

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba
Faculté de technologie



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية التكنولوجيا

Département : Génie des procédés

قسم هندسة الطرائق

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat

Spécialité : Génie des procédés

Filière : Génie des procédés

Par :

DJEGHADER Imene

Thème :

Traitement des composés organiques dans les solutions aqueuses par le procédé Fenton

Thèse soutenue le 25 /07/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	FERTIKH Nadia	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	BENDEBANE Farida	MCA	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	HEZIL Naouel	MCA	Université de Khenchela	Examineur
04	BOURANENE Saliha	Prof.	Université de Souk-Ahras	Examineur
05	ZAABAT Nacera	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
06	ISMAIL Fadhel	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Synthèse Organique, Modélisation et Optimisation des Procédés Chimiques (LOMOP), du Département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar de Annaba.

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le Tout Puissant qui m'a donné la santé et m'a permis de réaliser ce modeste travail.

Je remercie chaleureusement mes encadrant Prof. Fadhel ISMAIL et Dr. BENDEBANE Farida pour m'avoir donné la chance de mener ce travail de thèse.

Je remercie vivement Prof. ISMAIL Fadhel, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, pour son suivi, ses conseils, sa disponibilité quotidienne, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son soutien permanent, son esprit scientifique et humaine, qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma reconnaissance infini.

Je remercie particulièrement Docteur BENDEBANE Farida, Maitres de conférences A à l'Université d'Annaba, pour son aide précieuse, sa disponibilité, sa patience, ses encouragements qui m'a permis de ne jamais faiblir et de poursuivre toujours plus loin mes travaux. Soyez de toute mon estime et de mon profond respect.

Je remercie Madame FERTIKH Nadia, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba qui ma fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et mon profond respect.

Je remercie respectueusement Madame ZAABAT Nacera, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, qui a fait l'honneur d'examiné cette thèse et

d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Le prie de croire en mes sincères remerciements.

Mercie également à Madame BOURANENE Saliha, Professeur à l'Université de Souk-Ahras, qu'elle reçoive ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner cette thèse et d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je suis reconnaissant à Madame HEZIL Naouel Maitres de conférences A à l'Université de Khenchela d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier mes agréables parents d'avoir toujours avec moi durant toutes mes années d'études. J'espère pouvoir un jour vous rendre un peu de tout ce que vous m'avez apporté. C'est en grande partie grâce à vous que je suis arrivée là. Mes formidables sœurs Doha, Ichrak , je n'oublie pas aussi mon cher frère Djalel.

A Mon mari pour son encouragement, sa patience je lui dis aussi Merci.

A toute personne qui m'a aidée de près ou de loin pour finaliser ce travail, je lui dis Merci.

Liste des abréviations

ϵ	Coefficient d'absorption
A	Absorbance de la solution
BB	Box-Behnken Bleu Méthylène
BM	Facteur de dilution. Méthodologie de plan d'expériences (design of experiment)
d	Test de Fisher
DOE	Peroxyde d'hydrogène Trajet optique
F	Méthyle Orange
H ₂ O ₂	Nanomètre Radicaux hydroxyles
l	Probabilité
MO	Plackett et Burman Procédé d'Oxydation Avancé
nm	Partie par million Rendement
•OH	Radical Température
P	Tour par minute
PB	Vitesse d'agitation Vert Cibacron
POA	
ppm	
R	
R•	
T	
Tr.min ⁻¹	
V	
VC	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Groupes chromophores et classes des colorants	7
Tableau I.2 : Longueur d'onde absorbée et couleur du colorant observée	7
Tableau I.3: Avantages et inconvénients des méthodes d'élimination des colorants	12
Tableau I.4 : Réactions de compétition impliquant la consommation des radicaux 'OH par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire	14
Tableau I.5 : Principales réactions (et leurs constantes de vitesse k) se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton	17
Tableau I.6 : Table des signes plus et moins pour les plans de Plackett et Burman	26
Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.	38
Tableau II.2: Principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu Méthylène	39
Tableau II.3: Principales caractéristiques physico-chimiques du Méthyle Orange	40
Tableau II.4: Principales caractéristiques physico-chimiques du Vert Cibacron	41
Tableau II.5 : Domaine expérimental de chaque facteur pour les trois colorants.	49
Tableau II.6 : Matrice d'expérience pour l'élimination du Vert Cibacron.	50
Tableau II.7 : Matrice d'expérience pour l'élimination du Bleu Méthylène	51
Tableau II.8 : Matrice d'expérience pour l'élimination du Méthyle Orange	52
Tableau II.9 Analyse de la variance (ANOVA) du modèle de régression du plan Plackett-Burman de la décoloration VC, BM, et MO en unités codées.	54
Tableau II.10 : Coefficients de régression avec les unités non codées.	54
Tableau III.1 : Facteurs et domaines étudiés en valeurs codés et non codés	74
Tableau III.2 : Matrice d'expérience pour la dégradation du BM .	74
Tableau III.3 : Coefficients de régression pour le rendement du BM (unités codées et non codées)	75
Tableau III.4 : Analyse de variance pour le rendement du BM	75
Tableau III.5. Ions ferriques hydratés en fonction du pH	79
Tableau III.6: Critères et optimisations du rendement de BM	84
Tableau III.7 : Facteurs et domaines étudiés codés et non codés	85
Tableau III.8 : Matrice d'expérience codés et non codés pour la décoloration du VC	85
Tableau III.9 : Analyse de la variance pour le rendement du VC	86
Tableau III.10 : Régression des facteurs linéaires, carrés et leurs interactions pour le VC	86
Tableau III.11: Critères et optimisations du rendement de décoloration du VC.	92
Tableau III.12 : Facteurs et domaines étudiés codés et non codés	93
Tableau III.13 : Matrice d'expérience en valeur codé et non codé pour la dégradation du MO	94
Tableau III.14 : Analyse de la variance pour le rendement du MO (unités codées)	94
Tableau III.15 : Régression des facteurs linéaires, carrés et leurs interactions pour le MO	95
Tableau III.16: Critères et optimisations du rendement de dégradation de MO	100
Tableau IV.1 : Facteurs et domaines étudiés pour les deux mélanges binaires	105
Tableau IV.2 : Matrice d'expériences BM+MO.	106
Tableau IV.3 : Matrice d'expériences MO+VC.	107
Tableau IV.4 : Analyse de la variance pour le premier mélange BM+MO	109
Tableau IV.5 : Analyse de la variance pour le premier mélange MO+VC.	110
Tableau IV.6 : Critères de la première optimisation	112
Tableau IV.7 : Critères de la deuxième optimisation	113

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Consommation mondiale de colorants synthétiques - 2017	5
Figure I.2 : Classification des colorants basée sur la charge ionique (avec leur types chimiques et Affinité pour les fibres et autres utilisations), et basée sur la structure chimique avec les chromosphères correspondante	9
Figure I.3 : Schéma général des réactions à base de radicaux hydroxyles	13
Figure I.4 : Mécanismes de formation du radical libre selon fenton, Haber-Weiss,Barbet al.	16
Figure I.5 : Cycle redox de la réaction de Fenton basé sur les valeurs cinétiques de la littérature	21
Figure I.6 : Schéma du processus du plan d'expériences	22
Figure I.7 : Effet d'un facteur	23
Figure I.8 : Domaine expérimental continu	24
Figure I.9 : Domaine expérimental discret	24
Figure I.10 : Interaction des facteurs X_1 et X_2 (sans, faible et forte interaction)	25
Figure I.11 : plan de Box-Behnken pour 3 facteurs	28
Figure II.1 : Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques	40
Figure II.2 : Dispositif expérimental.	42
Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du Vert Cibacron à pH = 3	43
Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du Bleu Méthylène à pH = 3.	43
Figure II.5 : Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange à déférent pH.	43
Figure II.6 : Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses expérimentales.	56
Figure II.7 : Droites de Henry pour les différents colorants.	58
Figure II.8 : Diagrammes des effets principaux pour la décoloration de VC.	59
Figure II.9 : Diagramme des effets principaux pour la décoloration de MO	60
Figure II.10 : Diagramme des effets principaux pour la décoloration de BM	60
Figure II.11 : Diagramme des effets des interactions du premier ordre sur la réponse R_{vc}	61
Figure II.12 : Diagramme des effets des interactions du premier ordre sur le R_{BM} .	62
Figure II.13 : Diagramme des effets des interactions du premier ordre sur le R_{MO}	62
Figure II.14 : Modèle schématique d'équilibre d'agrégation et d'ionisation de molécules de colorant dans l'eau	62
Figure III.1 : Histogramme des valeurs résiduelles pour le RT(BM).	78
Figure III.2 : Diagrammes des effets principaux pour la décoloration du Bleu Méthylène.	78
Figure III.3 : Distribution des espèces Fe(II) en fonction de la variation du pH pour une force ionique de 1 M, T= 25 °C	80
Figure III.4 : Surface de réponse du rendement en fonction de pH- Fe^{2+} à $[H_2O_2]_0=8,5$ ppm	81
Figure III.5 : Surface de contour du rendement en fonction de pH- Fe^{2+} à $[H_2O_2]_0 = 8,5$ ppm	81
Figure III.6 : Surface de réponse du rendement en fonction de Fe^{2+} - H_2O_2 à pH=4	82
Figure III.7 : Surface de contour du rendement en fonction de H_2O_2 - Fe^{2+} à pH=4	82
Figure III.8 : Surface de réponse du rendement en fonction de H_2O_2 -pH à $[Fe^{2+}]_0=2$ ppm	82
Figure III.9 : Surface de contour du rendement en fonction de H_2O_2 -pH à $[Fe^{2+}]_0= 2$ ppm	82

Figure III.10: Optimisation du rendement de la décoloration du Bleu Méthylène	84
Figure III.11 : Histogramme des valeurs résiduelles pour le VC	88
Figure III.12 : Diagrammes des effets principaux pour la décoloration du VC	89
Figure III.13 : Surface de réponse du rendement en fonction de pH- Fe ²⁺ à [H ₂ O ₂] ₀ =30	90
Figure III.14: Surface de contour du rendement en fonction de pH-Fe ²⁺ à [H ₂ O ₂] ₀ = 30	90
Figure III.15 : Surface de réponse du rendement en fonction de Fe ²⁺ - H ₂ O ₂ à pH=3	91
Figure III.16 : Surface de contour du rendement en fonction de H ₂ O ₂ -Fe ²⁺ à pH=3	91
Figure III.17 : Surface de réponse du rendement en fonction de pH- H ₂ O ₂ à Fe ²⁺ = 3ppm	91
Figure III.18 : Surface de contour du rendement en fonction de pH- H ₂ O ₂ à Fe ²⁺ = 3ppm	91
Figure III.19 : Optimisation du rendement de la décoloration du Vert Cibacron	92
Figure III.20 : Histogramme des valeurs résiduelles pour le RT(MO)	96
Figure III.21 : Diagrammes des effets principaux pour la décoloration du MO	97
Figure III.22 : Surface de réponse du rendement en fonction de pH- Fe ²⁺ à [H ₂ O ₂] ₀ =1	98
Figure III.23: Surface de contour du rendement en fonction de pH-Fe ²⁺ à [H ₂ O ₂] ₀ = 1	98
Figure III.25 : Surface de réponse du rendement en fonction de Fe ²⁺ - H ₂ O ₂ à pH=3	99
Figure III.26 : Surface de contour du rendement en fonction de H ₂ O ₂ -Fe ²⁺ à pH=3	99
Figure III.27 : Surface de réponse du rendement en fonction de pH- H ₂ O ₂ à Fe ²⁺ = 3ppm	99
Figure III.28 : Surface de contour du rendement en fonction de pH- H ₂ O ₂ à Fe ²⁺ = 3ppm	99
Figure III.29 : Optimisation du rendement de la décoloration du MO	100
Figure IV.1 : Spectres d'absorption UV-vis des colorants BM et MO en système mono-soluté et bi-soluté (C _{BM} =0,032mM ; C _{MO} =0,032mM).	107
Figure IV.2 : Spectres d'absorption UV-Vis des colorants MO et VC en système mono-soluté et bi-soluté (C _{MO} =0,032mM ; C _{VC} =0,016mM).	108
Figure IV.3: Optimisation du rendement du premier mélange binaire (BM+MO)	112
Figure IV.4: Optimisation du rendement du deuxième mélange binaire (MO+VC)	113
Figure IV.5: Effet des sels des métaux sur la décoloration du Bleu Méthylène en mélange binaire (BM+MO)	114
Figure IV.6: Effet des sels des métaux sur la décoloration du Méthyle Orange en mélange binaire (BM+MO)	115
Figure IV.7 : Effet des sels des métaux sur la décoloration du Méthyle Orange en mélange binaire MO+VC	115
Figure IV.8 : Effet des sels des métaux sur la décoloration du Vert cibacron en mélange binaire MO+VC	116
Figure IV. 9 : Histogramme d'effet des sels des métaux sur la décoloration du BM et MO en mélange binaire.	118
Figure IV.10 : Histogramme d'effet des sels des métaux sur la décoloration du MO et VC en mélange binaire	119

SOMMAIRE

PREFACE	I
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.INTRODUCTION	4
I.2.GENERALITES SUR LES COLORANTS	5
I.2.1.Introduction	5
I.2.2 Définition	6
I.2.3 Classification des colorants	8
I.2.4 Impact des colorants textiles sur le milieu aquatique	8
I.2.5 Effets toxiques des colorants	10
I.3.TRAITEMENT DES EAUX USEES DE COLORANTS TEXTILES	11
I.4. PROCEDES D'OXYDATIONS AVANCEES (POA)	11
I.4.1 Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	14
I.4.2.Mécanismes possibles de la réaction de Fenton	15
I.4.2.1.Systèmes pour lesquels $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{H}_2\text{O}_2]_0$	18
I.4.2.2.Systèmes pour lesquels $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \gg [\text{Fe}^{2+}]_0$	18
I.4.2.3. Réactivité du radical R^\bullet	19
I.4.2.4. Réactivité du radical $\bullet\text{ROH}$	20
I.5. MÉTHODOLOGIE DE PLAN D'EXPÉRIENCE	21
I.5.1. Introduction	21
I.5.2 Outils et quelques notions préliminaires	23
I.5.2.1 Facteur	23
I.5.2.2 Bloc	23
I.5.2.3 Erreur	23
I.5.2.4 Effet	24
I.5.2.5 Domaine expérimental	25
I.5.2.6. Interaction	25
I.5.2.7 Trois principes de base	25
I.5.3 Plans d'expériences appliqués	26
I.5.3.1 Plans de Plackett et Burman (PB)	26
I.5.3.2 Plans de Box-Behnken (BB)	27
I.6.CONCLUSION	29
Références	30

CHAPITRE II : EFFETS D'INTERACTION DES PARAMETRES LORS DE L'OXYDATION DE DIFFERENTS PAR LE PROCEDE FENTON

II.1 INTRODUCTION	37
II.2 MATERIEL ET REACTIFS	37
II.2.1 Réactifs	37

II.2.2 Colorants	38
II.2.3 Dispositif expérimental	42
II.3 TECHNIQUES ANALYTIQUES	42
II.3.1 Spectrophotométrie	42
II.3.2 Dosage de H ₂ O ₂	44
II.4 Plan du PLACKETT-BURMAN	44
II.4.1 Planification des expériences de dégradation des trois colorants	49
II.4.2 Analyse de la variance des résultats (ANOVA)	49
II.4.3 Equation du modèle mathématique	54
II.4.4. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses expérimentales	56
II.5 RESULTATS ET DISCUSSION	57
II.5.1 Droite de Henry des valeurs résiduelles	57
II.5.2 Diagrammes des effets principaux	57
II.5.3. Diagrammes des effets des interactions	61
II.5.4 Interprétation des résultats	63
II.6 CONCLUSION	66
REFERENCES	68

**CHAPITRE III : OPTIMISATION DE LA DECOLORATION DES
COLORANTS : LE BLEU METHYLENE, LE VERT CIBACRON, ET LE
METHYLE ORANGE PAR LE PROCEDE FENTON.**

APPLICATION DES SURFACES DE REPONSE	73
III.1.INTRODUCTION	73
III.2. OPTIMISATION PAR LE PLAN DE BOX-BEHNKEN	73
III.2.1.Optimisation de la dégradation du Bleu Méthylène	75
III.2.1.1 Résultats statistiques	77
III.2.1.2 Histogramme des valeurs résiduelles	78
III.2.1.3 Diagrammes des effets principaux	80
III.2.1.4 Surfaces de réponse et de contour pour la décoloration du Bleu Méthylène	83
III.2.1.5 Exclusion des termes	83
III.2.1.6 Optimisation	84
III.2.2 Optimisation de la décoloration du Vert Cibacron (VC)	86
III.2.2.1 Résultats statistiques	88
III.2.2.2 Histogramme des valeurs résiduelles	88
III.2.2.3 Diagrammes des effets principaux	90
III.2.2. 4 Surfaces de réponse et de contour pour la décoloration du Vert Cibacron	91
III.2.2.5 Optimisation	93
III.2.2.6 Exclusion des termes	93
III.2.3.Optimisation de la dégradation du Méthyle Orange	93
III.2.3.1 Résultats statistiques	96
III.2.3.2 Histogramme des valeurs résiduelles	96
III.2.3.3 Diagrammes des effets principaux	98
III.2.3. 4 Surfaces de réponse et de contour pour la décoloration du Méthyle Orange	99
III.2.3.5 Exclusion des termes	100
III.2.3.6 Optimisation	101
III.2.3.7 CONCLUSION	102
REFERENCES	

**CHAPITRE IV : OPTIMISATION MULTI-REPONSE DE L'OXYDATION
DES COLORANTS BLEU METHYLENE, VERT CIBACRON ET METHYLE
ORANGE PRESENTS EN MELANGE BINAIRE**

IV.1 INTRODUCTION	104
IV.2. OPTIMISATION MULTI-REPONSE	105
IV.2.1. Procédure expérimentale	105
IV.2.2 Méthode de dosage des colorants	106
IV.2.3. Résultats statistiques	109
IV.2.4 Optimisation multi objectif	111
IV.3. EFFET DES SELS DES METAUX SUR LA DECOLORATION DES COLORANTS EN MELANGE BINAIRE	114
IV.4 COMPARAISON DES EFFETS DES DIFFERENTS SELS DE METAUX	117
IV.5. CONCLUSION	120
REFERENCES	121
CONCLUSION GENERALE	122

Résumé

Dans le but de traiter les colorants organiques en solution aqueuse, on a choisi le procédé Fenton pour suivre la dégradation de polluants. Dans ce travail on a étudié la dégradation de trois colorants à savoir : le Bleu Méthylène, le Vert Cibacron et le Méthyl Orange seul et en mélange binaire.

Dans une première partie, on a étudié les effets d'interaction de huit (08) facteurs de fonctionnement pouvant avoir des effets significatifs sur la dégradation de trois colorants organiques ayant des structures différentes. Les effets ont été évalués statistiquement à l'aide de plan de criblage **Plackett-Burman**, qui a extrait des informations précieuses sur les paramètres les plus importants et leurs interactions.

Par la suite, une application du plan **Box-Behnken** a été réalisée en variant trois facteurs : la concentration initiale en H_2O_2 , la concentration initiale en Fe^{2+} et le pH de la solution.

Les résultats de l'optimisation des trois dégradations ont donné les meilleures conditions opératoires suivantes : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8,5\text{ppm}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,025\text{ppm}$ et $\text{pH} = 3,02$ pour un rendement de décoloration **RT(BM) = 99,00%**.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 26,96\text{ppm}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2,23\text{ppm}$ et $\text{pH} = 3,15$ pour un rendement **RT(VC) = 96,0%**.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2\text{ppm}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3\text{ppm}$ et $\text{pH} = 2,98$ pour une dégradation totale du Méthyl Orange.

La dernière partie du travail est consacré à l'étude de la dégradation des mélanges binaires de colorants. La variation de trois facteurs par le plan quadratique Box-Behnken, la concentration initiale en Fe^{2+} , la concentration initiale en oxydant H_2O_2 et la température de la solution, a été effectuée.

Cette étude a montré également qu'un mélange de deux colorants subit aussi une élimination totale.

Enfin, on peut dire que le procédé Fenton est un procédé efficace pour le traitement des eaux colorées.

Mots clés : Colorants, Fenton, mélange binaire de colorants, plans d'expériences, optimisation.

Abstract

In order to treat organic dyes in an aqueous solution, the Fenton process was chosen to follow the degradation of pollutants. In this work, we studied the degradation of three dyes: Methylene Blue, Cibacron Green, and Methyl Orange alone and in a binary mixture.

