \text{Cat} - 0.469 \text{ pH}^* [\text{MV10B}] - 0.813 \text{ pH}^* [\text{H}_2\text{O}_2] - 2.148 \text{ t}^* \text{Cat} + 0.514 \text{ t}^* [\text{MV10B}] - 0.763 \text{ t}^* [\text{H}_2\text{O}_2] + 1.418 \text{ Cat}^* [\text{MV10B}] - 3.556 \text{ Cat}^* [\text{H}_2\text{O}_2] - 0.392 [\text{MV10B}]^* [\text{H}_2\text{O}_2] + 33.40 \text{ Ct Pt}$$

The statistical parameters of the selected significant model terms are gathered in Table 3 to describe the degradation of efficiency versus of the tested factors. According to the obtained results, we observed that two terms X_{Cat} and $X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ were highly significant, and the terms X_{pH} , X_{t} , $X_{[\text{MV10B}]}$, $X_{\text{Cat}} X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$, $X_{\text{t}} X_{\text{Cat}}$, $X_{\text{pH}} X_{\text{Cat}}$, $X_{\text{pH}} X_{\text{t}}$, and $X_{\text{Cat}} X_{[\text{MV10B}]}$ presented a positive signification; on the other hand, the other terms were not significant, with a p-value higher than 0.05,^[48] as shown in the Pareto plot (Figure 7) and Table 4. These results showed good conformity between the predicted and experimental values for degradation efficiency $R_{\%}$.^[48] As can be observed in Table 3 below, the main reaction factors were the photocatalyst dose with an effect reaching 25.421 > the effect of H_2O_2 concentration (7.530) > medium pH effect (5.021) > photsonication time effect (4.197) > MV10B initial concentration (-3.876), the effect of the other terms. Figure 8 displays the variation of the obtained degradation efficiency (R_{Exp}) versus the predicted efficiency (R_{Pred}). It can be seen that there is a good correlation between them, with a coefficient of determination reaching 0.986, indicating that 98% of the obtained results can be explained by this model. Additionally, report F is significant; each model adopted in this study (integral design) is acceptable and validated.^[48]

The validity of the model. The fitting of any obtained model was always realized by the determination and verification of the coefficient of determination values (R^2). When the

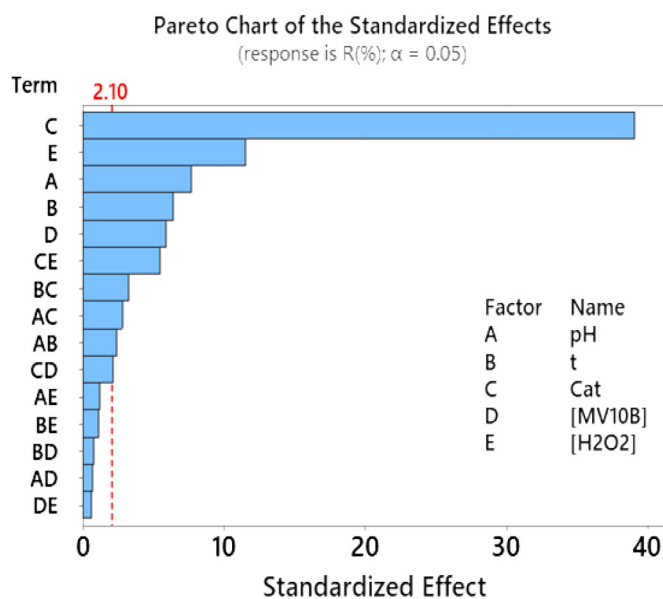


Figure 7. Pareto chart including the effect of each factor on the sono-photo-Fenton degradation of MV10B.

Table 4. Analysis of variance (ANOVA) tests for quadratic models in the removal of MV10B by the sono-photo-Fenton process.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Model	16	28270.7	1766.9	130.68	0.000
Linear	5	24345.0	4869.0	360.11	0.000
pH	1	806.6	806.6	59.66	0.000
t	1	563.6	563.6	41.69	0.000
Cat	1	20679.7	20679.7	1529.47	0.000
[MV10B]	1	480.7	480.7	35.55	0.000
[H2O2]	1	1814.4	1814.4	134.19	0.000
2-way interactions	10	866.1	86.6	6.41	0.000
pH*t	1	81.7	81.7	6.04	0.024
pH*Cat	1	107.5	107.5	7.95	0.011
pH*[MV10B]	1	7.0	7.0	0.52	0.480
pH*[H2O2]	1	21.2	21.2	1.56	0.227
t*Cat	1	147.7	147.7	10.92	0.004
t*[MV10B]	1	8.4	8.4	0.62	0.440
t*[H2O2]	1	18.6	18.6	1.38	0.256
Cat*[MV10B]	1	64.4	64.4	4.76	0.043
Cat*[H2O2]	1	404.7	404.7	29.93	0.000
[MV10B]*[H2O2]	1	4.9	4.9	0.36	0.554
Curvature	1	3059.6	3059.6	226.29	0.000
Error	18	243.4	13.5		
Lack-of-fit	16	241.4	15.1	15.09	0.064
Pure error	2	2.0	1.0		
Total	34	28514.1			
Model summary	S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)	
	3.67707	99.15%	98.39%	96.60%	

coefficient of determination (R^2) value reached 100%, the better the response of the obtained model. Table 4 gathers a list of the estimated parameters for the obtained model, such as the coefficients, and the analysis of variance for testing the significance of the regression coefficient. From the obtained results, it can be seen that more than 95% of the data can be well predicted by the model with an R^2 reaching 99.15% and R^2_{adj} of 98.39%, indicating that the terms that were measured in the recommended model are noteworthy enough to make satisfactory predictions. The addition of further terms enhances the predictions of the selected model. Additionally, the good F-value of the ratio (130.68) confirms the significance of the anticipated model.^[48]

Main individual effects. The individual effects of each factor on the mechanism of degradation of Methyl violet 10B in aqueous solution are gathered in Figure 9. It can be seen that the catalyst dose (X_{cat}) has a highly significant positive effect on the degradation efficiency, which is essentially due to the good photocatalytic performance of $Fe_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3$, enhanced by the high surface area ($280.48\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and the good value gap energy (2.25 eV) of this material. It was also noted that the hydrogen peroxide ($X_{[H_2O_2]}$) dose presents a good significant positive effect on the degradation of MV10B, with a degradation efficiency (R%) increase with increasing H_2O_2 concentration, which can be explained by the increases in the generated free radicals such as hydroxyl radicals $^{\circ}OH$ and superoxide radicals ($^{\circ}O_2^-$) in the reaction medium, facilitating more oxidation. In addition, it can be seen that the pH of the medium (X_{pH}) has a medium positive effect on the degradation process, and it is considered an essential factor in sono- and photo-Fenton systems, thus due to its direct effects on the production of OH° radicals on the surface of the used catalyst.^[49] Additionally, the efficiency of the process increases because of the production of high OH radicals at a pH of approximately 3. Additionally, the photosonication time has a medium positive effect on the degradation process. This phenomenon was frequently reported in the sono-degradation process, in which the increase in sonication time boosts the agitation intensity, which can participate in the generation of cavitation bubbles as microreactors, enhanced by a high yield of free radicals.^[50–52] However, the MV10B initial concentration ($X_{[MV10B]}$) presents a negative effect on the degradation efficiency. We can say that high degradation yields have been obtained in the rounds of 96.5%; this result means that the degradation efficiency increases with the changes of actors from the lower level to a higher level. Studies in the literature confirm that increasing the dose of catalyst and hydrogen peroxide always leads to an increase in the rate of degradation reaction. However, the concentration of Methyl violet 10B has a negative effect on the degradation process. This phenomenon can be explained by a factor limiting behavior since it can become a piece of meat for the hydroxyl radicals and cause a reduction in the rate of degradation by inhibiting the reaction of the dye with the Fenton reagents.