In the first part, the interaction effects of eight (08) operating factors that can have significant effects on the degradation of three organic dyes with different structures were studied. The effects were statistically evaluated using the Plackett-Burman screening design, which extracted valuable information about the most important parameters and their interactions.

Subsequently, an application of the Box-Behnken design was performed by varying three factors: the initial concentration of H_2O_2 , the initial Fe^{2+} concentration, and the pH of the solution.

The results of the optimization of the three degradations gave the following best operating conditions: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8.5\text{ppm}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3.025\text{ppm}$ and $\text{pH} = 3.02$ for a decolorization yield $\text{RT}(\text{BM}) = 99.00\%$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 26.96\text{ppm}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2.23\text{ppm}$ and $\text{pH} = 3.15$ for a yield $\text{RT}(\text{VC}) = 96.0\%$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2\text{ppm}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3\text{ppm}$ and $\text{pH} = 2.98$ for a total degradation of Methyl Orange.

The last part of the work is devoted to the study of the degradation of binary mixtures of dyes. The variation of three factors by the Box-Behnken quadratic design, the initial Fe^{2+} concentration, the initial H_2O_2 oxidant concentration, and the solution temperature, was performed.

This study also showed that a mixture of two dyes also undergoes total removal. Finally, it can be said that the Fenton process is an effective process for the treatment of colored waters.

Keywords: Dyes, Fenton, binary mixture of dyes, design of experiments, optimization.

الملخص

تمت معالجة ثلاثة أصباغ وهي: أزرق الميثيلين، سيباكرون جرين ، وميثيل برتقال عن طريق تطبيق عملية أكسدة فينتون.

في الجزء الأول ، تم دراسة آثار التفاعل بين ثمانية (08) عوامل تشغيل والتي يمكن أن يكون لها تأثير كبير على تدهور ثلاثة أصباغ عضوية لها هياكل مختلفة. تم تقييم التأثيرات إحصائياً باستخدام تصميم فحص بلاكيت بورمان الذي استخرج معلومات قيمة عن أهم المعلمات وتفاعلاتها. تم بعد ذلك تحليل عوامل العملية التي أثرت على كفاءة تحلل الأصباغ (Y) وتوضيحها باستخدام الرسم البياني للتأثيرات الرئيسية ورسم التفاعلات، وقد أثبتت أهم قيمة (p) و (F) للأصباغ الثلاثة صحة النموذج. تسمح نتائج هذه التفاعلات بين العوامل بفهم ودراسة تأثير كل متغير على إزالة الأصباغ وتمييز العامل الرئيسي لتحسين كفاءة عملية فينتون وهو H_2O_2 .

بعد ذلك ، منهجية سطح الاستجابة: تم تطبيق خطة ، بوكس-بهنكن، السماح بنمذجة النظام في شكل تربيعي مع الأخذ في الاعتبار ثلاثة عوامل: التركيز الأولي لـ H_2O_2 و Fe و pH. من أجل تحديد أفضل ظروف التشغيل لإعطاء أعلى إنتاجية لتبييض الأصباغ الثلاثة.

تم تحقيق محصول إزالة اللون لأزرق الميثيلين لـ $Rt = 99.00\%$ حيث القيم المثلى للعوامل هي: ($H_2O_2 = 8.5$ جزء في المليون ؛ $Fe^{2+} = 3.025$ جزء من المليون ؛ ؛ درجة الحموضة = 3.02).

- الصبغة الثانية ، سيباكرون جرين تم التنبؤ بإزالة 96% - وفقاً للنموذج في ظل ظروف تشغيل محسنة $[H_2O_2]_0 = 26.96$ جزء من المليون ؛ $Fe = 2.23$ جزء من المليون ؛ درجة الحموضة = 3.15).

- الصبغة الثالثة ، ميثيل برتقال: تم التنبؤ بإزالة 100% من OM وفقاً للنموذج في ظل ظروف تشغيل محسنة ($H_2O_2 = 2$ جزء في المليون ؛ $Fe = 3$ جزء من المليون ؛ درجة الحموضة = 2.98).

أخيراً ، تم تحسين العوامل الثلاثة H_2O_2 ، Fe^{2+} ، ودرجة الحرارة بواسطة خطة ، بوكس-بهنكن للحصول على عائد تلون أفضل للأصباغ الثلاثة الموجودة في خليط ثنائي (متعدد المذابات) ، نطبق التحسين متعدد الأهداف.

أظهرت هذه الدراسة أيضاً أن خليطاً من صبغتين يخضع أيضاً للتخلص التام. لقد وجد أن هذه عملية فعالة لمعالجة المياه الملونة في ظل ظروفنا التجريبية.

الكلمات المفتاحية: الأصباغ ، فينتون ، الخليط ، بوكس-بهنكن ، بلاكيت-بورمان ، التحسين.

Introduction Générale

Le secteur industriel est considéré comme une locomotive de croissance économique de plusieurs pays, malheureusement, il génère de diverses catégories de déchets qui polluent l'environnement. A titre d'exemple, les effluents industriels issus des activités de textile de la tannerie ou de l'imprimerie présentent souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace.

Pour cela, beaucoup de recherches ont porté récemment sur les techniques d'oxydations appelées les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces procédés apparaissent comme des techniques plus performantes pour la destruction des polluants, de plus ils ont montré leur efficacité dans le traitement de polluants organiques toxiques et non biodégradables. Le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel [1, 2] qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux [3, 4] et aussi pour divers type d'eau : eaux de boisson [5], rejets d'explosifs [6, 7], rejets industriels et agricoles [8-10]. Il est aussi utilisé dans le traitement des surfactants [11] et des sols pollués [12]. Ces procédés génèrent, in situ, des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), qui sont des oxydants puissants ($E^\circ = 2,80 \text{ V} / \text{ESH}$), c'est-à-dire, ils sont capables d'oxyder tout composé organique ou organométallique jusqu'à l'étape finale d'oxydation (transformation du polluant en CO_2 et H_2O) [13].

L'objectif de cette étude est de montrer l'efficacité et l'importance des procédés d'oxydation avancée, et en particulier le procédé Fenton en systèmes mono-soluté et multi-soluté (binaire).

Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de trois colorants, à savoir :

- 1- Le Vert Cibacron (VC), colorant azoïque qui pose un réel problème de contamination des eaux du à l'activité d'une industrie locale en Constantine-Algérie, et, dont la dégradation a été très peu étudiée dans la littérature.
- 2- Le Bleu Méthylène est le plus important des colorants basiques, est l'un des colorants le plus utilisé dans la teinture de plusieurs supports ainsi dans le domaine chimique, biologique et médical.
- 3- Le méthyle orange est un colorant anionique ; largement utilisé dans l'industrie du papier, d'impression, textile et pharmaceutique et beaucoup dans les laboratoires.

La présente thèse est structurée en quatre chapitres.

Introduction générale

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique saillante sur toutes les notions et les définitions qui concernent notre sujet de recherche basé sur les trois (03) points suivants :

- Les colorants textiles : classification et toxicité
- Le procédé d'oxydation Fenton, leur description et leur principe de fonctionnement.
- Stratégies d'optimisation par les plans d'expériences Plackett-Burmun et Box-Behnken.

Le Deuxième chapitre, présente une étude détaillée de la décoloration de trois colorants (VC, BM, MO) présents en systèmes mono-soluté par le procédé d'oxydation avancé fenton, on appliquant le plan de Packett-Burmun et cela dans le but de modéliser et d'optimiser le procédé en un minimum d'expérience et de distinguer les paramètres les plus influents sur le rendement de décoloration. Nous avons choisi huit (08) facteurs qui peuvent avoir des effets sur le procédé d'oxydation, Les huit facteurs choisis sont : La concentration initial en colorant (VC, BM, MO), en Fe^{2+} , en H_2O_2 , la vitesse d'agitation, la température, le pH initial de la solution, la concentration initial en sel (NaCl) et la nature d'acide utilisé pour ajusté le pH de la solution (H_2SO_4 et HCl).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'optimisation des trois facteurs significatifs déduits du deuxième chapitre présent en système mono-soluté (un seul colorant à la fois), en appliquant le plan de *Box-Behnken*, les résultats obtenus ont subi un traitement statistique pour pouvoir étudier l'effet de chacun des paramètres sur le rendement de décoloration des trois colorants, et enfin de déterminer les conditions optimales pour un rendement meilleur .

Le quatrième chapitre est basé sur l'étude de la décoloration de deux mélanges binaires différents (mélanges de deux colorants : l'un qui appartient aux mêmes familles chimique et un autre mélange de deux colorants qui appartient à deux familles différents).

En premier lieu, une optimisation multi objectif est menée pour optimiser la concentration initiale en Fe^{2+} , en H_2O_2 , et la température pour un meilleur rendement de décoloration des colorants Bleu Méthylène, Vert Cibacron et Méthyle Orange présents en mélange binaire (multi-soluté). En second lieu, une étude de l'effet des sels des métaux sur l'oxydation en mélange binaire a été porté.

RÉFÉRENCE

- [1] Du. Y., Zhou. M., Lei. L., The role of oxygen in the degradation of p-chlorophenol by fenton systems. *J. Hazardous Materials*, 139, 108-115, 2007.
- [2] Utset. B., Garcia. J., Casado. J., Doménech. X., Peral. J., Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reaction. *Chemosphere* 41, 1187-1192, 2000.
- [3] Wang. S., A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolorisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76, Issue 3, 714-720, 2008.
- [4] Lu. M.C., CHang. Y.F., Chen. I.M., Huang. Y.Y., Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent. *J. Environmental Management*, 75,177-182, 2005.
- [5] C.A Murray, S.A Parsons, Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, *Chemosphere*, 54, 1017-1023, 2004.
- [6] Z.M Li, P.J Shea, S.D Comfort, Nitrotoluene destruction by UV-catalysed Fenton oxidation, *Chemosphere*, 36, 1849-1865, 1998.
- [7] M.J Liou, M.C Lu, J.N Chen, Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes, *Water Research*, 37, 3172-3179, 2003.
- [8] M.A Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 477-478, 2000.
- [9] B. Boye, M.M Dieng, E. Brillas, Anodic oxidation, electro-Fenton and photo-electrofenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, *J. electroanal. Chem*, 557, 135-146, 2003.
- [10] H. Park, W. Choi, Visible light and Fe(III)-mediated degradation of acid orange 7 in the absence of H₂O₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159, 214-247, 2003.
- [11] S. Lin, C. Lin, H. Leu, Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Water Research*, 3, 1999, 1735-1741.
- [12] D.N Silva, P.J Zagatto, R Guardani, C.A Nascimento, Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48, 2005, 257-265.
- [13] C. E. Mohamed contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancées faisant intervenir le fer, application aux herbicides phénylurés, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Septembre 2004.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

I.1. INTRODUCTION

L'Algérie est l'un des grands pays consommateurs d'eau, mais les entreprises industrielles algériennes ne sont pas contrôlées dans l'utilisation de leurs eaux, ce qui entraîne une grande consommation d'eau et une grande quantité de rejets d'eaux usées industrielles. Les eaux usées de l'industrie textile contiennent de grandes quantités de colorant [1].

Il existe de nombreux types de colorants sur le marché pour diverses applications et ils peuvent généralement être caractérisés en colorants cuve, réactifs, directs, acides, dispersés et cationiques [2]. La grande consommation de colorants dans l'industrie textile et la pratique de décharger les bains de teinture épuisés avec des résidus de colorant et de produits chimiques usés posent un grand problème aux ingénieurs de l'environnement et aux responsables de la qualité de l'eau [3]. La présence de colorant dans les effluents textiles est un problème environnemental non seulement parce que ces colorants sont relativement résistants aux méthodes de traitement conventionnelles mais aussi parce que certains d'entre eux produisent des sous-produits cancérogènes [4]. Ainsi, l'écosystème des cours d'eau peut être sérieusement affecté [5]. D'autres polluants issus de la teinture sont caractérisés par des niveaux élevés de demande chimique en oxygène et de concentration de solides en suspension [6]. Les normes de rejet devenant de plus en plus strictes, le développement de systèmes technologiques pour minimiser la concentration des colorants et de leurs produits de dégradation dans les eaux usées est nécessaire [7]. Au cours des deux dernières décennies, les processus d'oxydation avancés impliquant des radicaux hydroxyles comme oxydant primaire sont apparus comme une nouvelle technologie prometteuse pour la dégradation des polluants organiques [8]. Dans ces processus, le réactif de Fenton est connu pour être un processus très efficace pour éliminer de nombreux polluants organiques dangereux des eaux usées. Les avantages de ce procédé sont sa capacité de convertir une large gamme des polluants en produits inoffensifs ou biodégradables et le fait que ses réactifs sont relativement bon marché et environne-mentalement bénin [9].

On commence la thèse par une synthèse bibliographique. Où on présentera les notions sur les colorants, leurs classifications, et leurs impacts, ainsi que les mécanismes d'oxydation par le procédé d'oxydation Fenton proposés pour réduire cette pollution, et aussi la stratégie des plans d'expériences et principalement les plans Plackett-Burmun et Box-Behnken.

I.2.GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.2.1.Introduction

Plus de 100 000 colorants commerciaux ont été rapportés dans la littérature. En outre, plus de 7×10^5 tonnes de colorants sont produites chaque année et 40 000 à 50 000 tonnes de colorants sont rejetées dans les eaux de surface chaque année [10]. Au cours des 25 dernières années, la production de colorants aux États-Unis, en Europe occidentale et au Japon a considérablement diminué, tandis que la production dans les pays asiatiques, en particulier en Chine, en Inde et en Corée du Sud, a augmenté. La plupart des changements intervenus dans l'industrie des colorants ont commencé vers 1990 en raison de la concurrence féroce des prix et de la mondialisation du commerce mondial, en particulier de la fabrication de textiles. Au cours des 30 dernières années, la production de colorants s'est rapprochée du point de consommation. La Chine est devenue le principal producteur de textile, représentant près de 55% de la consommation mondiale totale de fibres et représente désormais 40 à 45% de la consommation mondiale de colorants [11].

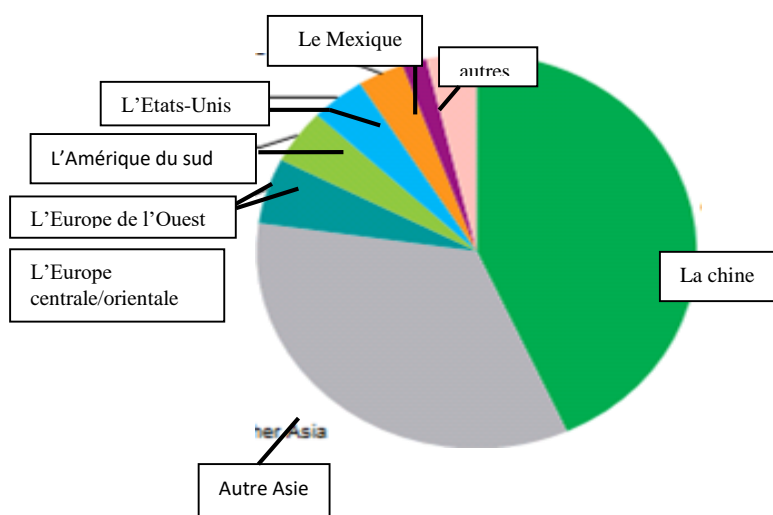


Figure I.1 : Consommation mondiale de colorants synthétiques - 2017[11].

Environ 67% du marché total des colorants est utilisé par les industries textiles. Cette dernière est la première de toutes les industries à appliquer des colorants pour la coloration des fibres [10]. La Banque mondiale a estimé qu'environ 20% de la pollution industrielle mondiale de l'eau provenait du traitement et de la teinture des textiles [12]. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium), la biologie (coloration des

préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti-malariques, etc.).

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

a- Colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du 19^e siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants [13].

b- Colorants textiles

Les colorants textiles sont des composés chimiques synthétiques ayant une structure aromatique et résistants à la biodégradation en raison de la nature xénobiotique. Ils proviennent principalement de deux sources, à savoir le goudron de houille et les intermédiaires à base de pétrole. Ces colorants sont commercialisés sous forme de poudres, granulés, pâtes ou dispersions liquides. Ces nouveaux colorants sont régulièrement développés pour répondre aux exigences des nouvelles technologies, des nouveaux types de tissus, des détergents, des progrès des machines de teinture [14]. Les colorants réactifs vinyliques sulfonés (groupe chromophore azoïque N = N) représentent environ 60% des colorants utilisés dans l'industrie textile [15]. Ces composés sont solubles dans l'eau et ont généralement une concentration élevée dans les rejets d'eaux usées (atteignant jusqu'à 50%) représentant le pourcentage de colorant qui ne se fixe pas dans les fibres textiles [16].

I.2.2. Définition des colorants

Les matières colorantes sont des composés qui absorbent l'énergie électromagnétique dans le spectre du visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée

par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores (site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse) [17]. Plus précisément, le terme chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de cette molécule qui est responsable de la couleur.

Les principaux groupes chromophores sont détaillés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Groupes chromophores et classes des colorants [18].

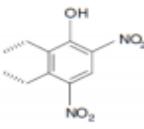
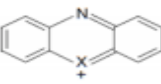
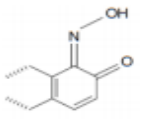
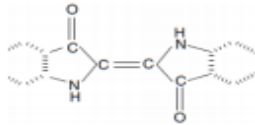
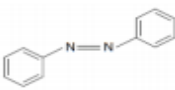
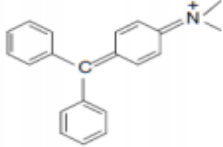
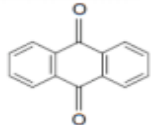
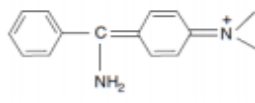
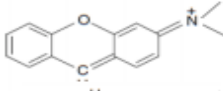
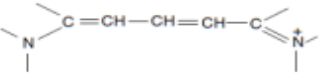
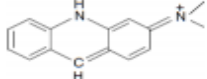
Groupes chromophores	Classe du colorant	Groupe chromophore	Classe du colorant
	Nitro		Quinoneimines
	Nitroso		Indigoides
	Azo		Triphénylméthane
	Anthraquinones		Diphénylméthane
	Xanthènes		Cyanines
	Acridines		

Tableau I.2 : Longueur d'onde absorbée et couleur du colorant observée [19].

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

Le tableau I.2, montre la relation entre la longueur d'onde absorbée et la couleur observée.

I.2.3. Classification des colorants

Bien que la classification de tous les colorants textiles commerciaux par leur nom générique et leur constitution chimique ait été effectuée par le Color Index (CI), une revue publiée par la Society of Dyers and Colorists (Royaume-Uni) en association avec l'American Association of Textile Chemists and Colorists (AATC). Cependant, Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent ; les types courants de chromophores sont le groupe azo(-N=N-), le groupe azote carbonique (-C-N-), le groupe carbonyle (-C=O-), le groupe nitroso (-N=O-) et le groupe nitro (-NO₂). Les auxochromes sont des substituants donneurs d'électrons qui créent ou intensifient la couleur des chromophores. Les classes générales d'auxochromes sont le groupe carboxyle (-COOH), le groupe amine (-NH₃), le groupe sulfonate (-SO₃H) et le groupe hydroxyle (-OH) [20]. D'autres classent des regroupes d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve) ou cationiques (basiques) [21]. La figure I.2 classe également les colorants en fonction de la charge ionique tout en fournissant leurs types chimiques, structures chimiques, et affinité pour les fibres et autres utilisations. Comme on peut le voir, la plupart des colorants sont cancérigènes, ce qui indique la nécessité d'éliminer efficacement les colorants des eaux usées des industries [22, 23].

I.2.4. Impact des colorants textiles sur le milieu aquatique

À l'échelle mondiale, les problèmes environnementaux associés à l'industrie textile sont ceux associés à la pollution de l'eau causée par le rejet direct d'effluents non traités et le rejet de produits chimiques toxiques dans le milieu aquatique. Il diminue considérablement la concentration d'oxygène dans la masse d'eau en raison de la présence d'hydrosulfures et bloque le passage de la lumière à travers la masse d'eau, ce qui est préjudiciable à l'écosystème de l'eau. Environ 40% des colorants utilisés dans le monde contiennent du chlore organiquement lié qui est cancérigène. Les métaux lourds, présents dans les effluents de l'industrie textile, ne sont pas biodégradables, par conséquent, ils s'accumulent dans les organes primaires du corps et, avec le temps, commencent à s'infecter, entraînant divers symptômes de maladies. Les effluents textiles non traités ou incomplètement traités peuvent être nocifs pour la vie aquatique et terrestre en affectant négativement l'écosystème naturel et causant des effets à long terme sur la santé [25].