Interaction effects between the studied factors. Figure 10A displays the interaction effects between the lower and upper levels of all the studied parameters. The interactions between $X_{cat}X_{[H_2O_2]}$ and $X_t X_{cat}$ are the most important because the limits of the effects are not parallel.^[35,53] In addition, effects are slightly found for $X_{pH} X_{cat}$, $X_{pH} X_t$, and $X_{cat}X_{[MV10B]}$ interactions with P-values less than 0.05.^[53] This observation was confirmed by a Pareto chart (Figure 7). However, the other interactions presented insignificant effects, as shown by limits practically parallel (Figure 10A) with P-values greater than 0.05. Figure 10B and Figure 10C display the three-dimensional surface plots of the degradation efficiency as a function of $cat/[H_2O_2]$ and $cat/time$ in the sono-photo-Fenton degradation of MV10B. The degradation efficiency highly increases with increasing catalyst amount and

hydrogen peroxide dose at the same time, and this phenomenon can be explained by the synergetic effect between these factors.^[37]

Determination of optimum conditions. In our study, the principal objective of the optimization was to determine the optimum conditions for the Sono-photo-Fenton degradation of MV10B in aqueous media. The request target was considered as the removal efficacy $R_{(%)}$ in its maximal values to obtain a good degradation yield (Figure 11). The best degradation efficiency of MV10B obtained under optimum conditions is shown in Table 5. Additional experimental tests were performed under the optimum conditions and were confirmed. The obtained results indicated that the highest degradation efficiency $R_{Exp(%)}$ (96.55%) was attained when each factor value was arranged as the optimum value, which was in good conformity with the predicted removal efficacy $R_{Pred(%)}$ (97.51%). We can see that the amount of MV10B

was reduced from 50 to 1.72 mg L⁻¹ with a degradation efficiency reaching 96.55%. It is anticipated that this investigation may open to applying the sono-photo-Fenton technique for the removal of Methyl Violet 10B dye from real matrixes such as surface water and seawater.

Degradation mechanism

The degradation of Methyl Violet 10B was achieved by free radicals such as $^{\circ}\text{OH}$ and $^{\circ}\text{O}_2^-$, which were produced mainly from the decomposition of hydrogen peroxide in the surface of under the UV irradiation as shown in Figure 12. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ has semiconductor proprieties with an optical band gape E_g of 2.25 eV, it can absorb the photons ($h\nu$) and produce the electrons (e^-) and holes (h^+). The photo-generated electron (e^-) can be transferred from the CB of an oxide to the CB of other oxides under ultraviolet irradiation, this phenomena induces the photocatalytic processes. The photoelectrons generated on $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ surface could not only capture H_2O_2 to produce $^{\circ}\text{OH}$, but also form $^{\circ}\text{O}_2$ with dissolved oxygen, and holes (h^+) could also react with water or hydroxide to generate $^{\circ}\text{OH}$.^[54] Therefore, the occurrence of highly reactive free radicals such as hydroxyl radicals $^{\circ}\text{OH}$ and superoxide radicals ($^{\circ}\text{O}_2^-$) in the reaction media causes directly the degradation of Methyl Violet 10B molecule and oxidize it on samples molecules like CO_2 and H_2O according to the following reactions:^[55]

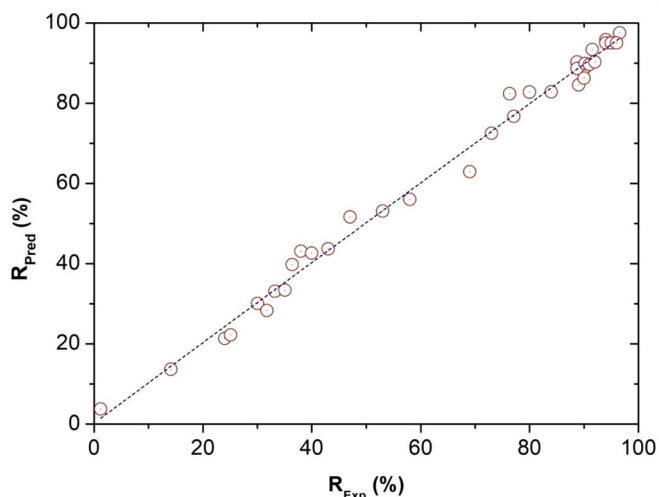
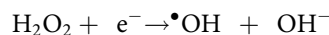
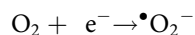
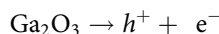
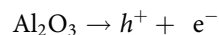
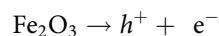


Figure 8. Correlation plot of the obtained degradation efficiency (R_{Exp}) versus the predicted efficiency (R_{Pred}).

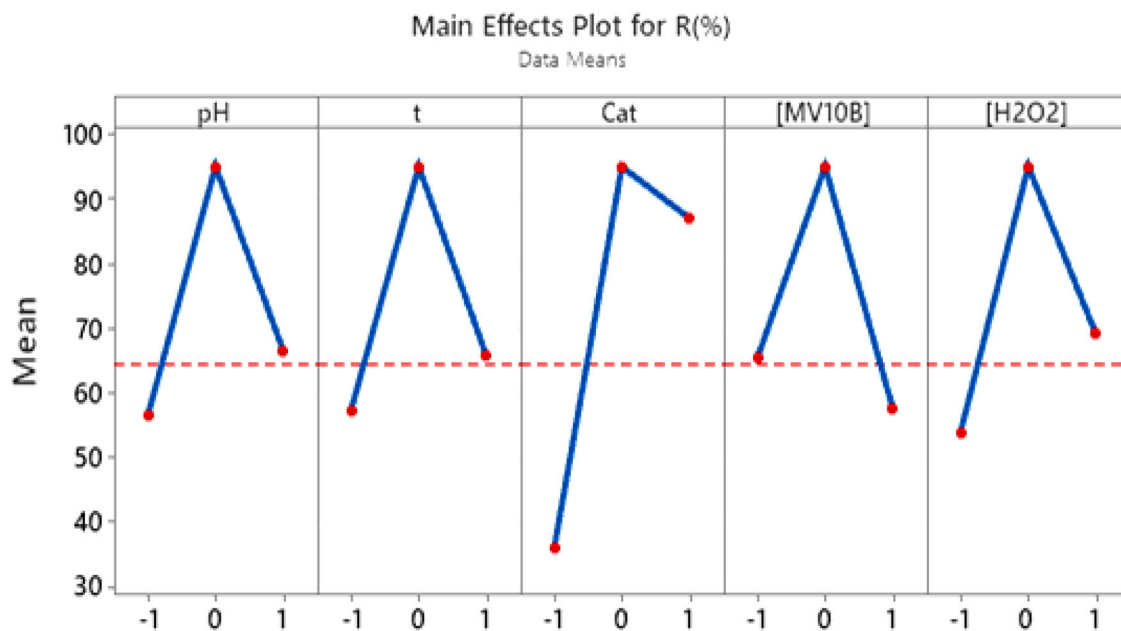


Figure 9. Main effects plots for responses.

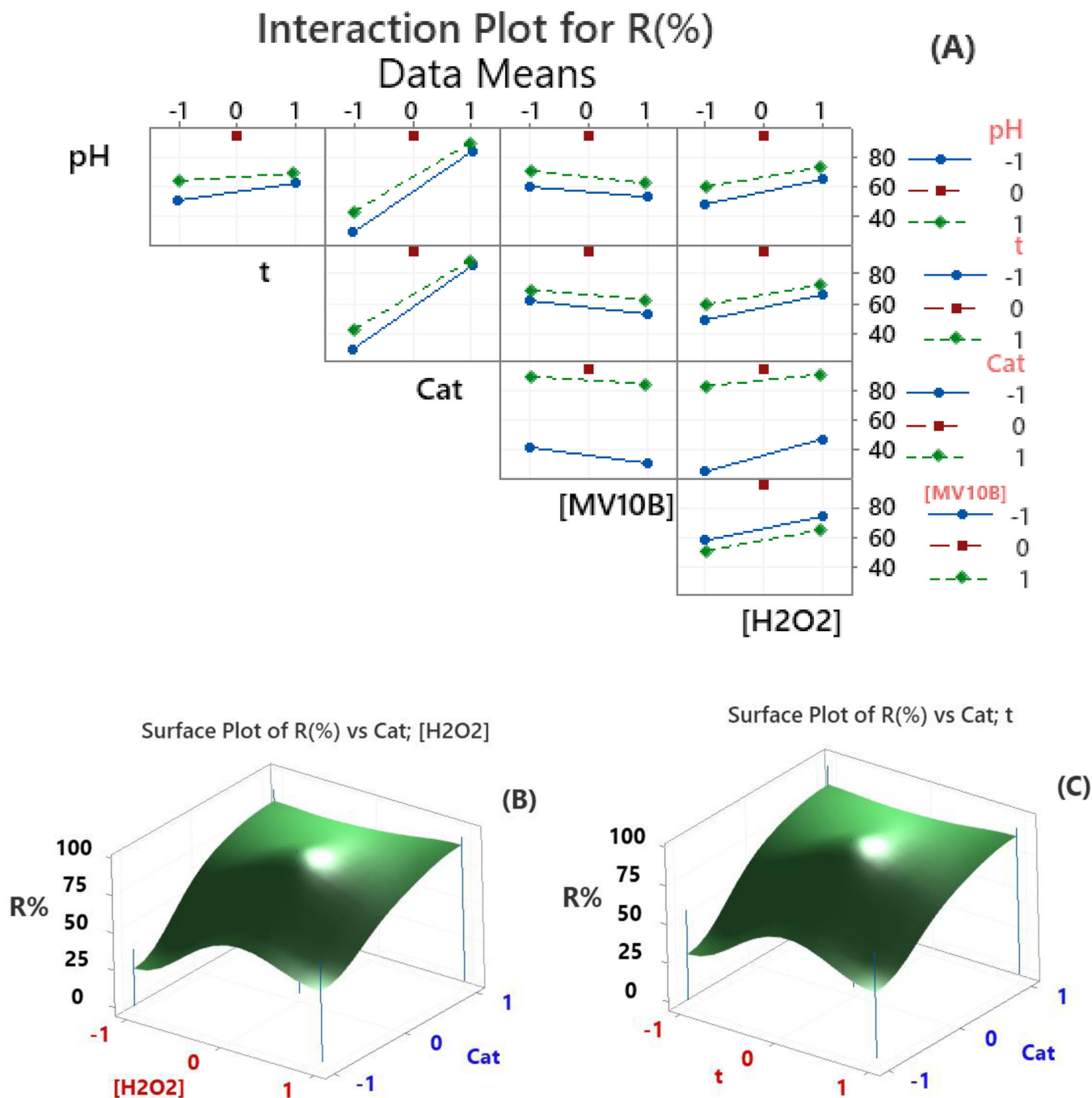
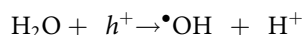
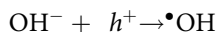


Figure 10. Effects of interactions between the studied factors (A), three-dimensional surface plot of degradation efficiency as function of cat/[H₂O₂] (B) and cat/time (C) in the sono-photo-Fenton degradation of MV10B.



To reveal the main modifications in the Methyl Violet 10B structure, UV-visible spectra of the MVB10 solution were recorded between 200 and 800 nm as a function of reaction time during the sono-photo-Fenton process.^[38,56] The obtained spectra are shown in Figure 13. The maximum absorbance wavelength of MVB10 is in the visible range (593 nm). Additionally, two other bands were observed in the ultraviolet range at 210 and 305 nm. The obtained

spectra show that the absorption peaks decreased rapidly with evolution of the reaction time and completely disappeared after 90 min, without the appearance of a new absorption band even in the ultraviolet UV region, indicating that Methyl Violet 10B was completely oxidized by the sono-photo-Fenton oxidation process.^[38,56]

Recovery and regeneration of the photocatalyst

The recovery of the photocatalyst is considered one of the most essential advantages of the heterogeneous Fenton process; it has been applied to minimize the high cost of chemical processes and reduce environmental pollution.^[57] This

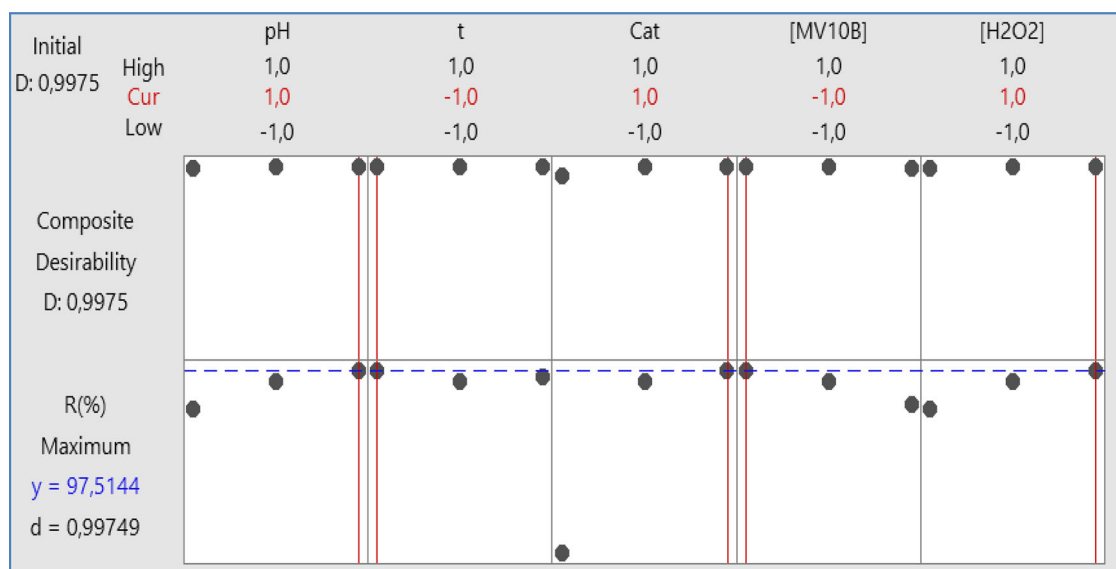


Figure 11. Response optimization of the sono-photo-Fenton degradation of MV10B.

Table 5. The determined optimum values of the sono-photo-Fenton degradation of MV10B variables.

Variables	Optimums values
Medium pH	3
Sonication Time (t)	30 min
Photo-catalyst dose (Cat)	50 mg L ⁻¹
Dye initial concentration [MV10B]	10 mg L ⁻¹
Hydrogen peroxide dose [H ₂ O ₂]	25 mg L ⁻¹
Predicted removal efficacy R _{pred}	97.51 %
Experimental removal efficacy R _{Exp}	96.55 %

technique was based on the separation of the used photocatalyst from the reaction media by filtration and washed several times with distillate, followed by drying in a vacuum at 80 °C for 1 h without any chemical or physical treatment. The recovered catalyst was used again during successive experiments. Herein, the regeneration performance of the catalyst was studied by determining the MV10B degradation efficiency in sono-photo-Fenton degradation experiments using the regenerated Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ catalyst. Figure 14 clearly indicates that after two regeneration cycles, the MV10B degradation efficiency considerably decreases from 96.5% to 82.3%, and after five cycles of regeneration, the degradation efficiency reaches 66.2%, which indicates that the catalytic activity of Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ is noticeably affected. The decrease in catalytic activity of Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ can be explained by the reduction of active sites on the surface of the catalyst, thus due to the accumulation of the adsorbed reaction byproduct^[58-60] Additionally, the leaching of Fe₂O₃ particles from the surface of the catalyst after each cycle may be another main parameter^[60,61] that could cause a decrease in the catalytic activity of Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃, as shown in SEM images of fresh and recycled Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ catalysts during the sono-photo-Fenton degradation of MV10B (Figure 15). The recorded XRD patterns of the fresh and recovered photocatalysts were compared to study the modification of the catalyst surface structure. Figure 16 displays XRD spectra of the fresh and recovered catalyst gathers the most important peaks, which is attributed to the main phases of Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃. It is

clear that there is small sharpening of the peaks, which can be explained by the leaching of some oxide particles from the surface of the photocatalyst during uses and regeneration, which affects their catalytic performance.