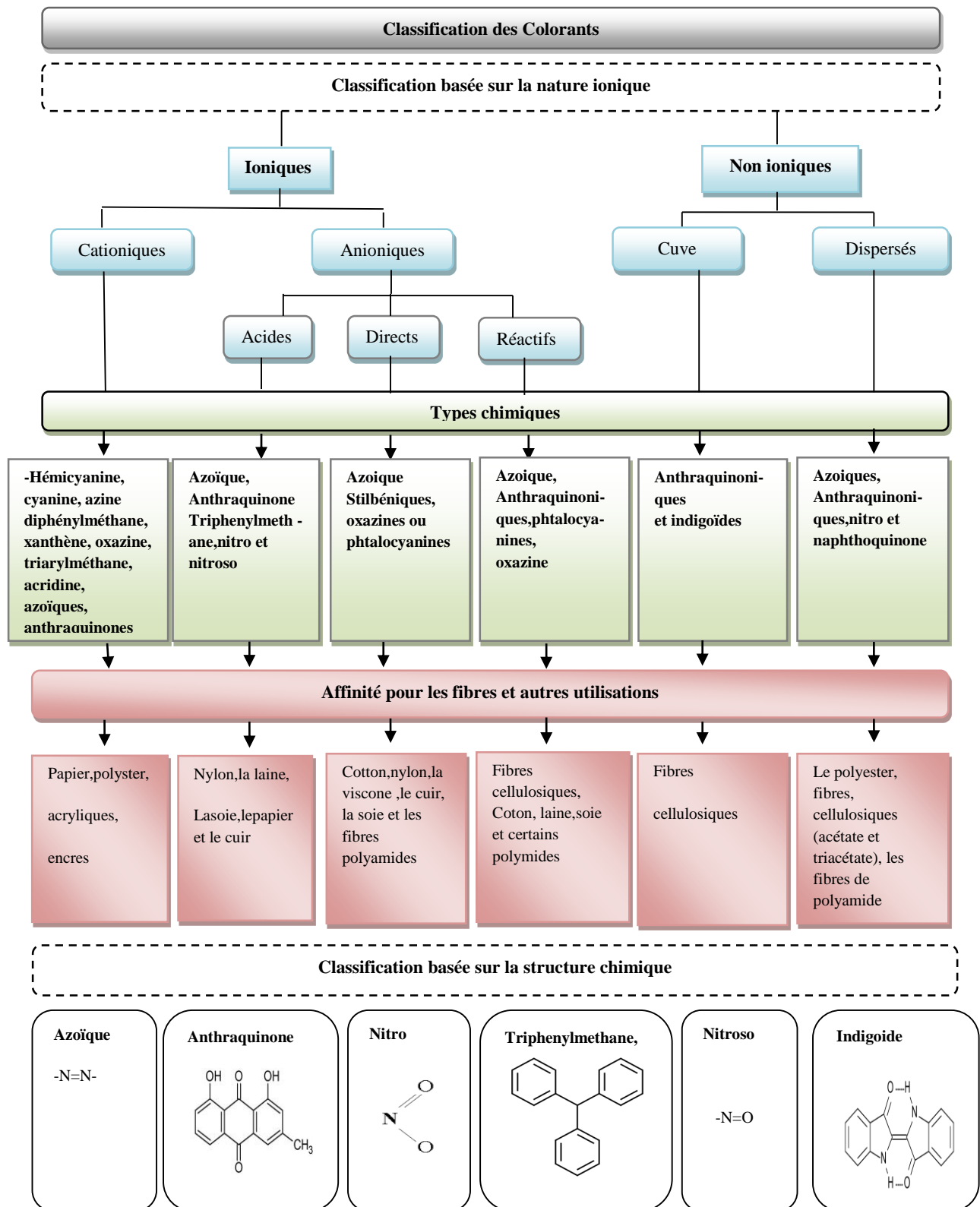


Figure I.2 : Classification des colorants basée sur la charge ionique (avec leurs types chimiques et l'affinité pour les fibres et autres utilisations), et basée sur la structure chimique avec les chromosphères correspondante [22-24].

Les colorants peuvent rester dans l'environnement pendant une période de temps prolongée en raison de leur stabilité thermique pour résister à la biodégradation. La plus grande préoccupation environnementale avec les colorants est leur absorption et leur réflexion de la lumière du soleil pénétrant dans l'eau. L'absorption de la lumière diminue l'activité photosynthétique des algues et influence la chaîne alimentaire. Des concentrations élevées de colorants textiles dans l'eau arrêtent la capacité de réoxygénation des eaux réceptrices et coupent la lumière du soleil, perturbant ainsi l'activité biologique de la vie aquatique ainsi que le processus de photosynthèse des plantes aquatiques ou des algues [26].

I.2.5. Effets toxiques des colorants

Les colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique de la vie aquatique en raison d'une pénétration réduite de la lumière et peuvent également être toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence de métaux, d'aromatiques, etc. [27-29].

De plus, les colorants sont également cancérigènes, mutagènes ou tératogènes chez diverses espèces de poissons microbiologiques. Il peut également causer de graves dommages aux êtres humains, tels qu'un dysfonctionnement des reins, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central [30].

Nous pouvons distinguer quatre cas, ceux du :

- Colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisation;
- Colorant toxique à l'origine qui perd sa toxicité après dégradation;
- Colorant non toxique à l'origine qui reste non toxique après métabolisation;
- Colorant non toxique à l'origine qui devient très toxique après métabolisation.

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation.

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [31].

Les colorants azoïques sont toxiques en raison de leurs dérivés qu'est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique, notamment des groupes méthyles [32], nitro (-NO₂) et halogènes, particulièrement le chlore [33].

D'autres substitutions telles que celles des groupes sulfonates (SO₃H) permettent d'augmenter, d'une part, l'hydrosolubilité du colorant et sa fixation sur le tissu et, d'autre part, de diminuer la

toxicité (mutagénicité) aussi bien des colorants d'origine que des métabolites issus de l'azoréduction. JUNG *et al.* (1992)[34] ont comparé la toxicité des molécules de type naphтол avec celle de leurs analogues dépourvues des groupes sulfonates et ont souligné le rôle de ces groupements dans la diminution de la mutagénicité.

I.3. TRAITEMENT DES EAUX USEES DES COLORANTS TEXTILES

Il existe de nombreuses techniques ont été développées pour trouver un moyen économique et efficace pour traiter les eaux usées de teinture textile, y compris les procédés de traitement physiques, chimiques, physico-chimique, biologique, et combinés. Ces technologies sont généralement très efficaces pour les eaux usées de textiles [35]. Toutes ces méthodes ont leurs propres avantages et inconvénients.

Le tableau I.3 montre les avantages et les inconvénients des différentes méthodes d'élimination des colorants.

I.4. PROCEDES D'OXYDATION AVANCES (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (AOP) ont été définis avec précision comme des "procédés de traitement de l'eau à température et pression ambiantes proches qui impliquent la génération d'un puissant agent oxydant tel que le radical hydroxyle en solution en quantité suffisante pour une purification efficace de l'eau" par Glaze *et al.* en 1987 [40]. Les AOP utilisent principalement des techniques chimiques, photochimiques ou électrochimiques pour générer des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) qui sont des agents oxydants très puissants ($E_0 = 2,80 \text{ V}$ en milieu acide) et peuvent entraîner une dégradation chimique des polluants organiques [41, 42]. L'hydroxyle $\bullet\text{OH}$ est capable d'oxyder presque tous les composés organiques en dioxyde de carbone et en eau par l'un des trois différents mécanismes :

La réaction de transfert d'électrons (cas dans lequel $\bullet\text{OH}$ est l'accepteur d'électron) qui conduisent à l'ionisation de la molécule, et génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxydés, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé du départ. Ainsi que l'abstraction de protons produisant des radicaux organiques (R^\bullet), il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur les chaînes hydrocarbonées saturées, Le radical libre R^\bullet continue à réagir avec l'oxygène moléculaire en produisant le radical peroxyde ROO^\bullet , initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante et ainsi conduisant à la minéralisation complète du polluant organique [54].

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients des méthodes d'élimination des colorants [36-39].

Méthodes	Avantages	Inconvénients
<u>Traitements chimiques</u>		
Procédés d'oxydation Fenton	Application simple. Décoloration efficace des colorants solubles/ insolubles, réduction efficace de la DCO, COT et de la toxicité, et applicable même avec une concentration élevée de solides en suspension.	Coûts élevés. Sous-produits d'oxydation inconnus. Efficacité dans une plage de pH étroite.
Ozone	Traitement de gros volumes. Décoloration rapide et efficace de colorants solubles et insolubles.	Investissements et coûts de fonctionnement élevés. Efficacité limitée pour certains colorants. Sous-produits d'oxydation inconnus. Demi-vie courte (20 min).
Chloration	Simplicité d'application et faible coût	Formation de sous-produits de chloration (trihalométhane cancérogènes).
Coagulation- flocculation	Équipement simple. Décoloration relativement rapide. Réduction significative de la DCO.	Formation de boues. Adjonction obligatoire de produits Chimiques. Fonctionnement onéreux. Coagulants non-réutilisables.
<u>Traitements physiques</u>		
Adsorption Charbon activé	Réduction efficace de la couleur. Technologie simple.	Investissements et coûts de fonctionnement élevés. Lent et limité en volume. Régénération onéreuse des adsorbants.
Filtration sur membranes	Utilisation simple et rapide. Pas d'addition de produits chimiques. Faible consommation énergétique. Traitement de grands volumes.	Investissement important. Durée de vie de la membrane relativement courte et colmatage fréquent.
Echange d'ion	Régénération : pas de perte d'adsorbant.	Pas efficace pour tous les colorants.
<u>Traitements biologiques</u>		
Aérobie	Faibles coûts d'exploitation. Produits finaux non toxiques.	Les colorants azoïques ne sont pas facilement métabolisés.
Anaérobie	Dégradation peu coûteuse et bien établie de divers colorants synthétiques,	Les colorants et autres matières organiques réfractaires ne sont pas minéralisés, Produit du méthane et du sulfure d'hydrogène.

Et en fin l'addition électrophile sur une double liaison ou un cycle aromatique (figure I.3) [43,44], où les régions de forte densité électronique sont attaquées par les radicaux hydroxyles, comme les liaisons insaturées des composés aromatiques (figure I.3).

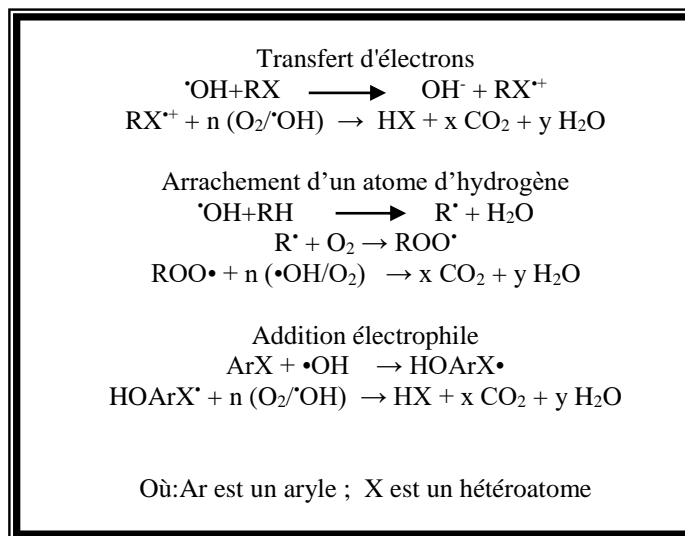


Figure I.3 : Schéma général des réactions à base de radicaux hydroxyles [43,44].

Il n'existe pas beaucoup d'études sur la détermination des constantes cinétiques de l'oxydation des polluants organiques par les radicaux hydroxyles. Les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de disparition des $\cdot\text{OH}$ dans des réactions parasites.

Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques tels que ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, Fe^{2+}) et /ou les réactifs eux-mêmes (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}) (Tableau I.4).

Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques [45].

Cependant, certains des composés organiques les plus simples, tels que les acides acétique, maléique, oxalique, l'acétone sont plus difficiles à dégrader par ce processus [46]. Selon la structure du composé organique le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) peut réagir avec les composés insaturés : éthyléniques et aromatiques, plus rapidement qu'avec les composés aliphatiques [47, 48].

La réactivité des radicaux $\cdot\text{OH}$ est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. Il présente une réactivité importante avec les aromatiques porteurs des groupements activant ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$), de plus il réagit rapidement avec les aromatiques monosubstitués que les poly substitués [49]. L'avantage des processus chimiques et biologiques globaux des AOP est qu'ils sont respectueux de l'environnement car ils ne transfèrent pas de polluants d'une phase à l'autre (comme dans les précipitations chimiques, l'adsorption et la volatilisation) ni ne produisent des quantités massives de boues dangereuses [50].

Les AOP sont considérés comme les procédés prometteurs pour le traitement des eaux usées au 21^{ème} siècle [51].

Tableau I.4 : Réactions de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire [52].

Réaction	K ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Eq
$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3$	$8,5 \times 10^6$	(I.1)
$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-\cdot}$	$3,9 \times 10^8$	(I.2)
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	1×10^{12} (pKa=10,33)	(I.3)
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	1×10^{12} (pKa=6,35)	(I.4)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4\cdot + \text{HO}^\cdot$	2×10^4	(I.5)
$\cdot\text{OH} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{PO}_4^{2-\cdot}$	1×10^4	(I.6)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$	(I.7)
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$	$7,5 \times 10^9$	(I.8)
$\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$	(I.9)
$\cdot\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2$	2×10^9	(I.10)
$\cdot\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^\cdot + \text{HO}^-$	$4,3 \times 10^9$	(I.11)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7$	(I.12)

I.4.1. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

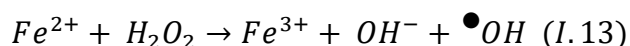
Au cours des deux dernières décennies, les processus d'oxydation avancés impliquant des radicaux hydroxyles comme oxydant primaire sont apparus comme une nouvelle technologie prometteuse pour la dégradation de nombreux polluants organiques toxiques et non biodégradables. La réaction de Fenton est l'un des processus d'oxydation les plus répandus qui peuvent efficacement oxyder divers substrats. Bien qu'il y ait plus d'un siècle que Henry J.H Fenton [53,54] a signalé l'oxydation des alcools polyhydriques et des acides organiques lors de la réaction entre Fe(II) et H_2O_2 . De très nombreux travaux ont fait l'objet du système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ jusqu'à nos jours, tant au niveau du mécanisme réactionnel [55,56] qu'au niveau de ses applications dans le domaine de

l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux [57-59], et aussi pour divers type d'eau : eaux de boisson [60], rejets d'explosifs [61,62], rejets industriels [63-66].

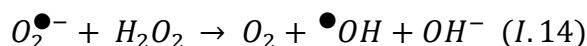
Le grand intérêt scientifique et industriel de ce procédé de traitement a conduit à des recherches intenses dans ce domaine.

I.4.2. Mécanismes possibles de la réaction de Fenton

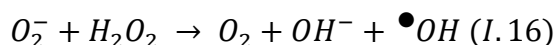
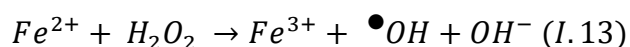
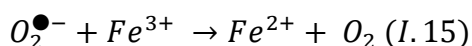
La chimie de Fenton fait ses débuts dès la fin du 19^{ème} siècle, lorsque Henry J. Fenton a signalé que H₂O₂ pouvait être activé par des sels de Fe²⁺ pour oxyder l'acide tartrique (Fenton 1894). Le mécanisme de cette réaction comprend la participation du radical hydroxyle •OH (I.13). Ce composé est le ROS (reactive oxygen specie) le plus réactif connu [67]. Il a un potentiel oxydoréduction standard de 2,8 V [68] et par conséquent une faible sélectivité.



Dans les années 1930, Haber et Weiss ont montré que la décomposition catalytique de H₂O₂ par les sels de fer obéissait à un mécanisme complexe [69-71]. À l'origine, on pensait que le superoxyde réagissait avec le peroxyde d'hydrogène, en :



Ce qui est communément appelé la réaction de Haber-Weiss (réaction 1.14). Des études ultérieures menées par Barb et *al.* 1951 [72] et Rush et Bielski 1985 [73] ont montré sans équivoque que la réaction I.14 n'a pas lieu comme écrit, (en raison de la très faible constante de vitesse de la réaction). Au lieu de cela, le superoxyde réduit le Fe³⁺ (Réaction 1.15) plutôt que H₂O₂, et ces réactions sont résumées dans la figure I.4.



Au cours du siècle qui a suivi, les réactions de Fenton et les réactions connexes ont présenté un grand intérêt en raison de leur importance pour la chimie biologique, la synthèse et la chimie des eaux naturelles [74].

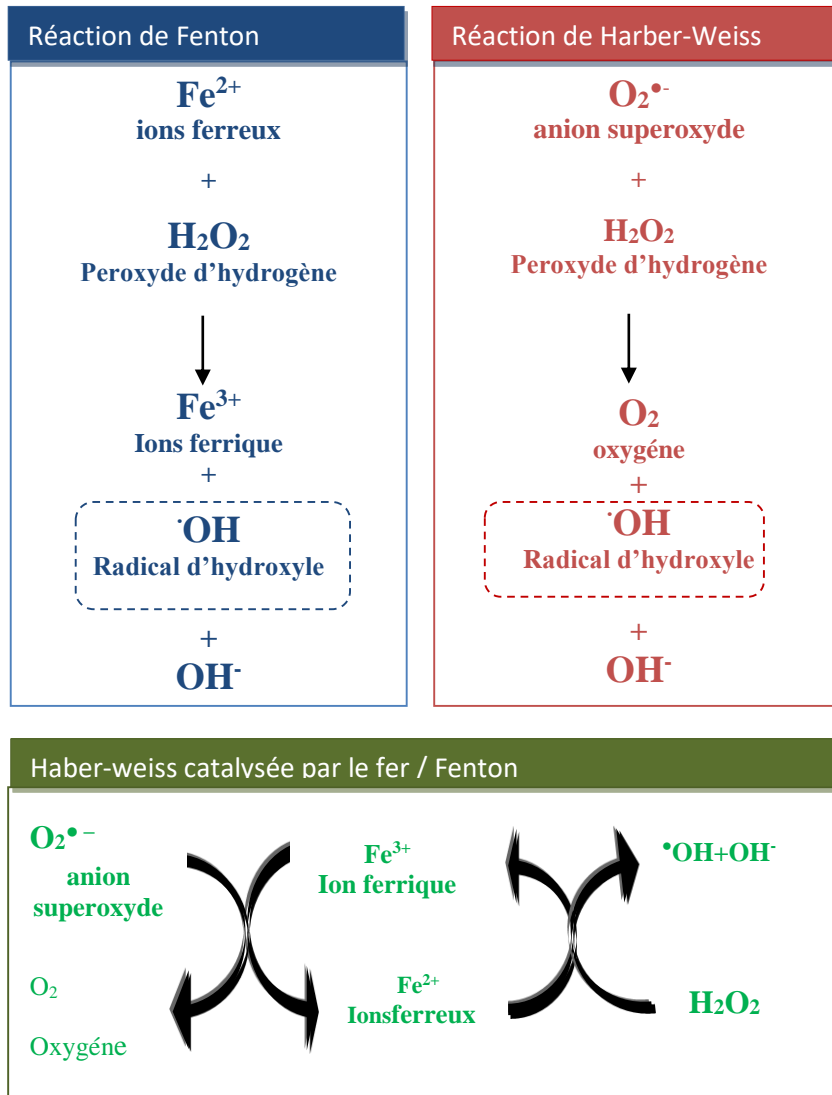


Figure I.4 : Mécanismes de formation du radical libre selon Fenton, Haber-Weiss, Barbet *al*[75].

Le tableau I.5 dresse un inventaire non exhaustif des réactions impliquées (et les espèces présentes dans le milieu réactionnel) dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} . Ces réactions peuvent être classées en trois étapes :

1-Etape d'initiation : correspond à la formation des radicaux hydroxyles (réaction I-13).

2-Etape de propagation : elle comprend la formation et la décomposition des complexes hydroperoxydes de Fe^{3+} en ions ferreux et en radicaux hydroperoxyde. Cependant, le couple $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$ existe simultanément dans le milieu. Le radical HO_2^{\bullet} est en fait l'acide conjugué du radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ ($\text{pK}_a = 4,8$) [76,77].