Applicability for treatment of real matrices

Several scientific works have studied the degradation of dyes using sono and photo-Fenton processes; however, a few of them involve water matrix effects.^[62] Thus, the study of the influence of mineral and organic compounds present in a real sample, such as the surface and seawater, on the sono-photo-Fenton degradation of dyes is considered a special interest. To study the effects of water matrices on the sono-photo-Fenton process, degradation experiments were performed using three contaminated solutions prepared by dissolving methyl violet 10B in pure, freshwater, and seawater. Figure 17 displays the evolution of the degradation efficiency of MV10B in pure water, freshwater, and seawater as a function of the contact time. The degradation process in pure water is very fast, with a degradation efficiency (R%) reaching 96.5% after 30 min of reaction, which is explained by the total removal of MV10B from the solution. On the other hand, the sono-photo-Fenton degradation rate became slow in the case of freshwater with degradation efficiency on the order of 80% after 50 min of reaction. However, in the case of the degradation of MV10B in seawater, the sono-photo-Fenton degradation efficiency was strongly affected for the first minutes of reaction compared to those obtained in pure and freshwater; we notice that the oxidation process became very slow after 30 min of reaction with a degradation efficiency not exceeding 60% even after 240 min of reaction. This phenomenon can be explained by the accuracy of high amounts of various organic and inorganic compounds in seawater, especially sodium chloride, sodium sulfate, and sodium nitrate. It is worth noting that the occurrence of chlorine and sulfate ions has an important influence on the overall degradation process efficiency; these salts tend to

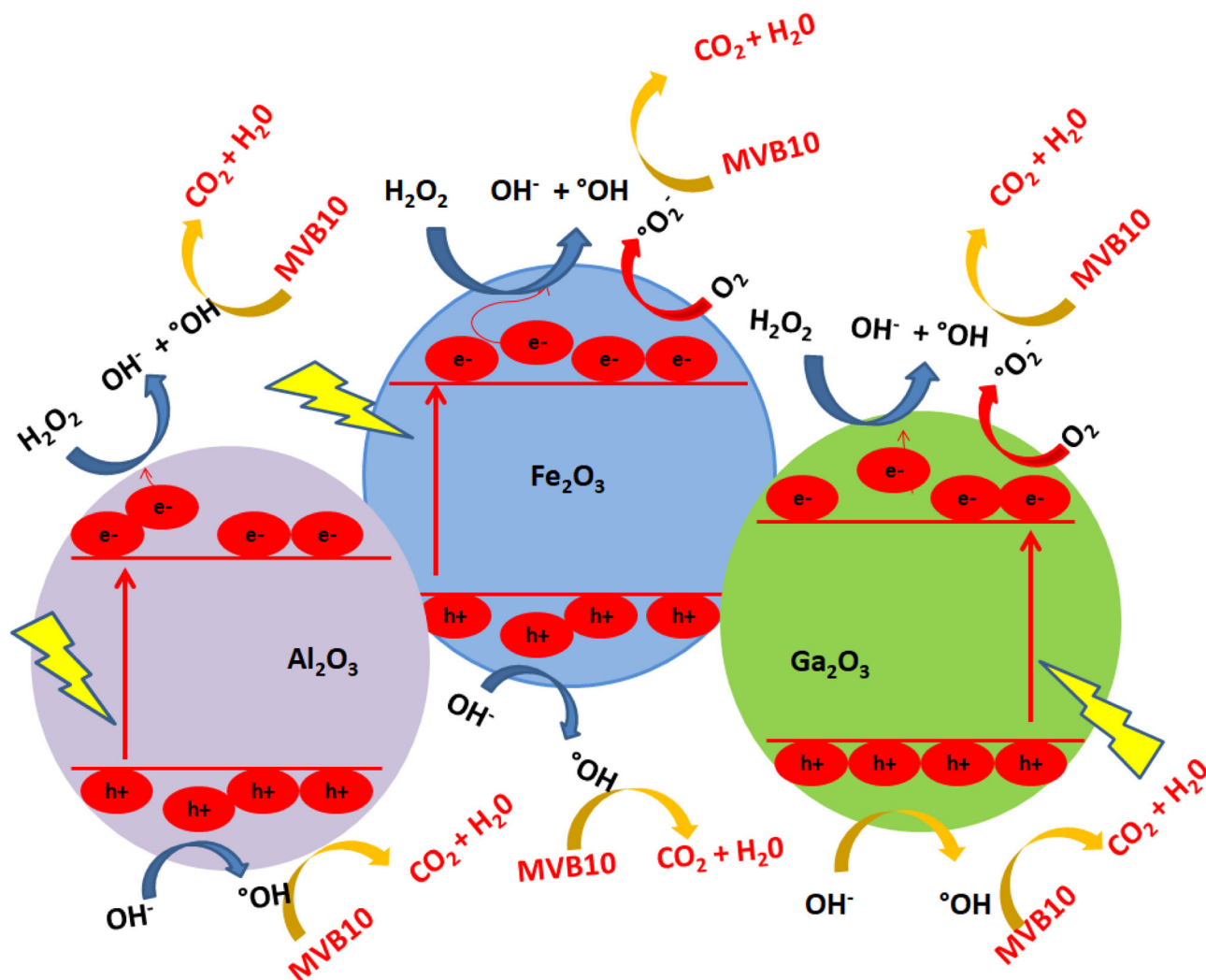


Figure 12. Proposed mechanism of sono-photo-Fenton degradation of Methyl Violet 10B using $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

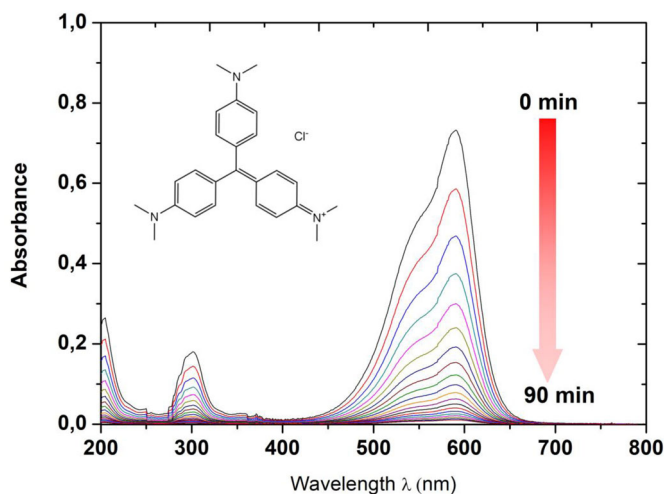


Figure 13. Changes in UV Vis spectra as a function of reaction time during the sono-photo-Fenton degradation of Methyl Violet 10.

attach to the surface of the catalyst through adsorption phenomena and covering the active sites of the used catalyst, which negatively affects the degradation of MV10B. Additionally, the negative effects can be attributed to the formation of iron-sulfate and iron-chloro complexes and to

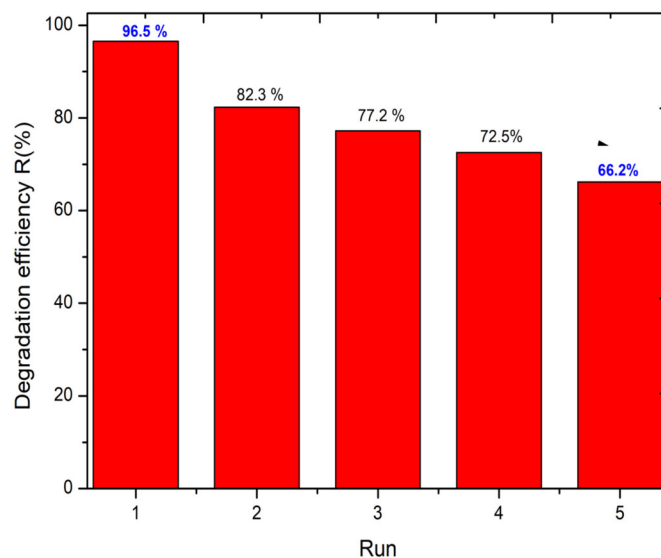


Figure 14. Evolution of catalytic performances of fresh and recycled $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ catalysts during the sono-photo-Fenton degradation of MV10B.

the scavenging effect of chloride toward $^{\circ}\text{OH}$.^[63–65] The obtained results are in agreement with previous studies, where it has been reported that the occurrence of sulfate

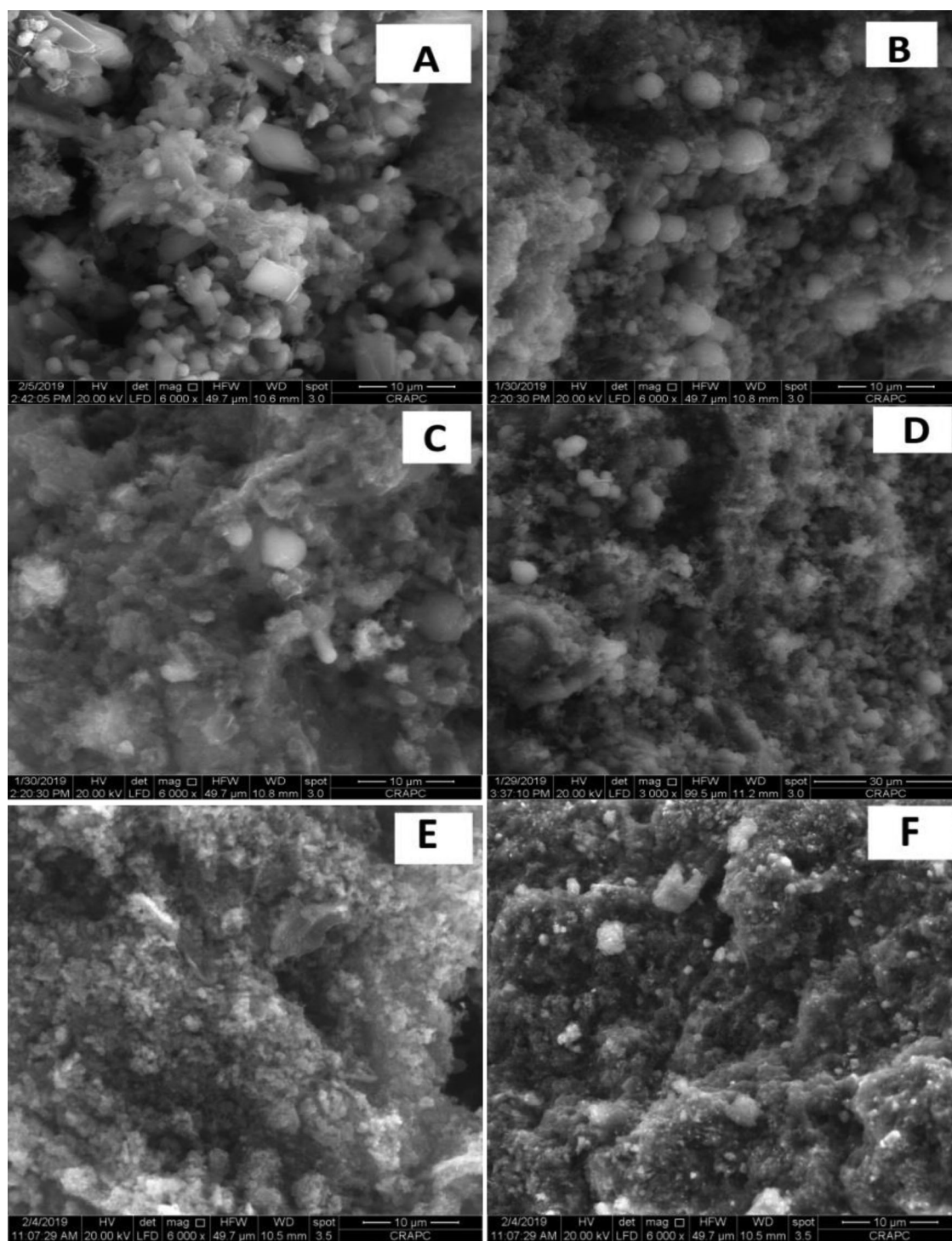


Figure 15. SEM images of fresh (A) and recycled $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ catalyst: (B) after the 1st regeneration, (C) 2nd regeneration, (D) 3rd regeneration, (E) 4th regeneration, (F) 5th regeneration.

and chloride salts in reaction media has unfavorable effects on photo-Fenton systems.^[63–65]

Conclusion

In this study, the full factorial design (FFD) optimization of the sono-photo-Fenton degradation of Methyl violet 10B was realized using $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as a photocatalyst. In our study, we found that the main parameters influencing the photo-son Fenton process are the medium pH,

photosonication time, catalyst dose, dye initial concentration, and hydrogen peroxide amount. The obtained results indicate that the catalyst dose and hydrogen peroxide amount present the most important effects in this study. Additionally, the medium pH, photosonication time, and MV10B initial concentration present a positive significant effect. The regression analysis indicates a good correlation between the observed ($R_{\text{Exp}}\%$) and estimated ($R_{\text{pred}}\%$) degradation efficiency, which confirmed the validity and practicability of this model, with high and significant R^2 values

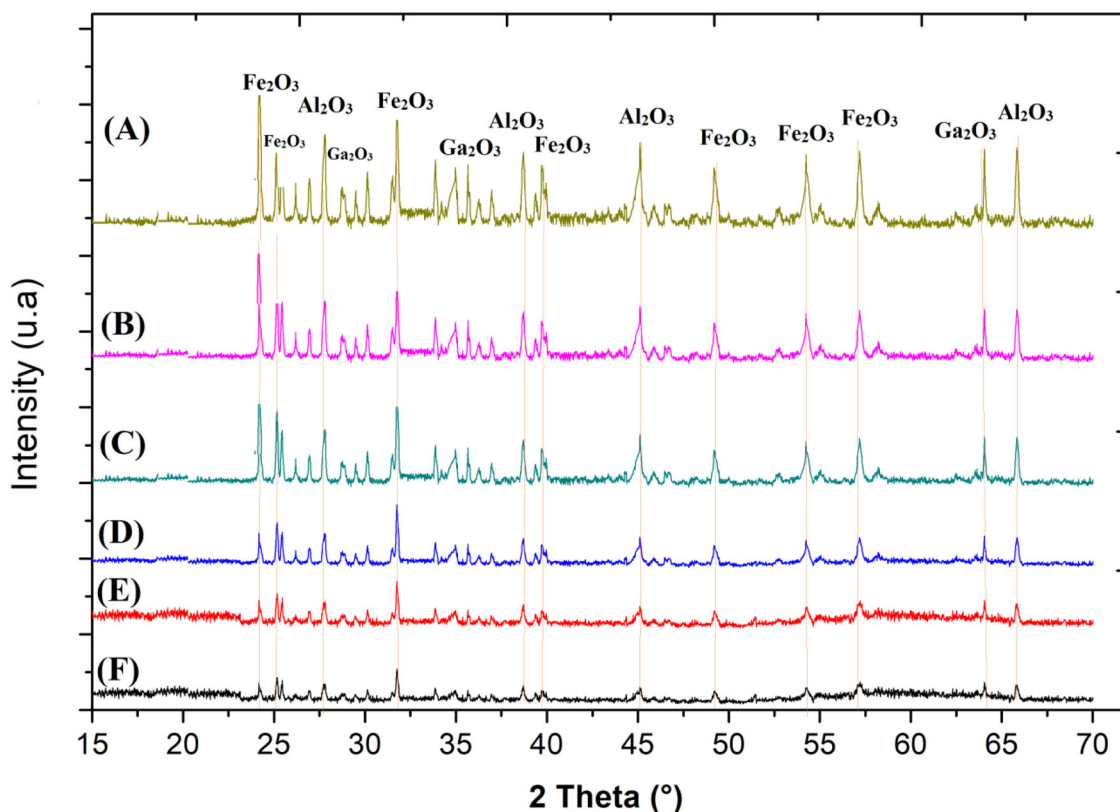


Figure 16. XRD spectra of fresh (A) and recycled $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ catalyst: (B) after the 1st regeneration, (C) 2nd regeneration, (D) 3rd regeneration, (E) 4th regeneration, (F) 5th regeneration.