3-Etape de terminaison : implique les réactions entre tous les radicaux présents dans le milieu réactionnel. Les radicaux hydroxyles produits réagissent avec les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier joue le rôle de générateur et de piègeur des radicaux hydroxyles.

Il apparaît ainsi que le peroxyde d'hydrogène agit comme un amphotère d'oxydo-réduction, en oxydant d'une part le fer ferreux (réaction I-13), et en réduisant d'autre part le fer ferrique (réaction I-17). En fait, la réduction du radical HO_2^\bullet par le fer ferrique a été proposée comme source d'oxygène en milieu très acide (réaction I-20) (Barb et al., 1951) [81].

Ainsi, en sommant les réactions I-13 et I-20, on retrouve la réaction I-23.

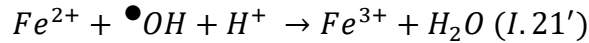
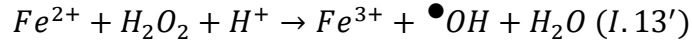
Tableau I.5 : Principales réactions et leurs constantes de vitesse k se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton [78-80].

Etape		Réaction	k(M ⁻¹ s ⁻¹)	N°
Initiation		$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	55 -76	I.13
Propagation	<i>Régénération du fer</i>	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	0,01	I.17
	<i>Production des radicaux (HO₂[•], O₂^{•-})</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$	(2-3,8) x 10 ⁷ 1,6x 10 ⁵	I.18 I.19
Termination	<i>Régénération du fer</i>	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$ $\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	2,1x 10 ⁴ 5,0 x 10 ⁷	I.20 I-15
	<i>Consommation Du fer et de radicaux</i>	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2 + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{HOH}^\bullet + \text{O}_2$ $\text{OH}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{O}_2$ $\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	3,2 x 10 ⁸ 1,2 x 10 ⁶ 1,0 x 10 ⁷ 9,7 x 10 ⁷ 8,3 10 ⁵ 7,1 10 ⁹ 0,5 0,13- 2,25 1,0 10 ¹⁰ 9,7 10 ⁷ 5,2 10 ⁹	I.21 I.22 I.23 I.24 I.25 I.26 I.27 I.16 I.28 I.29 I.30

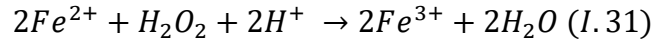
I.4.2.1. Systèmes pour lesquels $[Fe^{2+}]_0 \gg [H_2O_2]_0$

Pour de faibles rapports $H_2O_2/Fe^{2+}([H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 < 0,5)$, les réactions d'initiation (I.13) et de terminaison (I.21) sont prédominantes.

En milieu très acide ou acide, on peut réécrire ces équations sous la forme:



Walling (1975) [82] a simplifié ces réactions de la manière suivante :

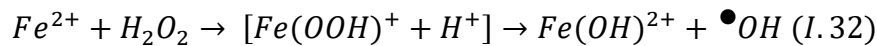


En effet, la réaction de compétition à considérer est cette fois la réaction I.21, qui est une réaction de terminaison. La réaction I-18 est négligeable dans ce cas, sa constante de vitesse étant environ dix fois plus faible que celle de la réaction I.21.

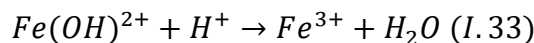
I.4.2.2. Systèmes pour lesquels $[H_2O_2]_0 \gg [Fe^{2+}]_0$

L'augmentation du rapport $H_2O_2/Fe^{2+}([H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 > 0,5)$ favorise. Par contre, la réaction de propagation (I-19) et la formation de radical hydroperoxyde $HO_2\bullet$ capable de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition [83].

Les études cinétiques semblent suggérer comme étape limitante la formation d'un complexe hydroperoxyde du fer ferreux, qui donnerait ensuite lieu à la génération du radical hydroxyle [84]:

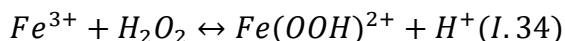


En milieu acide, les intermédiaires hydroperoxydes se décomposeraient très vite, et seule la réaction globale peut être considérée. Cette réaction serait ensuite suivie de la réaction indiquée ci-dessous :

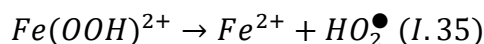


En présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène, la totalité du fer ferreux est rapidement oxydée par H_2O_2 en excès. Par la suite, la décomposition de H_2O_2 par le fer ferrique Fe^{3+} généré peut avoir lieu (réaction I-17), et ainsi contribuer à une régénération partielle du fer ferreux dans le milieu. Cependant, cette réaction est considérablement plus lente ($k_{I-17} = 0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) que la réaction de Fenton ($k_{I-13} = 55-76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) [81]. Par la suite, la cinétique de décomposition de H_2O_2 dans un tel système se déroule en deux phases : une phase rapide correspondant au système Fe^{2+}/H_2O_2 , puis une phase beaucoup plus lente liée au système Fe^{3+}/H_2O_2 .

Pour expliquer la lenteur de la cinétique de cette réaction I-17 la formation en milieu acide d'un complexe entre Fe(III) et H_2O_2 a été avancée selon la réaction suivante [79]:



La formation de ce complexe serait rapide. Par contre, il se décomposerait ensuite lentement en solution, ce qui donnerait la réaction cinétiquement limitante suivante :



La formation de ces complexes est très rapide. De plus, elle est très nettement favorisée en présence de fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène.

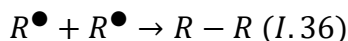
Toutefois, ces complexes hydroperoxydiques ne participent pas directement à des réactions de propagations radicalaires, et de fait ils ralentissent la vitesse de décomposition de H_2O_2 en milieu très acide. D'autre part, le système Fenton peut être influencé par la présence des anions inorganiques (An^-) qui constituent des ligands avec les ions du fer [85].

I.4.2.3. Réactivité du radical R^\bullet

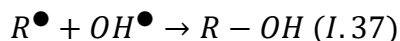
Les radicaux organiques intermédiaires R^\bullet oxydent les composés organiques s'ils sont présents dans le milieu réactionnel ont participé à des réactions de terminaison et de propagation. Ces radicaux organiques peuvent être soit oxydés par Fe^{3+} , O_2 , H_2O_2 ou OH^\bullet ou polymérisés (I.36).

Parmi les réactions de terminaison nous pouvons citer :

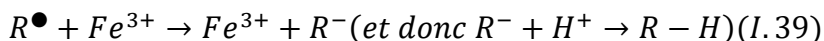
- a) La dimérisation entre deux radicaux organiques R^\bullet la quelle est favorisée par l'absence d'oxygène,



- b) La recombinaison avec un radical OH^\bullet pour former un composé hydroxylé,

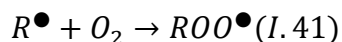
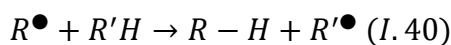


- c) Les réactions avec Fe^{3+} ou Fe^{2+}



Les réactions entre parenthèses dépendent de la présence d'ions OH^- ou H^+ .

Pour les réactions de propagation, qui sont des réactions clés pendant le traitement oxydant, ces radicaux peuvent réagir avec d'autres composés organiques ou avec l'oxygène dissous dont la réaction est très rapide (k de 10^8 à 10^9 $L \cdot mol^{-1} s^{-1}$) pour former des radicaux peroxydés R'^\bullet et ROO^\bullet instables :

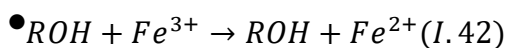


Ces radicaux ROO^\bullet se décomposent selon deux voies principales :

- Mono-moléculaire : il y a une libération de radicaux $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ (superoxyde / hydroperoxyde).
- Biomoléculaire : il y a la formation d'aldéhydes et de cétones possédant le même nombre d'atomes de carbone ou des sous-produits possédant moins d'atomes de carbone, par rupture de la liaison C-C. On peut aussi d'obtenir des espèces radicalaires, telles que $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$, $R-O^{\bullet}$ et R^{\bullet} .

I.4.2.4. Réactivité du radical $\bullet ROH$

L'intermédiaire radicalaire $\bullet ROH$ peut être oxydé, soit par l'ion ferrique, régénérant ainsi l'ion ferreux (réaction I-42) qui peut ré-initier une nouvelle séquence de la réaction I-13, soit par l'oxygène moléculaire (réaction I-43). Ces deux réactions conduisent à l'alcool correspondant comme produit d'oxydation.



Si l'oxygène est l'agent oxydant, alors l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) ou son acide correspondant le radical hydroperoxyde (HO_2^{\bullet}) seront générés selon le pH.

On peut expliquer comme une oxydation du substrat par H_2O_2 catalysée par Fe(II) établissant un cycle redox. La figure I.5, montre comment H_2O_2 (relativement stable) se transforme en espèces très réactives qui réagissent à nouveau aux substrats. Ainsi, les espèces solubles Fe(II) se lient à H_2O_2 étant obtenu $[Fe(OOH)]^+$, celui-ci se décompose en $[FeO]^{+2}$ et $\bullet OH$.

Ce dernier, peut disproportionner à O_2 . Il s'agit de la principale étape de production d'oxydant dans la réaction de Fenton, après qu'une étape de recyclage de Fe(II) ait été établie à partir des espèces solubles de Fe(III). Ces espèces se lient par H_2O_2 (réactif en excès) aux peroxy-complexes en une étape rapide. Plus tard, ces complexes sont disproportionnés par rapport à Fe(II) et HO_2^{\bullet} dans l'étape de limitation de vitesse. A partir de cette étape, Fe(II) est récupéré directement et HO_2^{\bullet} peut réduire un autre Fe(III) en Fe(II).

Le HO_2^{\bullet} peut réagir avec $\bullet OH$ en O_2 dans une réaction secondaire, car les deux radicaux sont en faible concentration [86].

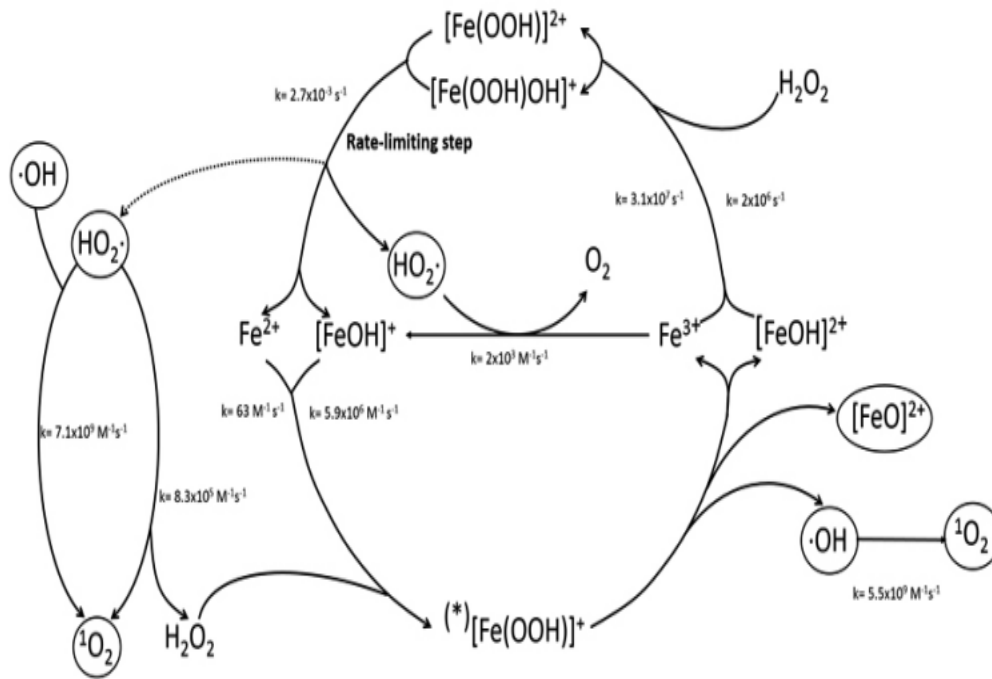


Figure I.5 : Cycle redox de la réaction de Fenton basé sur les valeurs cinétiques de la littérature [86].

I.5. MÉTHODOLOGIE DE PLAN D'EXPÉRIENCE

I.5.1. Introduction

Mathews [35] a déclaré que la méthodologie de plan d'expériences (DOE) est une méthodologie pour étudier le comportement des réponses qui influence les variables entrées.

La DOE dans la recherche expérimentale est présentée depuis déjà de nombreuses années en agronomie, en chimie et en médecine. Elle apporte également sa contribution dans d'autres domaines aussi variés que la métallurgie, la géologie [88,89], en industries mécanique et automobile, etc. [90]. Au début du 21^{ème} siècle, les plans d'expériences ne sont plus réservés aux seules spécialistes. De nombreux ouvrages vulgarisent cette méthode et l'omniprésence de l'information, avec la disponibilité de logiciels qui accentuent sa pénétration [91].

Les logiciels de plan d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire les plans sur mesures [92]. Ils sont devenus des outils absolument indispensables pour la construction de plans complexes et l'interprétation approfondie des résultats du plan.

Les plans d'expériences constituent essentiellement une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. Il convient

que le choix du plan d'expériences dépend de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps).

L'objectif principal de l'expérimentation est d'établir des relations d'interdépendance entre les facteurs lorsqu'elles existent, et de les modéliser pour aboutir à la réponse. Les facteurs qui sont des grandeurs modifiables lors de l'expérimentation et qui sont supposés avoir une influence directe sur la réponse, seront étudiés selon une relation mathématique de type polynomial regroupant la réponse en fonction des facteurs en modélisant le système.

Ces questions délimitent le problème à résoudre et fixent les travaux à exécuter pour y répondre selon le schéma de la figure I.6 [93-95].

Les avantages de cette méthode sont notamment :

- Diminution du nombre des essais,
- Nombre de facteurs étudiés très grand,
- Détections des interactions entre facteurs,
- Détection des optimaux,
- Meilleure précision sur les résultats,
- Optimisation des résultats et modélisation des résultats.

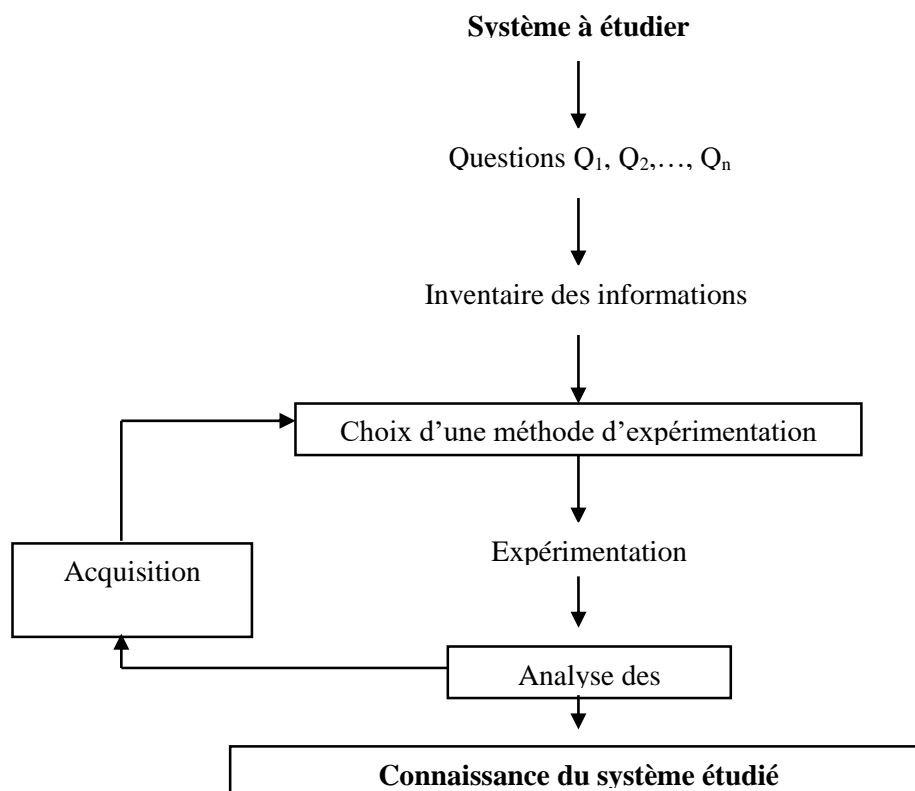


Figure I.6 : Schéma du processus du plan d'expériences [93, 94].

I.5.2. Outils et quelques notions préliminaires

I.5.2.1. Facteur

Toute série d'éléments de même nature conditionnant le phénomène étudié. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable. Ils sont limités par deux bornes inférieures (bas) et supérieures (hauts) désignés successivement par les signes (-1) et (+1).

- Les facteurs contrôlés sont effectivement étudiés au cours d'une expérience.
- Les facteurs non contrôlés sont les facteurs difficilement maîtrisables et sont la source de variations résiduelles car fréquemment considérés comme aléatoires [96,97].

I.5.2.2. Bloc

Un bloc est le regroupement selon des critères bien définis des unités expérimentales (supposées ou sont) homogènes.

I.5.2.3. Erreur

Variation non expliquée d'un ensemble d'observations [96].

I.5.2.4. Effet

L'effet d'un facteur X correspond à la variation de la réponse Y lorsque X passe d'une valeur X^- (-1) à une autre valeur X^+ (+1) comme présente la figure I.7.

Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des indications [97].

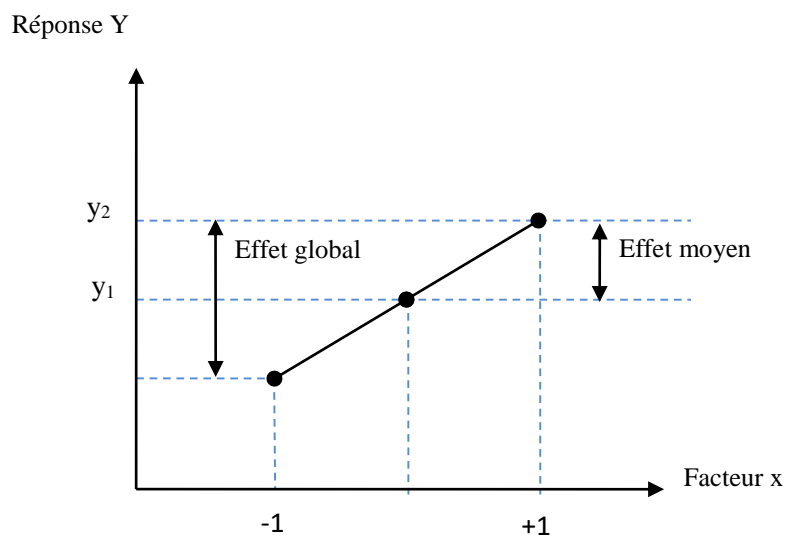


Figure I.7 : Effet d'un facteur [97]

I.5.2.5. Domaine expérimental

Il est nécessaire de définir le domaine dans lequel on doit travailler, c'est-à-dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier. A partir de l'espace où peuvent varier ces facteurs, on détermine le domaine expérimental possible ; du fait des contraintes théoriques, expérimentales et techniques [97].

Un domaine expérimental peut être **continu** comme le montre la figure I.8. Il peut y avoir des contraintes qui sont dues à mettre des facteurs improbables. Le domaine peut être aussi **discret** et dans ce cas on est donc en présence d'un nombre d'essais limités ; 9 expériences réalisables selon la figure I.9, les facteurs A et B prennent chacun trois modalités A1, A2, A3 pour A et B1, B2, B3 pour B.

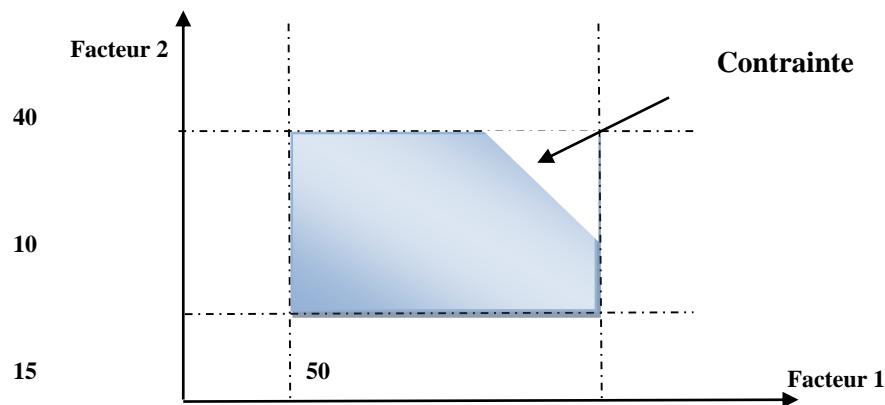


Figure I.8 : Domaine expérimental continu [97].

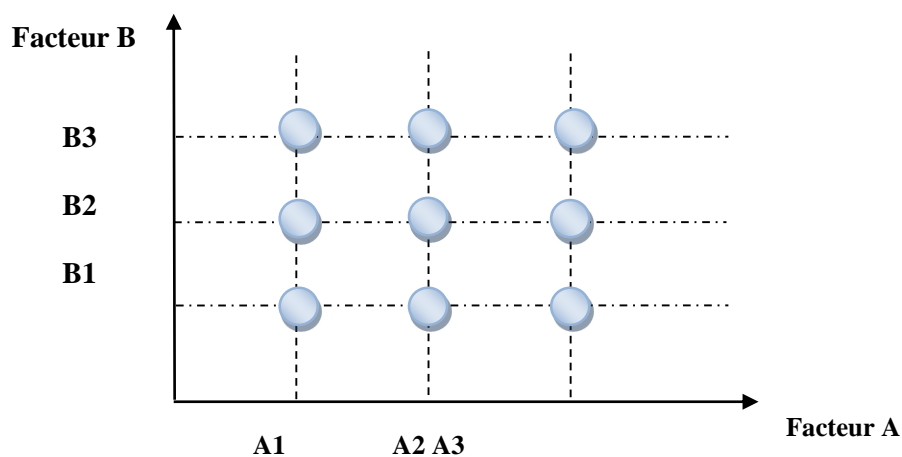


Figure I.9 : Domaine expérimental discret [97].

I.5.2.6. Interaction

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs. On appelle interaction d'ordre m une interaction entre m facteurs. La figure I.10 montre graphiquement l'interaction de deux facteurs X_1 et X_2 sans interaction ensuite avec une interaction faible et enfin avec une forte interaction [96,97].

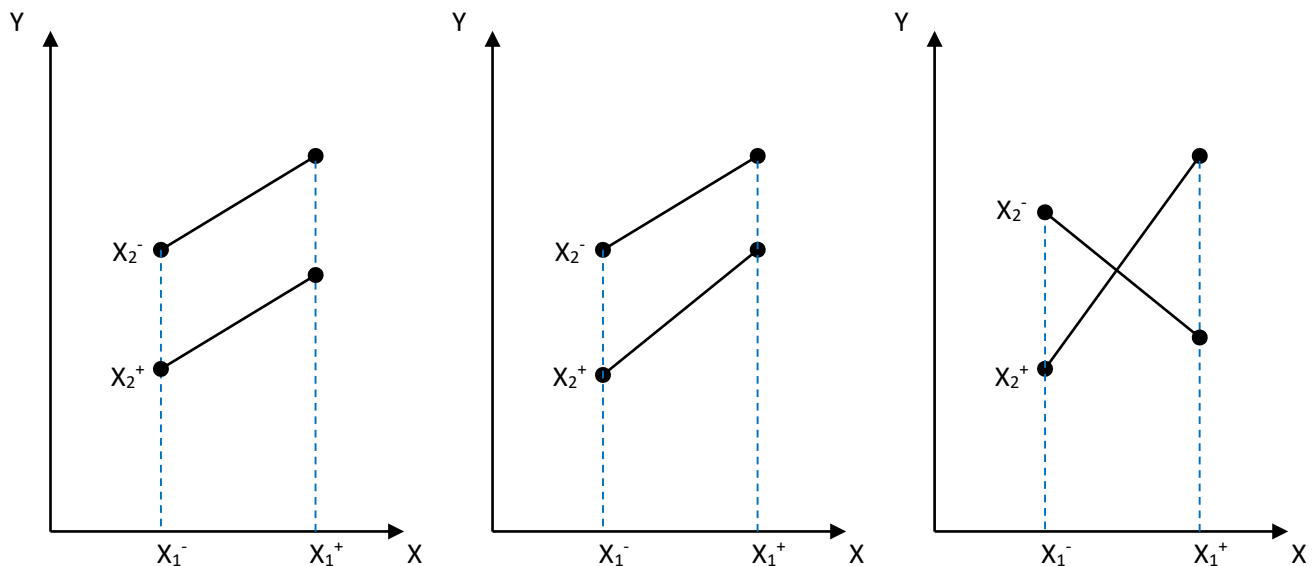


Figure I.10: Interaction des facteurs X_1 et X_2 (sans, faible et forte interaction) [97]

I.5.2.7. Trois principes de base

1. *La randomisation* : l'affectation des niveaux d'un facteur ou des combinaisons des niveaux des facteurs aux unités expérimentales doit être effectuée par un tirage au hasard. Cette opération de randomisation permet d'éviter les biais dans les résultats et garantit l'indépendance des observations d'une unité expérimentale à l'autre.
2. *Les répétitions* : étant donné le caractère aléatoire de la variable observée Y , il est indispensable d'avoir plusieurs réalisations de Y à chacun de ses niveaux ; ce qui a pour conséquence l'augmentation de la précision des estimateurs des paramètres du modèle.
3. *Le contrôle de l'erreur* : il peut être obtenu en réduisant le plus possible la part des facteurs non contrôlés par l'expérience. La formation des blocs en unités homogènes rend son estimation plus stable [96].

I.5.3. Plans d'expériences appliqués

I.5.3.1. Plans de Plackett et Burman (PB)

Ces plans sont utilisés pour sélectionner les facteurs les plus influents sur la réponse Y et où les interactions sont négligeables ou supposées négligeables. Les matrices de Plackett-Burman ne sont autres que des matrices d'Hadamard [98,99]. En effet, ces plans se présentent sous forme de matrices carrées orthogonales dont les éléments sont égaux à ± 1 . Plus précisément, on a la définition suivante :

Un PB est une fraction d'un plan factoriel complet 2^m qui permet d'estimer un modèle **d'ordre 1** pour m facteurs quantitatifs ou qualitatifs à deux niveaux ± 1 .

C'est en 1946 que Plackett et Burman [99] ont publié le célèbre article "The designs of optimal multifactorial experiment", dans Biométrie dans lequel il est décrit comment construire des plans permettant d'étudier un grand nombre de facteurs avec peu d'essais.

1-Construction d'un plan de Plackett et Burman

Il s'agit d'utiliser la table des signes \pm de Plackett et Burman. Le premier essai correspond à la première ligne de la matrice choisie en fonction du nombre m de facteurs à étudier, les n-2 suivants sont générés par permutation circulaire et on complète le plan en ajoutant une ligne des signes moins.

Tableau I.6 : Table des signes plus et moins pour les plans de Plackett et Burman

m	n	Premier essai du plan d'un plan de Plackett et Burman
7	8	+ + + - + - -
11	12	+ + - + + + - - - + -
15	16	+ + + + - + - + + - - - - -
19	20	+ + - - + + + + - + - - - - + + -
23	24	+ + + + - + - - - + + - - + - - - -
35	36	- + - + + + - - - + + + + - + + + - - - - - + - + + - - - + -

2-Principaux avantages et inconvénients

Dans cette partie nous allons donner les différents avantages et inconvénients de plan PB.

a- Avantages

- Ils sont particulièrement économiques pour détecter les effets principaux. En effet, il suffit de $(k \cdot 2^2)$ expériences pour tester $((k - 1) \cdot 2^2)$ à $(k \cdot 2^2 - 1)$ facteurs à 2 niveaux (avec k entier positif).
- Si le nombre d'essais est une puissance de 2, le plan est équivalent à un plan factoriel fractionnaire et où le nombre de facteurs m est égal au nombre d'expériences moins un (8 essai pour 7 facteurs par exemple).

- Ils sont orthogonaux, permettant ainsi d'estimer les paramètres du modèle avec une précision optimale.

- Ils permettent d'étudier les interactions de 2 facteurs si le nombre d'essais n'est pas une puissance de deux sans étudier les interactions qui sont confondues avec les facteurs simples.

b-Inconvénients : Ces plans n'utilisent que 2 niveaux uniquement, ne peuvent donc étudier les effets non linéaires.

I.5.3.2. Plans de Box-Behnken (BB)

Box et Behnken (1960) [100] ont introduit un type différent de plans d'expériences pour les modèles du **deuxième ordre** qui permettent l'estimation de certaines interactions.

Un plan de Box et Behnken est une fraction d'un plan factoriel complet 3^m qui permet d'estimer un modèle du second ordre.

a- Construction

Un plan de Box-Behnken pour m facteurs est composé d'un plan en blocs incomplets équilibrés BIBD suivant un arrangement particulier de m traitements dans b blocs de taille k, et un plan factoriel à deux niveaux, complété par des points au centre. Dans chaque bloc, un certain nombre de facteurs est utilisé dont les combinaisons constituent le plan factoriel, pendant que les autres facteurs sont maintenus à leurs valeurs centrales. Dans ce plan les points expérimentaux ne se trouvent pas aux sommets du cube ou hypercube mais ils sont aux milieux des arêtes ou au centre des faces ou au centre des cubes, donc sur une sphère ou hypersphère de rayon constant R, le tableau suivant donne certaines valeurs de R [96].

m	3	4	5	6	7
R	$m\sqrt{2}$			$m\sqrt{3}$	

Les plans de Box-Behnken pour 3 facteurs impliquent trois blocs, dans chacun, un plan factoriel 2^2 qui est représenté par chaque paire de traitement pendant que le troisième facteur reste fixé à 0. Donc le plan de Box-Behnken à 3 facteurs possède 15 essais (12 arêtes et 3 points au centre).

En conséquence, les plans de Box-Behnken pour $m = 3$ sont donnés par,

X_1	X_2	X_3
$\pm b$	$\pm b$	0
$\pm b$	0	$\pm b$
0	$\pm b$	$\pm b$
0	0	0

Dont la représentation graphique est

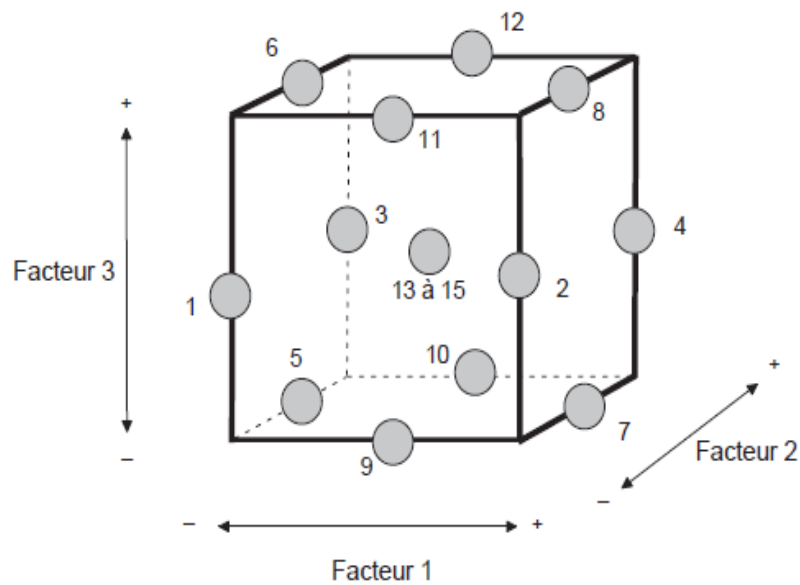


Figure I.11 : Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs [92, 101].

Le modèle mathématique postulé utilisé avec le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs est un modèle du second degré classique [92, 101] :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + e \quad (\text{eq - I.1})$$

Ce modèle comporte 10 coefficients. Il faut donc au minimum 10 équations pour les estimer. Le plan classique de Box-Behnken pour 3 facteurs comportant 13 équations indépendantes, il y a donc une solution mathématique à ce problème. Comme il y a 15 points expérimentaux fournissant chacun 1 équation, 10 équations servent à calculer les coefficients, et 5 le résidu. Comme il y a des points répétés au centre du domaine d'étude, le logiciel pourra calculer l'erreur expérimentale et le manque d'ajustement.

b- Avantages des plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken possèdent les propriétés suivantes :

- Ils nécessitent 3 niveaux pour chacun des facteurs ; $-b$, 0 et $+b$ pour assurer la condition d'orthogonalité.
- Ils peuvent respecter le critère de presque orthogonalité, si on met 4 points au centre pour le plan à 3 facteurs et 12 points au centre pour le plan à 4 facteurs.

- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont plus faibles que les erreurs expérimentales.
- Leur principal avantage réside à éviter que les points d'expériences ne soient aux sommets d'un cube ou un hypercube, mais placés à la même distance du centre du domaine [96].

I.6. CONCLUSION

Ce chapitre a montré que les colorants utilisés dans la coloration des textiles, des papiers et d'autres produits sont très visibles, parfois toxiques et parfois résistants à la dégradation biologique; il est donc important de minimiser leur libération dans les environnements aqueux. L'industrie textile génère beaucoup de rejets liquides chargés en plusieurs colorants, ce qui pose un vrai problème à l'homme et à l'environnement ; face à ce problème, leur élimination s'avère donc une réelle nécessité.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules et d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux.

Ce chapitre donne donc une revue bibliographique sur la méthode de traitement par le procédé d'oxydation Fenton en vue d'une élimination maximale de ces polluants. Ainsi une présentation des éléments essentiels relatifs à la méthodologie des plans d'expériences (MPE), qui 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 :

- Ils nous permettent de faire varier tous les facteurs simultanément à chaque expérience mais de manière programmée et raisonnée on gagne le temps et le cout financier.

REFERENCES

- [1] T.H. Kim, C. Park, J. Yang and S. Kim (2004), *J. Hazard. Mater.*, B,112, 95.
- [2] X.R. Xu, H.B. Li, W.H. Wang and J.D. Gu (2004), *Chemosphere*, 57, 595.
- [3] N.H Ince and G.T Gûyer (2004), *Ultrasonics*, 42, 591.
- [4] A.S. Ozen, V. Aviyente, G.T. Guyer and N.H. Ince (2005), *J. Phys. Chem.*, A, 109, 3506.
- [5] W.G. Kuo (1992), *Water Res.*, 26, 881.
- [6] E.G. Solozhenko, N.M. Soboleva and V.V. Goncharuk (1995), *Water Res.*, 29, 2206.
- [7] M. Sivakumar and A.B. Pandit, (2001), *Ultrason. Sonochem*, 8, 233.
- [8] K. Vinodgopal, J. Peller, O. Makogon and P.V. Kamat (1998), *Water Res.*, 32, 3646.
- [9] M.A. Tarr (2003), *Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation*, in: M.A. Tarr (Ed.), *Chemical degradation methods for wastes and pollutants – environmental and industrial applications*, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 165–200.
- [10] S. Rangabhashiyam, N. Anu, and N. Selvaraju (2013), *Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 629-641.
- [11] HIS. Markit (2018), *Dyes*, [Online] Available at: <<https://www.ihsmarkit.com/products/dyes-chemical-economics-handbook.html>>.
- [12] R. Kant (2012), *Textile dyeing industry an environmental hazard*, *Journal of Natural Science*, 4(1), pp. 22-26.
- [13] H. Ben Mansour, O. Boughzala et al. (2011), *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*, *Revue des Sciences de l'eau*, vol. 24, n° 3, 209-238, DOI: 10.7202/1006453ar.
- [14] S. Gita, A. Hussan, T.G. Choudhury (2017), *Choudhury, impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment*. *Environment & Ecology*, 35 (3C), 2349-2353.
- [15] M. Catanho, GRP. Malpass, A.J. Motheo (2006), *Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis, (Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical treatments in textile dyes degradation)*, *Quimica Nova* 29 : 983-989.
- [16] Y. Al-Degs, MAM. Khraished, S.J. Allen, M.N. Ahmad (2000), *Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent*, *Water Res.*, 34 : 927-935.
- [17] L. Pereira, M. Alves, (2012), *Dyes : Environmental Impact and Remediation, Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability*, Chapter 4, Springer Science Business Media B.V, 111-162.

- [18] S. Sandhya (2010), *Biodegradation of azo dyes under anaerobic condition: Role of azoreductase, biodegradation of azo dyes*, the Handbook of environmental chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 9, 39-57.
- [19] H.L. Needles, *Textile fibers, dyes, finishes, and processes*, Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA, (1986).
- [20] Y.L. Pang, and A.Z. Abdullah, (2013), *Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: A review*, Clean–Soil, Air, Water, 1-14.
- [21] K. Venkataraman (1901). *The analytical chemistry of synthetic dyes*, National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5.
- [22] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang (2014), *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*, Adv. Colloid Interface Sci., 209, 172-184.
- [23] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia (2015), *Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms*, Sep. Purif. Technol., 150, 229-242.
- [24] K. Hunguer (2003), *Industrial Dyes : chemistry, Properties, Applications*, Ed. Wiley-VC, Cambridge, 1-6.
- [25] R. Kant (2012), *Textile dyeing industry an environmental hazard*. J. Nat. Sci., 4, 22-26.
- [26] C. Zaharia, D. Suteu, A. Muresan, R. Muresan, A. Popescu (2009), *Textile waste water treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide*, Environ Eng. Manag. J, 8 : 1359-1369
- [27] Y. Fu, T. Viraraghavan (2001), *Fungal Decolorization of dye wastewaters: a review* Bioresour Technol., 79(3):251–62.
- [28] G. Mishra, M. Tripathy (1993), *A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent*, Colourage, 40:35-35.
- [29] T. Lazar (2005), *Color chemistry: synthesis, properties, and applications of organic dyes and pigments*, Color Res Appl., 30(4):313–314.
- [30] K. Kadirvelu et al. (2003), *Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions*. Bioresour Technol., 87(1):129–132.
- [31] L. Rehn (1895), *Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten*. Arch. Klin Chir., 50, 588.
- [32] P. Sandhu et J.K. Chipman (1990), *Bacterial mutagenesis and hepatocyte unscheduled DNA synthesis induced by chrysoidine azo-dye components*. Mutation Res., 240, 227-236.
- [33] E. Guivrach et M.A. Oturan (2004), *Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire?*, Actualité chim., 277, 238, 65-68.

- [34] R. Jung, D. Steinleet R. Anliker (1992), *A compilation of genotoxicity and carcinogenicity ata of aromatic aminosulfonic acids*, Food Chem. Toxicol., 30, 635-660.
- [35] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam (2001), *Remediation of dyes in textile effluent A critical review on current treatment technologicis with a proposed alternative*, J. Bioresource Technol., 77 : 247-255.
- [36] MAM. Salleh, et al. (2011), *Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review*. Desalination, 280(1):1–13.
- [37] C. Galindo (1998), *Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂*. Thèse de doctorat, n° 98 MULH 0520, Université de Mulhouse, France.
- [38] V.K. Gupta, Suhas (2009), *Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review*, J.Environmental. Management. 90, 2313-2342.
- [39] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam (2001), *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, Bioresour. Technol. 77 247-255.
- [40] W.H. Glaze, J-W.Kang and D.H. Chapin (1987), *The Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*, Ozone: Science & Engineering 9(4), 335-352.
- [41] H. Zhang, C. Fei, D. Zhang and F. Tang (2007), *Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method*, Journal of Hazardous Materials 145(1–2), 227-232.
- [42] M.Y.A. Mollah, J.A.G. Gomes, K.K. Das and D.L. Cocke (2010), *Electrochemical treatment of Orange II dye solution-Use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization*. Journal of Hazardous Materials 174(1-3), 851-858.
- [43] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Photochemical processes for water treatment*, Chem. Rev. 93 (1993) 671–698. DOI: 10.1021/cr00018a003.
- [44] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia (2010), *Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites*, Appl. Catal. B Environ., 99, 1–26.
- [45] H. Zazou (2015), *Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée(POA)*. Matériaux. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PESC1071. tel-01226447.
- [46] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A Baños, J. Giménez, S. Esplugas(2004), *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*, Appl. Catal. B Environ, 47, 219–256. doi:10.1016/j.apcatb.2003.09.010.