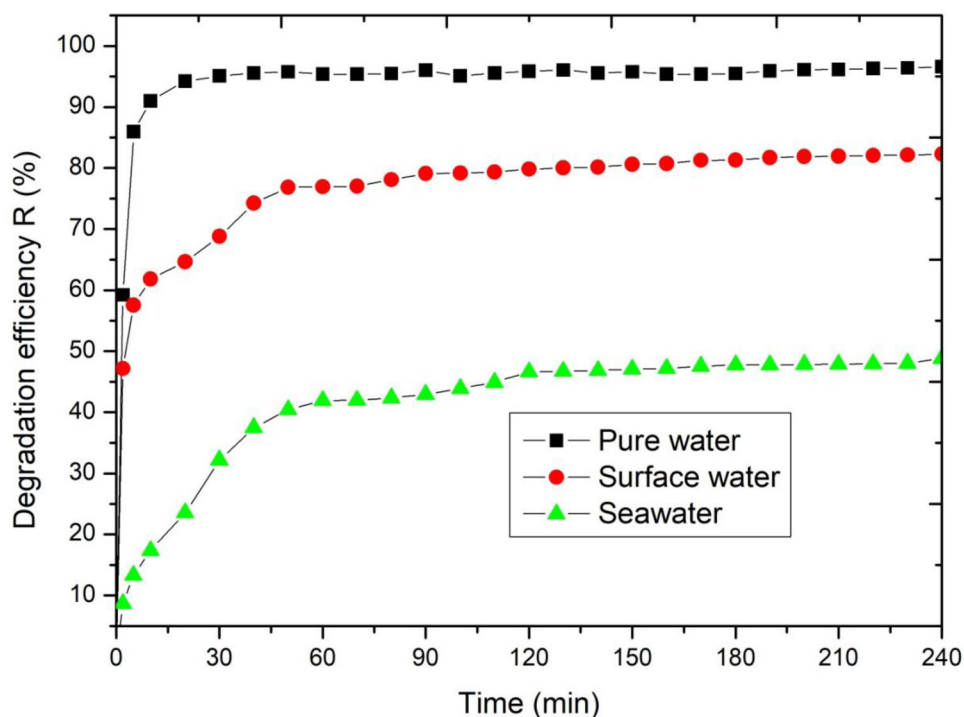


Figure 17. Evolution of the degradation efficiencies as a function of reaction time during the degradation of MV10B in pure, fresh water, and seawater under optimal conditions.

reaching 99.15% and R^2_{adj} values of 98.39%. The optimization of the sono-photo-Fenton process indicates that the best conditions determined by the adopted model were as follows: medium pH = 3, catalyst dose of 50 mg L^{-1} , dye

initial concentration of 10 mg L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25 \text{ mg L}^{-1}$, and 30 min of photosonication time. The generation of a catalyst study provides a good yield during the sono-photo-Fenton degradation of MV10B with the advantage of catalyst

recyclability up to five runs without any chemical or physical treatment. The obtained results showed that the sono-photo-Fenton technique can be considered a promising pre-treatment process for recalcitrant dye wastewaters in real matrices.

ORCID

Hacene Bendjefal  <http://orcid.org/0000-0002-5837-5230>

References

- [1] de Lima, L. B.; Pereira, L. O.; de Moura, S. G.; Magalhães, F. Degradation of Organic Contaminants in Effluents-Synthetic and from the Textile Industry-by Fenton, Photocatalysis, and H₂O₂ Photolysis. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2017**, *24*, 6299–6306. DOI: [10.1007/s11356-016-6973-x](https://doi.org/10.1007/s11356-016-6973-x).
- [2] Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methyle Blue) in Water by UV-Irradiated Titania. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2002**, *39*, 75–90. DOI: [10.1016/S0926-3373\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00078-4).
- [3] Michau, D.; Josse, M.; Prakasam, M.; Largeteau, A.; Frizon, V.; Brion, N.; Durand, E.; Pajot, K.; Hernandez, J.; Vernoux, P.; et al. Communications Par Affiche Dans Un Congrès International Ou National **2017**, 1–13.
- [4] An, S.-Y.; Min, S.-K.; Cha, I.-H.; Choi, Y.-L.; Cho, Y.-S.; Kim, C.-H.; Lee, Y.-C. Decolorization of Triphenylmethane and Azo Dyes by Citrobacter Sp. *Biotechnol. Lett.* **2002**, *24*, 1037–1040. DOI: [10.1023/A:1015610018103](https://doi.org/10.1023/A:1015610018103).
- [5] Ayed, L.; Cheriaa, J.; Laadhari, N.; Cheref, A.; Bakhrouf, A. Biodegradation of Crystal Violet by an Isolated Bacillus Sp. *Ann. Microbiol.* **2009**, *59*, 267–272. DOI: [10.1007/BF03178327](https://doi.org/10.1007/BF03178327).
- [6] Dong, Y.; Su, Y.; Chen, W.; Peng, J.; Zhang, Y.; Jiang, Z. Ultrafiltration Enhanced with Activated Carbon Adsorption for Efficient Dye Removal from Aqueous Solution. *Chin. J. Chem. Eng.* **2011**, *19*, 863–869. (11)60066-9. DOI: [10.1016/S1004-9541\(11\)60066-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60066-9).
- [7] Violet, G. Evaluation of Certain Veterinary Drug Residues in Food. *World Health Organ. Tech. Rep. Ser.* **2002**, *911*, 3–34.
- [8] Mansor, E. S.; Abdallah, H.; Shaban, A. M. Fabrication of High Selectivity Blend Membranes Based on Poly Vinyl Alcohol for Crystal Violet Dye Removal. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103706–103713. DOI: [10.1016/j.jece.2020.103706](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103706).
- [9] Bendjefal, H.; Mamine, H.; Djebli, A.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Removal of 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol from Aqueous Solution Using Natural and Activated Algerian Kaolin. *Sens. Lett.* **2017**, *15*, 668–675. DOI: [10.1166/sl.2017.3844](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3844).
- [10] Rahimpour, M.; Taghvaei, H.; Rahimpour, M. R. Degradation of Crystal Violet in Water Solution Using Post Discharge DBD Plasma Treatment: Factorial Design Experiment and Modeling. *Chemosphere* **2019**, *232*, 213–223. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2019.05.153](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.153).
- [11] Alshamsi, F. A.; Albadwawi, A. S.; Alnuaimi, M. M.; Rauf, M. A.; Ashraf, S. S. Comparative Efficiencies of the Degradation of Crystal Violet Using UV/Hydrogen Peroxide and Fenton's Reagent. *Dye. Pigment.* **2007**, *74*, 283–287. DOI: [10.1016/j.dye-pig.2006.02.016](https://doi.org/10.1016/j.dye-pig.2006.02.016).
- [12] Diamante, C.; Bergfeld, W. F.; Belsito, D.; Klaassen, C. D.; Jr, Shank, R. C.; Slaga, T. J.; Snyder, P. W.; Andersen, F. A. Final Report on the Safety Assessment of Basic Violet 1, Basic Violet 3, and Basic Violet 4. **2009**, *28*, 193S-204S. DOI: [10.1177/1091581809354649](https://doi.org/10.1177/1091581809354649).
- [13] February, I. Special Report: Policy Carcinogenicity of Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures **2008**, 322–323.
- [14] Peláez-Cid, A. A.; Romero-Hernández, V.; Herrera-González, A. M.; Bautista-Hernández, A.; Coreño-Alonso, O. Synthesis of Activated Carbons from Black Sapote Seeds, Characterization and Application in the Elimination of Heavy Metals and Textile Dyes. *Chinese J. Chem. Eng.* **2020**, *28*, 613–623. DOI: [10.1016/j.cjche.2019.04.021](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.04.021).
- [15] Demir, H.; Top, A.; Balköse, D.; Ülkü, S. Dye Adsorption Behavior of Luffa Cylindrica Fibers. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 389–394. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.08.070](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.070).
- [16] Rêgo, T. V.; Cadaval, T. R. S.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Statistical Optimization, Interaction Analysis and Desorption Studies for the Azo Dyes Adsorption onto Chitosan Films. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *411*, 27–33. DOI: [10.1016/j.jcis.2013.08.051](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.051).
- [17] Liu, B.; Ren, B.; Xia, Y.; Yang, Y.; Yao, Y. Electrochemical Degradation of Safranin T in Aqueous Solution by Ti/PbO₂ Electrodes. *Can. J. Chem.* **2020**, *98*, 7–14. DOI: [10.1139/cjc-2019-0143](https://doi.org/10.1139/cjc-2019-0143).
- [18] Pinheiro, A. C. N.; Bernardino, T. S.; Junior, F. E. B.; Lanza, M. R. V.; Barros, W. R. P. Enhanced Electrodegradation of the Sunset Yellow Dye in Acid Media by Heterogeneous Photoelectro-Fenton Process Using Fe₃O₄ Nanoparticles as a Catalyst. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103621. DOI: [10.1016/j.jece.2019.103621](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103621).
- [19] Sukhorukov, B. G.; Dähne, L.; Hartmann, J.; Donath, E.; Möhwald, H. Controlled Precipitation of Dyes into Hollow Polyelectrolyte Capsules Based on Colloids and Biocolloids. *Dyes and Pigments*. **2000**, *12*, 112–115.
- [20] Hou, M.; Baughmant, G. L. Predicting the Precipitation of Acid and Direct Dyes in Natural Waters. *Dyes and Pigments* **1992**, *18*, 35–46.
- [21] Bing, J.; Hu, C.; Nie, Y.; Yang, M.; Qu, J. Mechanism of Catalytic Ozonation in Fe₂O₃Al₂O₃@SBA-15 Aqueous Suspension for Destruction of Ibuprofen. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 1690–1697. DOI: [10.1021/es503729h](https://doi.org/10.1021/es503729h).
- [22] Djebli, A.; Boudjemaa, A.; Bendjefal, H.; Mamine, H.; Metidji, T.; Bekakria, H.; Bouhedja, Y. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Zn@[Fe(CN)₅NO] Complex under Sunlight Irradiation. *Inorg. Nano-Metal Chem.* **2020**, *50*, 1–8. DOI: [10.1080/24701556.2020.1735428](https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1735428).
- [23] Arzate-Salgado, S. Y.; Morales-Pérez, A. A.; Solís-López, M.; Ramírez-Zamora, R. M. Evaluation of Metallurgical Slag as a Fenton-Type Photocatalyst for the Degradation of an Emerging Pollutant: Diclofenac. *Catal. Today* **2016**, *266*, 126–135. DOI: [10.1016/j.cattod.2015.09.026](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.026).
- [24] Elboughdiri, N.; Mahjoubi, A.; Shawabkeh, A. Optimization of the Degradation of Hydroquinone, Resorcinol and Catechol Using Response Surface Methodology *Advances in Chemical Engineering and Science*, **2015**, *5*, 111–120.
- [25] Wu, R.; Qu, J.; He, H.; Yu, Y. Removal of Azo-Dye Acid Red B (ARB) by Adsorption and Catalytic Combustion Using Magnetic CuFe₂O₄ Powder. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *48*, 49–56. DOI: [10.1016/j.apcatb.2003.09.006](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.006).
- [26] He, H.-Y. Photocatalytic Degradations of Malachite Green on Magnetically Separable Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by Using a Hydrothermal Process. *ACS J.* **2015**, *6*, 58–68. DOI: [10.9734/ACSJ/2015/14764](https://doi.org/10.9734/ACSJ/2015/14764).
- [27] Idrissi, M.; Miyah, Y.; Benjelloun, Y.; Chaouch, M. Degradation of Crystal Violet by Heterogeneous Fenton-like Reaction Using Fe/Clay Catalyst with H₂O₂. *J. Mater. Environ. Sci.* **2016**, *7*, 50–58.
- [28] Wu, H.; Fan, M. M.; Li, C. F.; Peng, M.; Sheng, L. J.; Pan, Q.; Song, G. W. Kinetic Studies on the Degradation of Crystal Violet by the Fenton Oxidation Process. *Water Sci. Technol.* **2010**, *62*, 1–7. DOI: [10.2166/wst.2010.170](https://doi.org/10.2166/wst.2010.170).
- [29] Li, S.; Gao, M.; Tao, Y. Study on Degradation of Crystal Violet by UV/Fenton/Heteropolyacid System. 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering iCBBE 2009, 2009, 3–6. June 11–16, 2009 Beijing, China DOI: [10.1109/ICBBE.2009.5163467](https://doi.org/10.1109/ICBBE.2009.5163467).