- [47] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, G. Sekaran (2011), *Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes*, Desalination, 281, 438–445.
- [48] D. Hermosilla, N. Merayo, A. Gascó, Á. Blanco (2015), *The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review*, Environmental Science and Pollution Research, 22, 168–191.
- [49] M.C. Edelahi (2004), Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée.
- [50] N. Hince and I.G. Apikyan (2000), *Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide*, Water Research, 34(17), 4169-4176.
- [51] R. Munter (2001), *Advanced oxidation processes—current status and prospects*, Proceedings of the Estonian Academy of Science Chemistry 50(2), 59-80.
- [52] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez et E. Garcia-Calvo (2000), Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art, Water Res., vol. 34, n° 2, 366-377.
- [53] H.J.H. Fenton, H.J. Jackson, *The oxidation of polyhydric alcohols in presence of iron*. J. Chem. Soc., Trans. 1899, 75 (0), 1–11.
- [54] H.J.H. Fenton, H.O. Jones (1900), *The oxidation of organic acids in presence of ferrous iron. Part I*. J. Chem. Soc., Trans., 77 (0), 69–76.
- [55] W. Li, L. Xu, (2019), *Research Methods for the Degradation Mechanism of Organic Pollutants in Wastewater*. Acta Chim. Sinica, 77, 705-716. DOI: 10.6023/A190 30073.
- [56] J. J. Pignatello, E. Oliveros and A. MacKay (2006), *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36, 1-84, DOI:10.1080/10643380500326564.
- [57] N. J. Durai, G. V. T. Gopalakrishna and al., (2020), *Oxidative removal of stabilized landfill leachate by Fenton's process: process modeling, optimization & analysis of degraded products*. The Royal Society of Chemistry Adv., 10, 3916–3925. DOI: 10.1039/c9ra09415f.
- [58] A. Elhalil, H. Tounsadi and al. (2016), *Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process*, Water Resources and Industry, 15, 41–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002>.
- [59] J-H. Sun, S-P Sun and al. (2007), *Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process*. Dyes and Pigments, 74, 647-652.

- [60] C.A Murray, S.A Parsons (2004), *Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes*, Chemosphere, 54, 1017-1023.
- [61] Z.M Li, P.J Shea, S.D Comfort (1998), *Nitrotoluene destruction by UV-catalysed Fenton oxidation*, Chemosphere, 36, 1849-1865.
- [62] M.J. Liou, M.C. Lu, J.N Chen (2003), *Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes*, Water Research, 37, 3172-3179.
- [63] N.R.B.Razzaka, D.Hossainb (2016), *Characterization and Advanced Oxidation Treatment of Dyeing Effluent by Fenton's Reagent*, Water Resources, Vol. 43, No. 3, 559–564. DOI: 10.1134/S009780781603012X
- [64] P. Bautista, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.A. Zazo and J.J. Rodriguez (2008), *An overview of the application of Fentonoxidation to industrial wastewaters treatment*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 83:1323–1338 .DOI: 10.1002/jctb.1988.
- [65] E. GilPavas, I. Dobrosz-Gomez, M.A.Gomez-García (2017), *Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fentoprocesses as an alternative for the industrial textile wastewatertreatment*. Journal of Environmental Management, 191, 189-197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015>.
- [66] I. A. Vasilieva, L. K. Gustyleva, N. A. Samchenko, A. I. Ukolov and E. I. Savelieva (2019), *Oxidative Destruction of Organic Compounds by Fenton's Reagent in Industrial Wastewater, Treatment*. Tom 3, № 2, c. 183 – 193. DOI: 10.25514/CHS.2019.2.16014.
- [67] K. Keyer, A. Strohmeier, J. A. Imlay, Journal of Bacteriology 177, 6782 (1995).
- [68] S. I. Brillas Enric, Oturan Mehmet, Chemical Reviews 109, 6570 (2009).
- [69] F.Haber, J. Weiss (1934), *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A., 147(861):332-351.
- [70] J.P. Kehrer (2000), *The Haber-Weiss reaction and mechanisms of toxicity*. Toxicology, 2000 ;149(1) :43-50.
- [71] J. Weiss, CW .Humphrey, *Reaction between hydrogen peroxide and iron salts*, Nature, 1949 ;163 :691.
- [72] W.C.Barb, J. H.Boxendale, P.George, K.R. Hangrove (1951), *Reactions of ferrous and ferric ions with H₂O₂. Part II. The ferric ion reaction*, Trans Faraday Soc. 47, 591-616.
- [73] J.D. Rush, and B.H.J. Bielski (1985), *Pulse radiolytic studies of the reactions of HO₂/O₂⁻ with F(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO₂/O₂⁻ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction*, J. Phy. Chem., 89, 5062-5066.

- [74] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. and MacKay (2006). *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 36(1), 1-84.
- [75] S. Pelusi, L. Valenti, S. Fargions (2015), Oxidative stress and hepatic iron overload. In : Albano E, Parola M, editors. *Studies on Hepatic Disorders*. Cham : Springer International Publishing ;345-356.
- [76] B.H. Bielski (1978), *Reevaluation of the spectral and kinetic properties of $HO_2\bullet$ and $O_2\bullet^-$ free radicals*, Photochem. Photobiol., 28, 645-649.
- [77] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Aruda, et A.B. Ross (1985), *Reactivity of $HO_2\bullet/O_2\bullet^-$ radicals in aqueous solution*, J. Phys. Chem. Reference Data, 14, 1041-1077.
- [78] M.C. Edelahi, *Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées*, Thèse de Doctorat, Université Marne la Vallé, 2004, France.
- [79] C. Walling et A. Goosen (1973), *Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates*, J. Am. Chem. Soc., 95 (9), 2987-2991.
- [80] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Aruda, et A.B. Ross (1985), *Reactivity of $HO_2\bullet/O_2\bullet^-$ radicals in aqueous solution*, J. Phys. Chem. Reference Data, 14, 1041-1077.
- [81] W.G Barb., J.H. Baxendale, P. George, et K.R. Hargrave (1951), *Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide: Part I. The ferrous ion reaction*, Trans. Faraday Soc., 47, 462-500.
- [82] C. Walling (1975) « Fenton's Reagent Revisited ». Acc. Chem. Res., 8, 125-131.
- [83] Y. Deng et J.D. Englehardt (2006). *Treatment of landfill leachate by Fenton process*, Water Res., 40, 3683-3694.
- [84] H. Gallard, *Modélisation cinétique de la décomposition de H_2O_2 et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation $H_2O_2/Fe(II)$ et $H_2O_2/Fe(III)$* , Thèse de l'Université de Poitiers, (1998).
- [85] J. De Laat, G.T. Le, B. Legube, *A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $Fe(II)/H_2O_2$ and $Fe(III)/H_2O_2$* , Chemosphere, 55(2004)715-723.
- [86] P. Salgado, V. Melin, D. Contreras, Y. Moreno and H.D. Mansill ;(2013), *Fenton reaction driven by iron ligands*, J. Chil. Chem. Soc., 58, N° 4 ,2096-2102.
- [87] P. Mathews, *Design of experiments with MATLAB*. Delhi: New Age International (P) Limited; (2010).

- [88] B. Dalvi, K. Tiwari, N. Pawade, M.N.P.S. *Agricultural Water Management*, 41,(1), 11-19, (1999).
- [89] A. Vial, J. Jardey, *analysis EDP Sciences*, Wiley-VCH, 26, 15-24, (1998).
- [90] A. Khellouki, H. Maiz, J. Rech, H. Zahouani, Casablanca, Morocco CPI, (2005).
- [91] M. Myers., D.C. Montgomery., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments*, 2nd edition, Wiley-VCH, (2002).
- [92] J. Goupy, *pratiquer les plans d'expériences*, l'usine nouvelle, Dunod, Paris, (2005)
- [93] J. Goupy, *la méthode des plans d'expériences*, Paris, (1988).
- [94] J. Goupy et L. Creighton., *Introduction aux plans d'expériences*, 3^{ème} édition, Dunod, l'usine nouvelle, chapitre 10 et 1, 8, 15, Paris, (2001-2006).
- [95] J. Goupy, *étude comparative de divers plans d'expériences*, revue de statistique appliquée, tome 38, n°4 (1990) 5-44.
- [96] K. Kimouche, *Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse*, Thèse de l'Université de Mentouri Constantine, (2008)
- [97] M. Myers., D.C. Montgomery., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments*, 2nd edition, Wiley-VCH, (2002).
- [98] J. J. Droesbeke, J. Fine et G. Saporta, *Plans d'expériences : Applications à l'entreprise*, Editions Technip, (1997).
- [99] R.L. Plackett and J.P. Burman, *The designs of optimal multifactorial experiment*, *Biometrika* - 1946 - 33 - 305.
- [100] G.E.P. Box., D.W. Behneken., *some new three level design for the study of quantitative variables*, *Technometrics*, vol. 2, p.445-475, (1960).
- [101] J. Goupy., *plans d'expériences pour surfaces de réponse, génie industriel*, Paris, Dunod, (1999).

CHAPTER II :

Effets d'interaction des paramètres lors de l'oxydation de différents colorants : Vert Cibacron, Bleu Methylene et Méthyle Orange, par le procédé Fenton.

II.1. INTRODUCTION

Les méthodes d'expérimentation rigoureuses, basées sur l'utilisation des plans expérimentaux, sont dues au travail de Sir Ronald Fisher (1890-1962). Il est basé sur la modification et la mesure des variables spécifiques de l'appareil considéré; Cela comprend principalement les quantités étudiées, ainsi que leurs sources de variation. Il permet de déterminer les relations entre ces deux groupes de variables, d'établir les relations analytiques qui les relient. Selon le type de ces modèles mathématiques, l'expérimentateur peut en déduire des informations plus ou moins précises, qualitatives ou quantitatives.

Dans la recherche chimique on cherche toujours à une information obtenue progressive et clair avec un minimum d'expérience et une faible erreur expérimentale. Il arrive souvent que l'on ne peut admettre l'hypothèse d'une action indépendante des facteurs. On peut en citer des exemples évidents : ainsi l'effet d'une variation de concentration d'un réactif sera souvent différent pour différentes concentrations d'un autre réactif ou à différentes températures. Lorsque les facteurs ne se comportent pas de manière indépendante, on dit qu'il y a interaction. Pour de nombreux problèmes d'optimisation de processus dans les industries, les interactions entre les facteurs sont une grande préoccupation pour de nombreux chercheurs et doivent donc être correctement étudiées. La cause profonde du problème est parfois due à l'interaction entre les facteurs plutôt qu'à l'effet individuel de chaque facteur sur la réponse [1]. Pour spécifier la nature d'une interaction, il est nécessaire de déterminer l'effet de chaque facteur pour diverses conditions des autres facteurs. Cependant, nous devons rechercher plus d'informations obtenues progressivement et clairement avec un minimum d'expériences et avec de très petites erreurs.

La manière la plus simple de résoudre ce problème est d'utiliser un plan factoriel fractionnaire «Plackett-Burman» dans lequel deux niveaux sont choisis pour chaque facteur. Les combinaisons de certains facteurs selon ce plan d'expériences sont alors nécessaires.

Les effets des facteurs et leurs interactions, ainsi que la modélisation mathématique de la réponse qui est le rendement de dégradation des colorants par le procédé d'oxydation avancée 'Fenton', font l'objectif principal de ce chapitre.

II.2. MATERIELET REACTIFS

II.2.1. Réactifs

Toutes les solutions ont été préparées dans l'eau distillée. Les réactifs employés au cours de cette étude sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.

Réactif	Formule chimique	M(g.mol ⁻¹)	Fournisseur
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	Biochem Chemopharma
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,08	Biochem Chemopharma
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,00	Biochem Chemopharma
Sulfate ferreux	FeSO ₄ .7H ₂ O	278,01	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	34,00	Merck
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	Biochem
Iodure de potassium	KI	166,00	
AmmoniumheptamolybdateTétrahydraté	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	1235,86	

II.2.2. Colorants

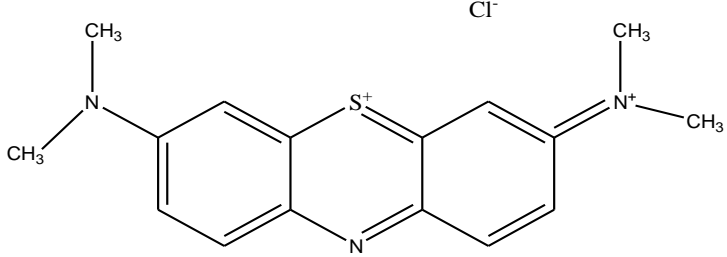
Les colorants ont une grande variété de structures organiques caractérisées par la présence de groupes insaturés qui agissent comme des chromophores et donnent au colorant sa couleur, comme $-C=C-$, $-N=N-$ et $-C\equiv N-$, et des groupes fonctionnels responsables de la fixation du colorant aux fibres telles que $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ et $-SO_3H$ [2-3]. En ce sens notre travail de recherche consiste à étudier la décoloration de trois colorants différents à savoir:

A. Bleu de Méthylène (BM)

Le bleu de méthylène a été préparé pour la première fois en 1876 par Caro, et quelques années plus tard Bernthsen a publié deux articles sur la chimie de l'ensemble du groupe bleu de méthylène [4]. Le BM est un dérivé de phénothiazine, et un colorant cationique [5], sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [6]. Le BM est le plus important des colorants basiques, il est l'un des colorants le plus utilisé dans la teinture de plusieurs supports, notamment la soie, le coton, le bois, et pour la coloration temporaire du papier [7,8] ainsi dans le domaine chimique, biologique et médical.

Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Le tableau II.2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau II.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu Méthylène [9].

Dénomination (Nom commercial)	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine,
Formule brute	C₁₆H₁₈N₃ClS
Structure chimique	
M (masse molaire)	319,85 g.mol ⁻¹
pH	5,9
Apparence	Solide Vert foncé
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Abréviation	BM
λ max	664 nm
Point de fusion (C°)	180

B. Méthyl Orange

Le méthyle orange (MO) autrement appelée Hélianthine ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé)(fig.II.1).

C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques de formule globale C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, appartenant à la famille des colorants acides [10]. Choisie comme modèle représentatif des polluants organiques anionique car c'est l'un des acides /aminés bien connus et largement utilisé dans l'industrie du papier, d'impression, textile et pharmaceutique et les laboratoires. Sa faible biodégradabilité a fait un sujet de préoccupation pour la science environnementale.

Les caractéristiques physicochimiques de ce colorant sont présentées dans le tableau II.3.

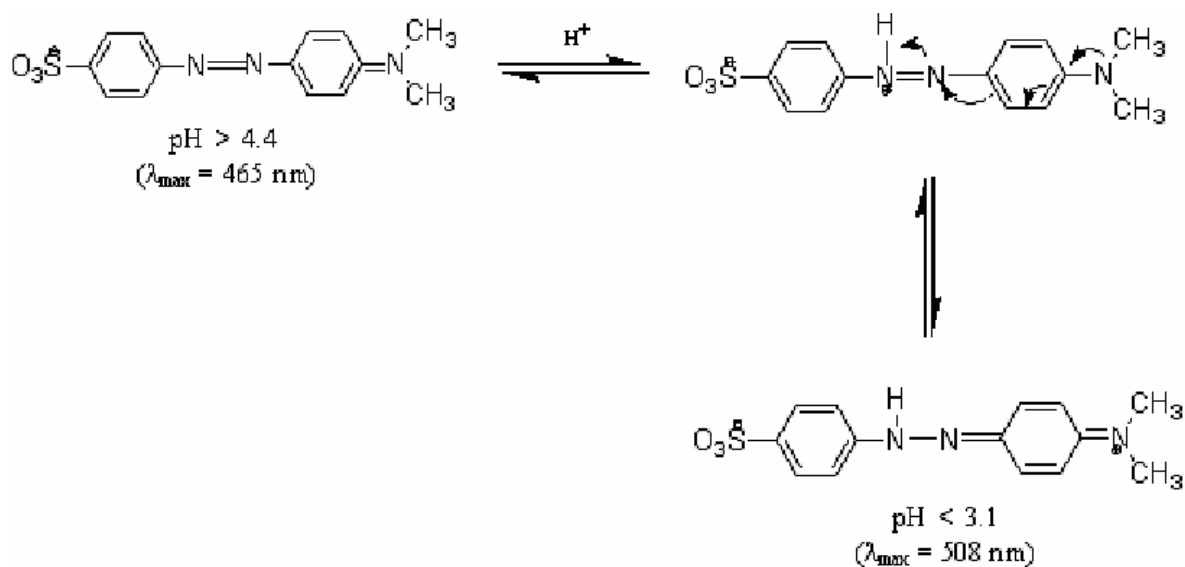


Figure II.1 : Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques[11].

Tableau II.3 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Méthyle Orange [12].

Dénomination (Nom commercial)	Méthyle orange
Formule brute	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
Structure	
M. (masse molaire)	$327,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Point de fusion (C°)	>300
Apparence	Brillant orange rougeâtre poudre
Appellation chimique	Sodium 4-[(4-diméthylamino)phényldiazéyl]benzènesulfonate
Famille	Anionique azoïque
Abréviation	MO
λ_{max}	472 nm (pH=4) 507 nm (pH=3) 510 nm (pH=2)

C. Vert Cibacron

Le troisième colorant choisis dans ce travail est un colorant textile utilisé beaucoup dans l'industrie textile de la ville de Constantine (En Algérie); il s'agit du Vert Cibacron colorant azoïques de formule globale $C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S_7Na$. (ReactifGreen 12).

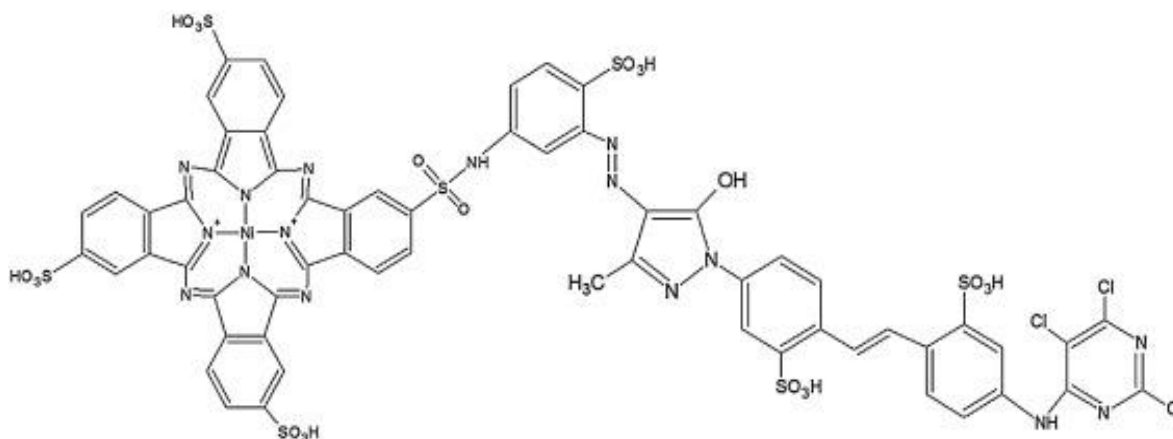
Il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Ce produit synthétique est utilisé dans les opérations de teinturerie et d'ennoblissement. Ce colorant azoïque pose un réel problème de contamination des eaux dû à l'activité d'une industrie locale en Algérie et dont la dégradation a été très peu étudiée dans la littérature.

Leur caractéristique physicochimique est présentée dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Vert Cibacron [13].

Dénomination (Nom commercial)	VertCibacron (Réactif Green 12)
Formule brute	$C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S_7 6Na$

Structure



M. (masse molaire)	1837,7 $gmol^{-1}$
Apparence	Poudre vert bleuté
Appellation chimique	CI Reactif Green 12(Cibacron green T3G-E)
Famille	Azoïque
Abréviation	VC
λ max	619 nm

II.2.3. Dispositif expérimental

L'oxydation des colorants par le procédé Fenton est réalisée en utilisant le dispositif présenté sur la figure II-2. Ce dernier est constitué d'un réacteur parfaitement agité (réacteur discontinu) de capacité 600mL. La température du bain (eau distillée) est maintenue à la valeur désirée à l'aide d'un thermoplongeur (bain thermostat). L'agitation du réacteur est réalisée grâce à un agitateur mécanique d'une vitesse entre 60 et 2000 tours par minute. Le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°.

Le pH de la solution étudiée est mesuré à l'aide d'une électrode de pH. La température est contrôlée à l'aide d'une sonde de température reliée au pH mètre (Eutch Instruments).