- [30] Bremner, D. H.; Molina, R.; Martínez, F.; Melero, J. A.; Segura, Y. Degradation of Phenolic Aqueous Solutions by High Frequency Sono-Fenton Systems (US-Fe₂O₃/SBA-15-H₂O₂). *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *90*, 380–388. DOI: [10.1016/j.apcatb.2009.03.028](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.028).
- [31] García-Leiva, B.; Teixeira, L. A. C.; Torem, M. L. Degradation of Xanthate in Waters by Hydrogen Peroxide, Fenton and Simulated Solar Photo-Fenton Processes. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8*, 5698–5706. DOI: [10.1016/j.jmrt.2019.09.037](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.037).
- [32] Rostami, M.; Mazaheri, H.; Hassani Joshaghani, A.; Shokri, A. Using Experimental Design to Optimize the Photo-Degradation of P-Nitro Toluene by Nano-TiO₂ in Synthetic Wastewater. *Int. J. Eng. Trans. B Appl.* **2019**, *32*, 1074–1081. DOI: [10.5829/ije.2019.32.08b.03](https://doi.org/10.5829/ije.2019.32.08b.03).
- [33] Santiago, D. E.; González-Díaz, O.; Araña, J.; Pulido Melián, E.; Pérez-Peña, J.; Doña-Rodríguez, J. M. Factorial Experimental Design of Imazalil-Containing Wastewater to Be Treated by Fenton-Based Processes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *353*, 240–250. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2017.11.038](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.038).
- [34] Samet, A.; Najdoski, M.; Kuzmanovski, I. Systematic Optimization of Chemical Deposition Conditions for Synthesis of Vanadium (V) Oxide Xerogels. *Turk. J. Chem.* **2016**, *40*, 136–146. DOI: [10.3906/kim-1504-10](https://doi.org/10.3906/kim-1504-10).
- [35] Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Factorial Experimental Design for the Optimization of Catalytic Degradation of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Fenton Process. *Water Resour. Ind.* **2016**, *15*, 41–48. DOI: [10.1016/j.wri.2016.07.002](https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002).
- [36] Rumky, J.; Ncibi, M. C.; Burgos-Castillo, R. C.; Deb, A.; Sillanpää, M. Optimization of Integrated Ultrasonic-Fenton System for Metal Removal and Dewatering of Anaerobically Digested Sludge by Box-Behnken Design. *Sci. Total Environ.* **2018**, *645*, 573–584. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2018.07.125](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.125).
- [37] Gharaee, A.; Khosravi-Nikou, M. R.; Anvaripour, B. Hydrocarbon Contaminated Soil Remediation: A Comparison between Fenton, Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Processes. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *79*, 181–193. DOI: [10.1016/j.jiec.2019.06.033](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.033).
- [38] Zhang, H.; Gao, H.; Cai, C.; Zhang, C.; Chen, L. Decolorization of Crystal Violet by Ultrasound/Heterogeneous Fenton Process. *Water Sci. Technol.* **2013**, *68*, 2515–2520. DOI: [10.2166/wst.2013.539](https://doi.org/10.2166/wst.2013.539).
- [39] Martínez, F.; Calleja, G.; Melero, J. A.; Molina, R. Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Phenolic Aqueous Solutions over Iron-Containing SBA-15 Catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *60*, 181–190. DOI: [10.1016/j.apcatb.2005.03.004](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.004).
- [40] García-Espinoza, J. D.; Robles, I.; Gil, V.; Becerril-Bravo, E.; Barrios, J. A.; Godínez, L. A. Electrochemical Degradation of Triclosan in Aqueous Solution. A Study of the Performance of an Electro-Fenton Reactor. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 103228. DOI: [10.1016/j.jece.2019.103228](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103228).
- [41] Sennaoui, A.; Alahiane, S.; Sakr, F.; Tamimi, M.; Ait Addi, E. H.; Hamdani, M.; Assabane, A. Comparative Degradation of Benzoic Acid and Its Hydroxylated Derivatives by Electro-Fenton Technology Using BDD/Carbon-Felt Cells. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 103033. DOI: [10.1016/j.jece.2019.103033](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103033).
- [42] Busca, G.; Lorenzelli, V.; Ramis, G.; Willey, R. J. Surface Sites on Spinel-Type and Corundum-Type Metal Oxide Powders. *Langmuir* **1993**, *9*, 1492–1499. DOI: [10.1021/la00030a012](https://doi.org/10.1021/la00030a012).
- [43] Wang, B.; Yan, R.; Lee, D. H.; Zheng, Y.; Zhao, H.; Zheng, C. Characterization and Evaluation of Fe₂O₃/Al₂O₃ Oxygen Carrier Prepared by Sol-Gel Combustion Synthesis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2011**, *91*, 105–113. DOI: [10.1016/j.jaap.2011.01.010](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.010).
- [44] Rodríguez Delgado, M.; Otero Areán, C. Surface Chemistry and Pore Structure of β -Ga₂O₃. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2292–2297. DOI: [10.1016/S0167-577X\(02\)01214-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01214-4).
- [45] Bendjefal, H.; Guibedj, D.; Chastanet, G.; Letard, J. F.; Djazi, F.; Abbaci, A.; Guerfi, K.; Bouhedja, Y. SILAR Deposition of Ni(Bpy)₃X: {X = (NCS)₂, (Fe(CN)₅NO), and (Ag(CN)₂)₂} Thin Films on Glass Substrates. *Synth. React. Inorg. Met. Nano-Metal Chem.* **2016**, *46*, 1741–1750. DOI: [10.1080/15533174.2015.1137055](https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1137055).
- [46] Ramos Preza, C.; Silva Martínez, S.; Álvarez Gallegos, A.; Vergara Sánchez, J.; Pineda Arellano, C.; Rodríguez Díaz, R. Mineralization of Acid Green 50 by Fe₂O₃-Al₂O₃ as a Highly Active Hetero-Fenton Catalyst. *Desalin. Water Treat.* **2014**, *52*, 3526–3534. DOI: [10.1080/19443994.2013.803688](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.803688).
- [47] Mamine, H.; Bendjefal, H.; Djebli, A.; Metidji, T.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Structural and Optical Properties of [M(8-HQ)₂(H₂O)₂] {M = Ni(II), Co(II)} Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition Method. *Inorg. Nano-Metal Chem.* **2020**, *50*, 374–381. DOI: [10.1080/24701556.2020.1713163](https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1713163).
- [48] Shokri, A. Application of Sono-Photo-Fenton Process for Degradation of Phenol Derivatives in Petrochemical Wastewater Using Full Factorial Design of Experiment. *Int. J. Ind. Chem.* **2018**, *9*, 295–303. DOI: [10.1007/s40090-018-0159-y](https://doi.org/10.1007/s40090-018-0159-y).
- [49] Ramachandran, G.; Kumarasamy, T. Degradation of Textile Dyeing Wastewater by a Modified Solar Photo-Fenton Process Using Steel. *Clean Soil. Air. Water* **2013**, *41*, 267–274. DOI: [10.1002/clen.201100462](https://doi.org/10.1002/clen.201100462).
- [50] Siddique, M.; Farooq, R.; Price, G. J. Ultrasonics Sonochemistry Synergistic Effects of Combining Ultrasound with the Fenton Process in the Degradation of Reactive Blue 19. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 1206–1212. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2013.12.016](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.12.016).
- [51] Price, G. J.; Lenz, E. J. The Use of Dosimeters to Measure Radical Production in Aqueous Sonochemical Systems. *Ultrasonics*, **1993**, *31* (6), 451–456.
- [52] Xing, X.; Zhang, Z.; Hu, X.; Wu, R.; Xu, C. Antidiabetic Effects of Artemisia Sphaerocephala Krasch. Gum, a Novel Food Additive in China, on Streptozotocin-Induced Type 2 Diabetic Rats. *J. Ethnopharmacol.* **2009**, *125*, 410–416. DOI: [10.1016/j.jep.2009.07.021](https://doi.org/10.1016/j.jep.2009.07.021).
- [53] Saghil, M.; Mahanpoor, K. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Aqueous Solutions by Nanospherical α -Fe₂O₃ Supported on 12-Tungstosilicic Acid as Catalyst: Using Full Factorial Experimental Design. *Int. J. Ind. Chem.* **2017**, *8*, 297–313. DOI: [10.1007/s40090-016-0108-6](https://doi.org/10.1007/s40090-016-0108-6).
- [54] Salari, H.; Kohantorabi, M. Fabrication of Novel Fe₂O₃/MoO₃/AgBr Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation for Organic Pollutant Degradation. *Adv. Powder Technol.* **2020**, *31*, 493–503. DOI: [10.1016/j.apt.2019.11.005](https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.11.005).
- [55] Das, B.; Das, B.; Das, N. S.; Sarkar, S.; Chattopadhyay, K. K. Tailored Mesoporous Nanocrystalline Ga₂O₃ for Dye-Selective Photocatalytic Degradation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *288*, 109600. DOI: [10.1016/j.micromeso.2019.109600](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109600).
- [56] Fan, H. J.; Huang, S. T.; Chung, W. H.; Jan, J. L.; Lin, W. Y.; Chen, C. C. Degradation Pathways of Crystal Violet by Fenton and Fenton-like Systems: Condition Optimization and Intermediate Separation and Identification. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 1032–1044. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2009.06.117](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.117).
- [57] Hasan, S. H.; Srivastava, P.; Talat, M. Biosorption of Pb(II) from Water Using Biomass of Aeromonas Hydrophila: Central Composite Design for Optimization of Process Variables. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 1155–1162. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2009.02.142](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.142).
- [58] Wang, Y.; Zhou, H.; Yu, F.; Shi, B.; Tang, H. Fractal Adsorption Characteristics of Complex Molecules on Particles — A Case Study of Dyes onto Granular Activated Carbon (GAC). *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects.* **2006**, *299*, 224–230. DOI: [10.1016/j.col-surf.2006.11.044](https://doi.org/10.1016/j.col-surf.2006.11.044).
- [59] Hou, P.; Shi, C.; Wu, L.; Hou, X. Chitosan/Hydroxyapatite/Fe₃O₄ Magnetic Composite for Metal-Complex Dye AY220 Removal: Recyclable Metal-Promoted Fenton-like Degradation.