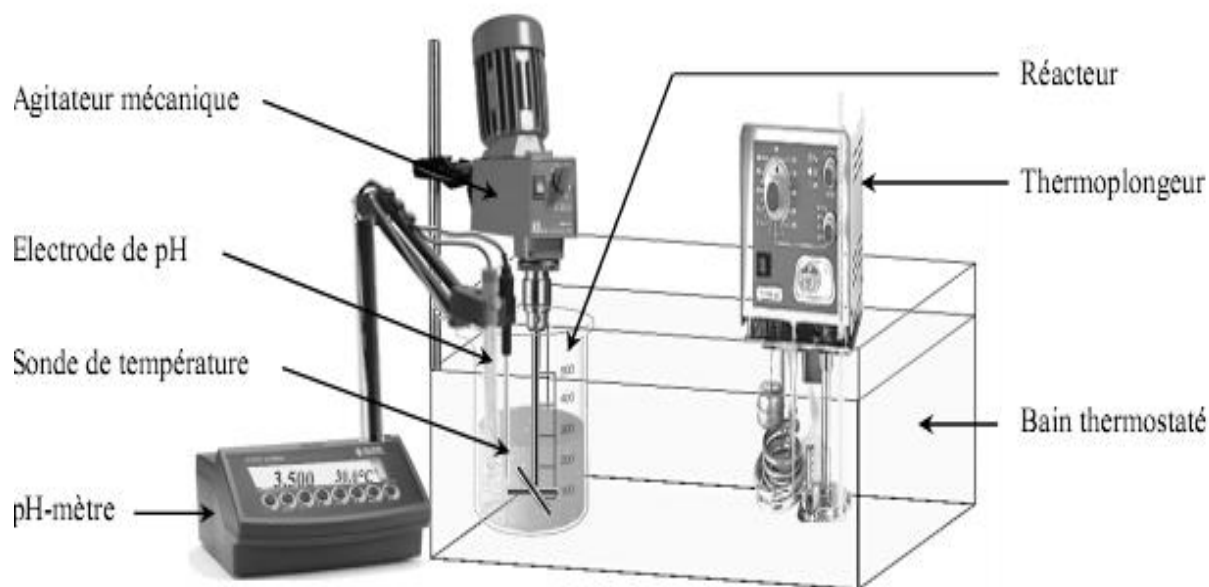


Figure II.2 : Dispositif expérimental.

II.3. TECHNIQUES ANALYTIQUES

Les techniques analytiques utilisées durant notre travail sont la spectrophotométrie UV/Visible et le dosage du H₂O₂.

II.3.1. Spectrophotométrie

L'évolution de la concentration au cours du traitement a été déterminée par des courbes d'étalonnage (figure II.3-II.5) par application de la loi de Beer-Lambert.

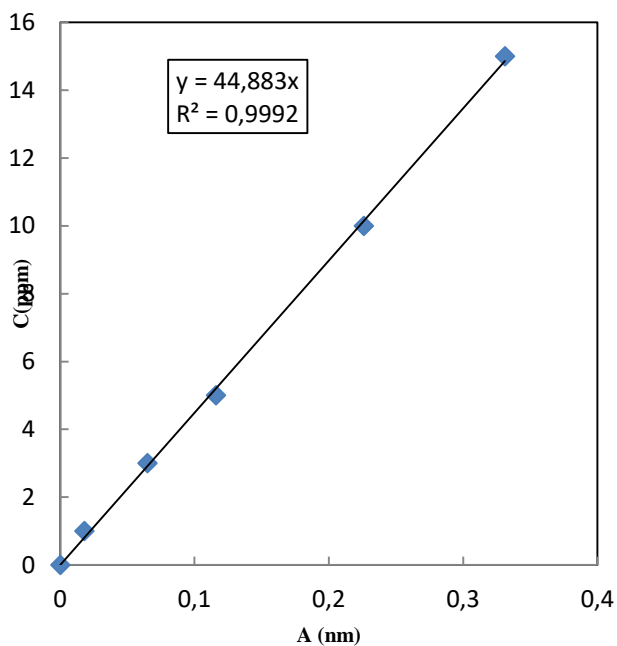


Figure II.3: Courbe d'étalonnage du Vert Cibacron à pH = 3.

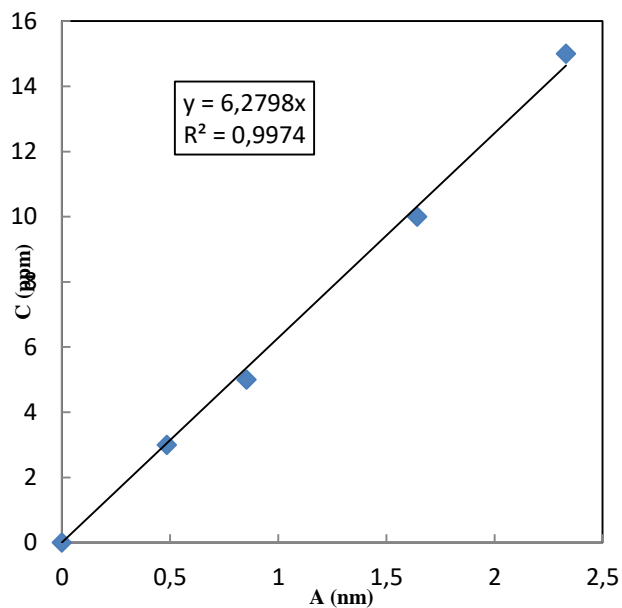


Figure II.4: Courbe d'étalonnage du Bleu Méthylène à pH = 3.

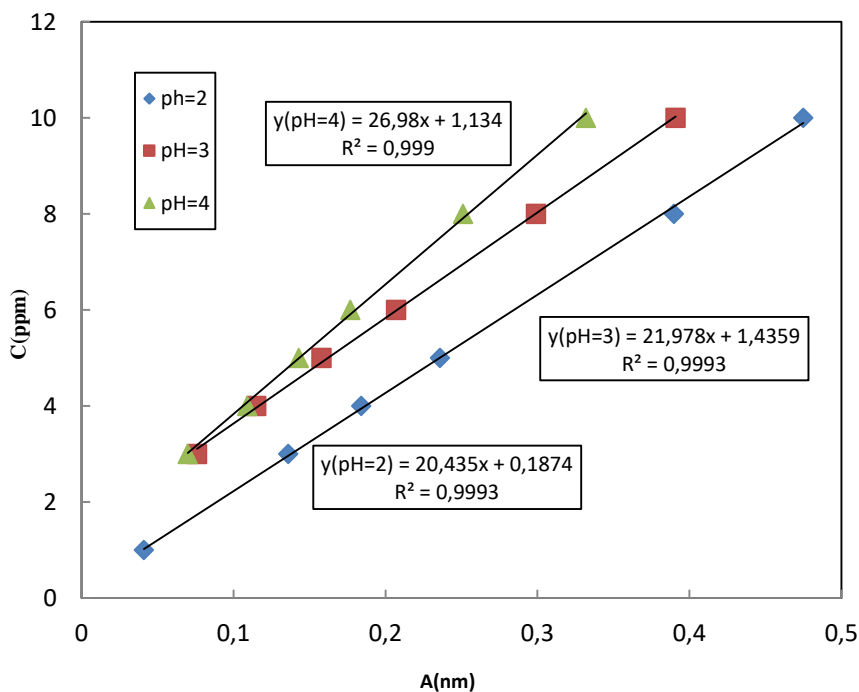


Figure II.5: Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange à différent pH.

Le pourcentage de décoloration (rendement) a été calculé en utilisant l'équation :

$$RT(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq}) * 100}{C_0} \quad (\text{eq. II-1})$$

Ou : C_0 : Concentration initial du colorant (ppm) C_{eq} : Concentration de colorant à un temps t (ppm). R : Pourcentage de dégradation (rendement).

II.3.2. Dosage de H_2O_2 [14,15]

La concentration du peroxyde d'hydrogène formé a été déterminée par la méthode iodométrique. L'analyse de H_2O_2 a été réalisée en mélangeant 200 μL de la solution H_2O_2 avec 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20 μL d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M). Le mélange est bien agité et l'absorbance est mesurée après 5 minutes de réaction. La concentration en H_2O_2 est déterminée à partir de la relation :

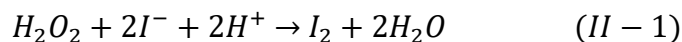
$$[H_2O_2] = \frac{A}{\varepsilon \times l \times d} \quad (\text{eq. II - 2})$$

Avec : A : Absorbance de la solution ; ε : Coefficient d'absorption des ions I_3^- à 353 nm.

l : trajet optique (1 cm) ; d : facteur de dilution.

La formation des ions I_3^- à partir des ions I^- est mesurée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 353 nm ($\varepsilon = 26300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation des ions iodure I^- en diiode I_2 par l'action du peroxyde d'hydrogène. Le diiode ainsi formé se combine avec les ions I^- pour former les ions triiodure I_3^- en présence d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur selon les réactions :



II.4. PLANPLACKETT-BURMAN

Les matrices d'expériences de criblage les plus connues sont les matrices d'Hadamard [16] ou matrice de Plackett et Burman (PBD) pour lesquelles le nombre de simulations est proche du nombre de facteurs étudiés [17]. Ces plans sont des matrices à colonnes orthogonales composées uniquement des valeurs +1 ou -1 [18].

Une étude de criblage peut être définie comme une étape permettant de repérer rapidement, dans un grand nombre (k) de facteurs, ceux qui sont effectivement influents sur un processus dans un domaine expérimental fixé. Cette étude permettra de déterminer le "poids" de chaque niveau de chaque facteur, pour ensuite les classer par ordre d'importance.

Le plan de Plackett et Burman est un plan factoriel fractionné, nous permet une grande économie d'expérience pour déterminer les effets des différents paramètres contrôlant le rendement d'élimination des trois colorants par le procédé d'oxydation Fenton.

En effet, les facteurs possèdent deux niveaux, un niveau maximum noté (+1) et un niveau minimum (-1). Les différentes lignes de la matrice du plan d'expérience sont obtenues par permutation circulaire à partir de la première ligne [19].

Car l'effet principal d'une telle conception peut être simplement calculé comme la différence entre la moyenne des mesures effectuées au niveau haut (+1) du facteur et la moyenne des mesures effectuées au niveau bas (-1). Cela permet la détermination de l'effet de chaque facteur. Un grand contraste coefficient positif ou négatif indique qu'un facteur a un grand impact sur la réponse; tandis qu'un coefficient proche de zéro signifie qu'un facteur a peu ou n'a pas d'effet [20].

Dans la présente étude, la conception expérimentale peut être utilisée afin de dériver des tests de signification statistique valides et robustes pour les facteurs examinés avec un nombre minimum d'expériences. Il suffit de considérer les facteurs affectant la réponse à deux niveaux: par exemple, la concentration du colorant Méthyle Orange est fixée entre 8ppm et 28ppm (voir le tableau II.1).

Les PBD [21,22] sont utilisés pour étudier $n - 1$ variables dans n expériences proposant des plans expérimentaux pour plus de sept facteurs, et en particulier pour $n \times 4$ expériences, c'est-à-dire 8, 12, 16, 20, etc., qui conviennent pour étudier jusqu'à 7, 11, 15, 19, etc. facteurs respectivement. Une caractéristique utile est que la taille de l'échantillon est un multiple de 4 plutôt qu'une puissance de 2. Il n'y a pas de plans factoriels fractionnaires à deux niveaux avec des tailles d'échantillon comprises entre 16 et 32 passages. Cependant, il existe des PBD à 20, 24 et 28 exécutions. Dans certains cas, où $n \times 4 = 2k$, le PBD est une fraction spécifique d'un plan factoriel complet, et des plans factoriels fractionnaires saturés peuvent également être utilisés. Cependant, ce n'est pas le cas pour les multiples de 4 qui ne sont pas égaux à la puissance de 2.

La conception complète est donc présentée dans les tableaux II.5-II.8 pour le traitement des trois colorants étudiés.

En comparant davantage de PBD avec les plans factoriels fractionnaires (FFD), il convient de noter que les PDB sont utilisés lorsqu'il y a plus de sept facteurs, tandis que FFD pourrait être utilisé dans des situations avec moins de facteurs. En utilisant le plan de référence FFD [23].

Parmi les huit facteurs susmentionnés dans le tableau II.5, chacun rapportant un comportement différent sur la réponse d'intérêt (rendement de décoloration des solutions), il n'est pas évident de savoir comment l'optimum formulation peut être obtenue.

L'application de la conception de criblage décrite permettra d'extraire des informations précieuses des paramètres les plus importants, pour la conception de l'efficacité du processus Fenton et pour le traitement des trois colorants (Vert Cibacron, Bleu Méthylène et le Méthyle orange).

Nous avons choisi d'étudier l'influence des paramètres suivants :

(1) Concentration initiale en colorant :

Les concentrations des colorants dans les rejets industriels varient selon les saisons. le choix des concentration des colorants consiste à prendre deux niveaux d'étude de telle sorte qu'il soit le plus large possible pour mieux cerner leur effet sur la réponse (le rendement d'élimination). Nous avons choisis les niveaux d'études suivants :

-*Vert Cibacron* :16,59ppm-73,5 ppm.

-*Bleu Méthylène* :2ppm-10,42ppm.

-*Méthyle Orange*:8ppm-28ppm.

(2) Concentration initiale en FeSO_4 :

Le catalyseur joue un rôle très important dans la réaction fenton. Le fer est le deuxième métal le plus abondant. Dans l'eau, il est présent sous forme d'ions ferriques ou ferreux, qui forment des complexes avec l'eau et les ions hydroxyle.

Il a été montré dans de nombreuses études qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation ou l'excès de sel de fer contribue à augmenter les effluents totaux de matières dissoutes (TDS), ainsi que la quantité de boues de fer [24].

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la teneur en Fe^{2+} sur la dégradation des trois colorants en faisant varier la concentration de Fe^{2+} :

-De 2,23ppm et 7,26ppm pour le *Vert Cibacron* ;

- De 0,2ppm et 2ppm pour le *Bleu Méthylène* ;
- De 2ppm et 6ppm pour le *Méthyle Orange*.

(3) Concentration initiale en peroxyde d'hydrogène H₂O₂ :

Le peroxyde d'hydrogène joue le rôle d'agent oxydant dans le processus d'oxydation de Fenton. Les agents oxydants les plus couramment utilisés sont l'oxygène, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier est classé comme un agent oxydant facile à utiliser et respectueux de l'environnement. Ses produits de décomposition sont : l'oxygène et l'eau.

Les systèmes oxydants dans lesquels les espèces radicalaires sont générées à partir de H₂O₂ sont plus efficaces, le potentiel oxydant du peroxyde d'hydrogène est supérieur à celui des agents oxydants tels que le permanganate de potassium, le chlore, l'hypochlorite [25] ; Cependant, il est insuffisant pour oxyder de nombreux contaminants persistants.

De plus, c'est un oxydant sans danger pour l'environnement et pratique à utiliser. Les systèmes oxydants dans lesquels les espèces radicalaires sont générées à partir de H₂O₂ sont plus efficaces.

Le taux de décomposition des contaminants augmente généralement avec l'augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène. Mais en cas d'une augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène, ils réagiront avec les radicaux hydroxyles et ce n'est pas recommandé.

Dans tous les cas, une faible dose de H₂O₂ devrait être préférée ; car une dose excessive de H₂O₂ augmenterait le coût du traitement et serait nocive pour les micro-organismes [26,27].

Pour cela, la sélection d'une concentration optimale de H₂O₂ est importante. Le domaine d'études de la concentration initiale du H₂O₂ est :

- Vert Cibacron* : 6,12ppm-12,20 ppm.
- Bleu Méthylène* : 1ppm-14ppm.
- Méthyle Orange* : 1ppm-10ppm.

(4) pH de solution :

La valeur du pH affecte la génération de radicaux hydroxyles et donc l'efficacité d'oxydation et la concentration de Fe²⁺ [28]. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour limiter la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants.

Plusieurs travaux ont été constatés en présence de plusieurs types de composés que l'optimum du pH se situe entre 2 et 4 pour favoriser la formation du produit initial d'oxydation et dans le

quel peu d'intermédiaires sont formés et rapidement dégradés[29-31]. Ainsi donc l'intervalle choisis pour le pH dans notre travail est de 2-4 pour la décoloration des trois colorants.

(5) Concentration initiale en sel (NaCl) :

Les eaux de rejet textile contiennent différents sels, les sulfates, les ions chlorures, etc. Dans notre travail on a étudié l'effet de la présence du NaCl dans le milieu réactionnel pour une concentration de 2333,8ppm et 0 ppm.

(6) Température de la solution :

D'après la loi d'Arrhenius, une augmentation de la température devrait entraîner une génération plus rapide de radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton. Cependant, plusieurs études ont rapporté une valeur optimale (environ 40 °C), en raison de la décomposition accélérée concomitante de H₂O₂ en oxygène et en eau [32,33].

La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Or la présence de l'O₂ joue un rôle primordial dans le processus de minéralisation. Cependant la concentration de l'O₂ dans la solution diminue avec l'augmentation de température, ce qui nuit la cinétique de traitement. Les deux niveaux choisis pour la température sont : 17°C et 45 °C.

(7) Vitesse d'agitation :

La vitesse d'agitation nécessaire pour l'homogénéisation du milieu réactionnel. Nous avons testé deux niveaux d'agitation : 0tr/min (sans agitation) et 400tr/min pour les trois colorants.

(8) Nature de l'acide utilisé pour acidifie la solution :

Le choix de la nature du sel de fer (II) et, d'autre part, la nature de l'acide utilisé pour acidifier le milieu est nécessaire. On peut acidifier le milieu par l'ajout de l'acide correspondant au sel de fer utilisé, pour éviter la formation des composés complexes, il paraît judicieux d'ajouter les mêmes espèces inorganiques (chlorures, sulfates, nitrates ou perchlorates). L'ajout de sulfate et le chlorures semble être intéressant pour cela l'incidence de ces deux acides forts (H₂SO₄, HCl) sur le rendement du traitement des trois colorants est testée.

II.4.1. Planification des expériences de dégradation des trois colorants

Le choix des facteurs et leurs niveaux de variations ont été effectués en tenant compte des limites expérimentales du fonctionnement après plusieurs essais préliminaires, et on tient compte aussi des données de la littérature sur les conditions de la réaction Fenton.

Le domaine de chaque facteur des colorants est présenté dans le tableau (II.5).

Puisque nous avons huit facteurs, le plan d'expérience sera une matrice de 12 expériences pour un temps de 60 min. Nous avons dupliqué le plan choisi, pour plus de précision, ce qui mène donc à une matrice de 24 essais (voir les tableaux II.6-II.8). Durant cette étude les matrices d'expériences pris dans notre travail est donnée par le logiciel Minitab16.

Tableau II.5 : Domaine expérimental de chaque facteur pour les trois colorants.

COLORANT		C ₀ (ppm)	[Fe ²⁺] ₀ (ppm)	[H ₂ O ₂] ₀ (ppm)	pH	[NaCl] ₀ (ppm)	T (°C)	V (tr/min)	Acide
Vert Cibacron	Min	16,59	2,23	6,12	2	0	17	0	HCl
	Max	73,50	7,26	10,20	4	233,8	45	400	H ₂ SO ₄
Bleu Méthylène	Min	2,00	0,20	1,00	2	0	17	0	HCl
	Max	10,42	2,00	14,00	4	496,0	45	400	H ₂ SO ₄
Méthyle Orange	Min	8,00	2,00	1,00	2	0	17	0	HCl
	Max	28,00	6,00	10,00	4	496,0	45	400	H ₂ SO ₄

II.4.2. Analyse de la variance des résultats (ANOVA)

L'analyse des résultats va permettre de calculer les coefficients des modèles recherchés et surtout d'identifier les facteurs qui ne présentant pas d'influence significative sur la réponse et qui, par conséquent, pourront être supprimés de notre étude.

La principale méthode pour atteindre cet objectif est l'analyse de la variance [34, 35]. L'un des principaux outils d'inférence statistique est l'analyse de la variance. Il a également été développé à l'origine par Fisher (R.A Fisher) en 1919. Le but était d'interpréter les résultats expérimentaux en fonction du nombre de facteurs considérés ou des critères de classification. L'ANOVA peut également être considérée comme un cas particulier de régression linéaire ou de modèles linéaires généraux. [36]. La plupart des travaux occupent une position relativement importante dans l'analyse des résultats expérimentaux et l'analyse de la variance.

Tableau II.6 : Matrice d'expérience pour l'élimination du Vert Cibacron.