- Microchem. J.* **2016**, *128*, 218–225. DOI: [10.1016/j.microc.2016.04.022](https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.04.022).
- [60] Di Luca, C.; Massa, P.; Fenoglio, R.; Cabello, F. M. Improved Fe₂O₃/Al₂O₃ as Heterogeneous Fenton Catalysts for the Oxidation of Phenol Solutions in a Continuous Reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89*, 1121–1128. DOI: [10.1002/jctb.4412](https://doi.org/10.1002/jctb.4412).
- [61] Munoz, M.; Pedro, Z. M. D.; Menendez, N.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. A Ferromagnetic γ -Alumina-Supported Iron Catalyst for CWPO. Application to Chlorophenols. *Appl. Catal. B. Environ.* **2013**, *136-137*, 218–224. DOI: [10.1016/j.apcatb.2013.02.002](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.002).
- [62] Lounis, M.; Samar, M. E.; Hamdaoui, O. Sono-Electrochemical Degradation of Orange G in Pure Water, Natural Water, and Seawater: Effect of Operating Parameters. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 22533–22542. DOI: [10.1080/19443994.2015.1129513](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1129513).
- [63] Bandala, E. R.; Brito, L.; Pelaez, M. Degradation of Domoic Acid Toxin by UV-Promoted Fenton-like Processes in Seawater. *Desalination* **2009**, *245*, 135–145. DOI: [10.1016/j.desal.2008.06.015](https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.015).
- [64] Orozco, S. L.; Bandala, E. R.; Arancibia-Bulnes, C. A.; Serrano, B.; Suárez-Parra, R.; Hernández-Pérez, I. Hernández-Pérez, I. Effect of Iron Salt on the Color Removal of Water Containing the Azo-Dye Reactive Blue 69 Using Photo-Assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ Systems. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2008**, *198*, 144–149. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2008.03.001](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.03.001).
- [65] De Laat, J.; Le, T. G. Effects of Chloride Ions on the Iron(III)-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide and on the Efficiency of the Fenton-like Oxidation Process. *Appl. Catal. B. Environ.* **2006**, *66*, 137–146. DOI: [10.1016/j.apcatb.2006.03.008](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.008).