Ord.	[H ₂ O ₂] ₀ ppm	pH	[Fe ²⁺] ₀ ppm	T °C	V tr/min	[VC] ₀ ppm	[NaCl] ₀ ppm	Acide	R _{exp} %	R _{th.} %
1	6,12	2	2,23	45	400	73,5	233.8	H ₂ SO ₄	34,60	45,56
2	102	4	7,26	17	400	73,5	0	H ₂ SO ₄	86,84	101,72
3	102	2	2,23	17	0	73,57	233.8	H ₂ SO ₄	76,46	65,57
4	102	2	2,23	17	0	73,5	233.8	H ₂ SO ₄	76,46	65,57
5	6,12	4	7,26	45	0	73,5	233.8	HCl	84,72	84,61
6	102	2	7,26	45	400	16,59	233.8	HCl	79,27	82,92
7	102	2	7,26	45	400	16,59	233.8	HCl	79,27	82,92
8	6,12	4	7,26	45	0	73,5	233.8	HCl	84,52	84,61
9	102	4	2,23	17	400	16,59	233.8	HCl	79,40	75,84
10	102	2	7,26	45	0	16,59	0	H ₂ SO ₄	99,14	95,494
11	102	2	7,26	45	0	16,59	0	H ₂ SO ₄	99,14	95,49
12	102	4	2,23	45	0	73,5	0	HCl	99,46	99,68
13	6,12	2	2,23	17	0	16,59	0	HCl	18,18	32,75
14	6,12	2	7,26	17	400	73,5	0	HCl	60,58	46,05
15	6,12	4	7,26	17	0	16,59	233.8	H ₂ SO ₄	73,33	73,34
16	102	4	2,23	17	400	16,59	233.8	HCl	79,57	75,84
17	6,12	4	2,23	45	400	16,59	0	H ₂ SO ₄	79,30	68,41
18	6,12	2	2,23	17	0	16,59	0	HCl	18,27	32,75
19	102	4	2,23	45	0	73,5	0	HCl	99,88	99,68
20	6,12	2	7,26	17	400	73,5	0	HCl	60,58	46,05
21	102	4	7,26	17	400	73,5	0	HCl	87,54	101,72
22	6,12	4	7,26	17	0	16,59	233.8	H ₂ SO ₄	73,33	73,34
23	6,12	4	2,23	45	400	16,59	0	H ₂ SO ₄	79,30	68,41
24	6,12	2	7,23	45	400	73,5	233.8	H ₂ SO ₄	34,73	45,56

Tableau II.7 : Matrice d'expérience pour l'élimination du Bleu Méthylène

Ord.	[H ₂ O ₂] ₀ ppm	pH	[Fe ²⁺] ₀ ppm	[BM] ₀	T °C	V tr/min	[NaCl] ₀ ppm	Acide	R _{exp} %	R _{th.} %
1	1	4	0,2	2	17	400	496	H ₂ SO ₄	7,20	8,46
2	14	4	2	2	45	400	0	H ₂ SO ₄	97,11	94,21
3	14	4	0,2	10,42	17	0	0	H ₂ SO ₄	40,60	50,09
4	14	2	0,2	2	45	400	496	HCl	18,73	28,16
5	1	4	2	10,42	17	400	496	HCl	43,50	42,48
6	14	2	2	10,42	17	400	0	HCl	24,75	25,32
7	14	4	2	2	45	400	0	H ₂ SO ₄	97,70	94,21
8	1	2	2	10,42	45	0	496	H ₂ SO ₄	28,25	35,73
9	1	4	2	2	45	0	0	HCl	99,13	100,00
10	14	2	0,2	2	45	400	496	HCl	18,73	28,16
11	14	2	2	10,42	17	400	0	HCl	23,60	25,32
12	14	4	0,2	10,42	45	0	496	HCl	96,37	86,95
13	14	2	2	2	17	0	496	H ₂ SO ₄	15,27	7,92
14	14	4	0,2	10,42	45	0	496	HCl	96,37	86,95
15	1	4	2	2	45	0	0	HCl	99,13	100,00
16	1	4	0,2	2	17	400	496	H ₂ SO ₄	7,42	8,46
17	1	2	0,2	2	17	0	0	HCl	2,60	0,000
18	1	2	0,2	2	17	0	0	HCl	2,60	0,000
19	1	2	0,2	10,42	45	400	0	H ₂ SO ₄	26,44	19,11
20	1	2	2	10,42	45	0	496	H ₂ SO ₄	28,46	35,73
21	14	2	2	2	17	0	496	H ₂ SO ₄	15,32	7,92
22	1	4	2	10,42	17	400	496	HCl	43,75	42,48
23	1	2	0,2	10,42	45	400	0	H ₂ SO ₄	26,52	19,11
24	14	4	0,2	10,42	17	0	0	H ₂ SO ₄	40,72	50,09

Tableau II.8 : Matrice d'expérience pour l'élimination du Méthyle Orange

Ord.	[H ₂ O ₂] ₀ ppm	pH	[Fe ²⁺] ₀ ppm	[MO] ₀ ppm	T °C	V tr/min	[NaCl] ppm	Acide	R _{exp} %	R _{th.} %
1	1	2	6	28	45	0	496	H ₂ SO ₄	53,16	54,74
2	1	4	2	8	20	400	496	H ₂ SO ₄	79,96	78,12
3	10	4	6	8	45	400	0	H ₂ SO ₄	93,05	98,45
4	10	4	2	28	45	0	496	HCl	8,60	11,17
5	10	2	6	8	20	0	496	H ₂ SO ₄	64,56	63,36
6	1	4	6	28	20	400	496	HCl	38,54	40,56
7	1	2	6	28	45	0	496	H ₂ SO ₄	53,87	54,74
8	10	2	6	8	20	0	496	H ₂ SO ₄	64,60	63,36
9	1	2	2	28	45	400	0	H ₂ SO ₄	80,19	79,15
10	1	4	6	8	45	0	0	HCl	66,07	60,86
11	10	4	2	28	20	0	0	H ₂ SO ₄	8,76	6,45
12	10	2	2	8	45	400	496	HCl	94,82	92,49
13	10	4	2	28	20	0	0	H ₂ SO ₄	8,80	6,45
14	1	4	6	28	20	400	496	HCl	39,09	40,56
15	1	2	2	8	20	0	0	HCl	44,88	50,18
16	1	4	2	8	20	400	496	H ₂ SO ₄	79,77	78,12
17	10	4	6	8	45	400	0	H ₂ SO ₄	93,25	98,45
18	10	2	6	28	20	400	0	HCl	55,48	50,22
19	1	2	2	8	20	0	0	HCl	44,88	50,18
20	1	2	2	28	45	400	0	H ₂ SO ₄	80,56	79,15
21	10	2	2	8	45	400	496	HCl	94,82	92,49
22	1	4	6	8	45	0	0	HCl	66,24	60,86
23	10	2	6	28	20	400	0	HCl	48,45	50,22
24	10	4	2	28	45	0	496	HCl	9,07	11,17

L'analyse de la variance peut estimer si les effets calculés sont significatifs ou si ces effets proviennent des facteurs non contrôlés (non étudiés dans le plan). En particulier, le test de Snedecor-Fisher permet de déterminer si un facteur peut être important. Le test est basé sur le calcul du rapport de la variance résiduelle d'un facteur à la variance entre les échantillons. Il comprend la comparaison de la relation avec la valeur théorique du tableau Snedecor définie pour les niveaux de signification de 5% et 1% [37,38].

La qualité du modèle ajusté a été exprimée par le coefficient de détermination R^2 , et sa signification statistique a été vérifiée par un test F (analyse de variance) au niveau de signification de 5%. Autrement, le R^2 mesure la proportion de la variation totale de la réponse moyenne expliquée par la régression, en fait, c'est la corrélation entre la réponse observée et prédite, et il est souvent exprimé en pourcentage en multipliant par 100 [39].

La valeur F explique de façon adéquate la variation des données autour de leur valeur moyenne, en plus, les effets des facteurs estimés sont vrais [40].

Le paramètre statistique P_{est} comparé avec un autre paramètre alpha (dans notre cas $\alpha = 0,05$) qui représente le pourcentage de risque dans le traitement statistique ; donc les coefficients du modèle ont été considérés comme significatifs pour des valeurs de ($p < 0,05$) [41].

Le tableau II.9 présente un résumé des résultats ANOVA pour chaque colorant (VC, BM et MO). Les valeurs de P et F sont des indicateurs statistiques pour évaluer quels termes du modèle sont importants et hautement significatifs.

Sur la base de l'analyse de la variance, le $P=0,000$ hautement significatif pour les trois colorants, indique une bonne régression du modèle. L'effet de $[H_2O_2]_0$, $[Fe^{2+}]_0$, et pH sur le rendement est très fortement significatif ($P \leq 0,004$) pour tous les colorants. Il est suivi de l'effet de la température (T) qui est également très significatif ($P=0,000$ et $P=0,012$), dans la gamme expérimentale évaluée.

Le signe positif de chacun des facteurs indique que la valeur maximale de ces facteurs entraîne une réponse plus élevée qu'avec la valeur minimale. Les facteurs qui ont un signe négatif indiquent que la valeur minimale de ce facteur entraîne une réponse plus élevée.

Les valeurs R^2 des réponses d'élimination VC, BM et MO obtenues dans la présente étude sont respectivement de 84,14%, 96,69%, 98,61%, supérieures à 80% et indiquent que seulement 15,86%, 3,13%, 1,39% de la dissimilarité totale pourraient ne pas être expliquées par le modèle empirique. Selon A. Joglekar et A. May [42], pour un bon ajustement d'un modèle, le coefficient de corrélation devrait battre un minimum de 80%.

Tableau II.9 : Analyse de la variance (ANOVA) du modèle de régression du plan Plackett-Burman de la décoloration VC, BM et MO en unités codées.

Termes	Effets			Coef.			F			p		
	VC	BM	MO	VC	BM	MO	VC	BM	MO	VC	BM	MO
constante				72,661	41,678	67,73	9,94	54,81	132,92	0,000	0,000	0,000
[H ₂ O ₂] ₀	28,416	14,189	-1,536	14,208	7,095	-0,768	35,31	19,50	16,95	0,000	0,001	0,001
pH	22,542	44,811	-15,756	11,271	22,405	-7,88	22,22	194,47	88,06	0,000	0,000	0,000
[Fe ²⁺] ₀	16,054	19,306	4,219	8,027	9,653	2,109	11,27	36,10	25,25	0,004	0,000	0,000
[C] ₀	2,406	3,199	-3,353	1,203	1,600	-1,676	0,25	0,99	398,74	0,622	0,335	0,000
T	13,566	38,801	1,440	6,783	19,40	0,720	8,05	145,80	114,86	0,012	0,000	0,000
V	-5,159	-10,78	0,160	-2,580	-5,390	0,080	1,16	11,26	364,16	0,298	0,004	0,000
[NaCl] ₀	-2,713	-13,46	-0,003	-1,356	-6,730	-0,002	0,32	17,55	0,23	0,579	0,001	0,635
Acide	4,706	-11,52	12,46	2,353	-5,760	6,233	0,97	12,85	55,12	0,341	0,003	0,000

VC : $R_{vc}^2 = 84,14\%$, $R_{vc}^2(\text{adj}) = 75,67\%$; **BM:** $R_{BM}^2 = 96,69\%$, $R_{BM}^2(\text{adj}) = 94,93\%$;
MO: $R_{MO}^2 = 98,61\%$, $R_{MO}^2(\text{adj}) = 97,87\%$

Le tableau II.10 regroupe les coefficients de régression en unité non codés pour les trois colorants choisis.

Tableau II.10 : Coefficients de régression avec les unités non codées.

Term.	Coef.non codé		
	VC	BM	MO
Constante	-15,8739	-61,437	67,733
[H ₂ O ₂] ₀	0,3088	1,0914	-0,768
pH	11,691	22,405	-7,877
[Fe ²⁺] ₀	3,0444	10,725	2,109
[C] ₀	0,033	0,3799	-1,676
T	0,5151	1,3857	0,719
V	-0,014	-0,0269	0,0801
[NaCl] ₀	-0,0098	-0,0271	-0,0016
Acide	5,5966	-11,520	6,2329

II.4.3. Equation du modèle mathématique

Le modèle mathématique résultant est un polynôme d'ordre 1 tel que :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_8X_8 \quad (\text{eq.II-3})$$

Avec:

Y: Le rendement de décoloration du colorant (réponse).

b_0 représente la valeur moyenne théorique de la réponse.

$b_1, b_2, b_3, b_4, \dots, b_8$: Les effets principaux des facteurs $X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_8$, respectivement.

En utilisant les coefficients de régression avec les unités codées (tableau II.3) et les coefficients de régression avec les unités non codées (tableau II.3), on peut construire une équation modèle représentant la relation entre la réponse et les facteurs étudiés pour les unités codées (équations : II-4-II-6) et des équations de régression pour les unités non codées (eq.II.7-II.9).

Unités codées :

$$\mathbf{R}_{VC} = 72,661 + 14,208x[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_0 + 11,271x\mathbf{pH} + 8,027x[\mathbf{Fe}^{2+}]_0 + 1,2036x[\mathbf{VC}]_0 + 6,783x\mathbf{T} - 2,580x\mathbf{V} - 1,356x[\mathbf{NaCl}]_0 + 2,353x\mathbf{Acide}. \quad (\text{eq.II-4})$$

$$\mathbf{R}_{BM} = 41,678 + 7,095x[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_0 + 22,405x\mathbf{pH} + 9,653x[\mathbf{Fe}^{2+}]_0 + 1,600x[\mathbf{BM}]_0 + 19,400x\mathbf{T} - 10,781x\mathbf{V} - 13,461x[\mathbf{NaCl}] - 11,521x\mathbf{Acide}. \quad (\text{eq.II-5})$$

$$\mathbf{R}_{MO} = 67,73 - 0,768x[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_0 - 7,878x\mathbf{pH} + 2,109x[\mathbf{Fe}^{2+}]_0 - 1,676x[\mathbf{MO}]_0 + 0,720x\mathbf{T} + 0,080x\mathbf{V} - 0,002x[\mathbf{NaCl}] + 6,233x\mathbf{Acide}. \quad (\text{eq.II-6})$$

Unités non codées :

$$\mathbf{R}_{VC} = -15,8739 + 0,3088x[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_0 + 3,0444x[\mathbf{Fe}^{2+}]_0 + 0,033x[\mathbf{CG}]_0 + 0,5151x\mathbf{T} - 0,014x\mathbf{V} + 11,691x\mathbf{pH} - 0,0098x[\mathbf{NaCl}]_0 + 5,5966x\mathbf{Acide}. \quad (\text{eq.II-7})$$

$$\mathbf{R}_{BM} = -61,4379 + 1,0914x[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_0 + 22,4054x\mathbf{pH} + 10,725x[\mathbf{Fe}^{2+}]_0 + 0,3799x[\mathbf{MB}]_0 + 1,3857x\mathbf{T} - 0,0269x\mathbf{V} - 0,0271x[\mathbf{NaCl}]_0 - 11,520x\mathbf{Acide}. \quad (\text{eq.II-8})$$

$$\mathbf{R}_{MO} = 67,733 - 0,768x[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_0 - 7,877x\mathbf{pH} + 2,109x[\mathbf{Fe}^{2+}]_0 - 1,676x[\mathbf{MO}]_0 + 0,719x\mathbf{T} + 0,0801x\mathbf{V} - 0,0016x[\mathbf{NaCl}]_0 + 6,2329x\mathbf{Acide}. \quad (\text{eq.II-9})$$

II.4.4. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses expérimentales

L'examen du tracé des réponses théoriques en fonction des réponses expérimentales (figure II.5) montre un bon coefficient de détermination pour les trois colorants ($R_{MO}^2 = 98,3\%$, $R_{BM}^2 = 96,6\%$, $R_{VC}^2 = 84,10\%$). Cela veut dire qu'il y a une bonne corrélation entre les réponses théoriques et expérimentales. Une valeur R^2 élevée ($\geq 80\%$) illustre un bon accord entre les résultats calculés et observés dans la plage d'expérience.

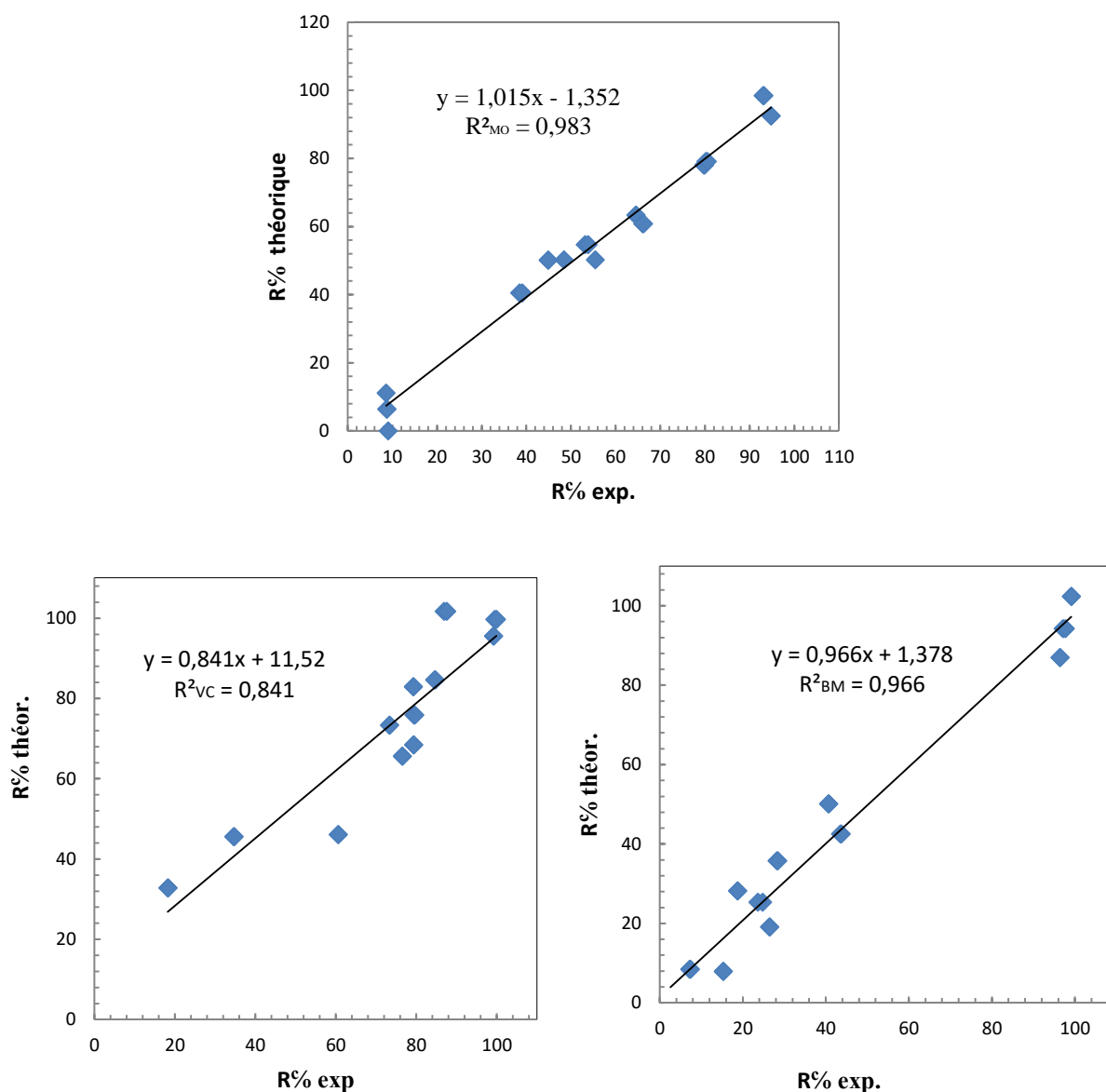


Figure II.6 : Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses expérimentales.

II.5.RESULTATS ET DISCUSSION

Il existe différents types de graphes et de diagrammes permettant d'illustrer les effets moyens des facteurs. Les plus courants sont : la droite de Henry des effets, les tracés des effets principaux et le diagramme d'interaction.

II.5.1.Droite de Henry des valeurs résiduelles

Un graphique récapitulatif utile, quoique technique, est le tracé normal des effets probables [22] (Fig.II.6), qui est construit comme suit. Premièrement, les estimations de l'effet sont classées par ordre. À partir de ces classements, les valeurs z (c'est-à-dire les valeurs standard de la distribution normale) peuvent être calculées en supposant que les estimations proviennent d'une distribution normale avec une moyenne commune.

Ces valeurs z sont tracées sur l'axe y gauche dans le graphique et les probabilités normales correspondantes sont affichées sur l'axe y droit dans le graphique. Si les estimations réelles (tracées sur l'axe des x) sont normalement distribuées, alors toutes les valeurs distribuent sur une ligne droite dans le graphique.

Les droites de Henry sont utiles pour évaluer la normalité d'un fichier de données, même lorsque le nombre d'observations est assez faible. Les données s'alignent le long de la ligne droite dans la figure ci-dessous ont été correctement modélisées par une distribution normale et peuvent être analysées.

II.5.2.Diagrammes des effets principaux

Un graphique des effets principaux est utilisé pour examiner les différences entre les moyennes de niveau pour un ou plusieurs facteurs. Lorsque différents niveaux de facteurs ont des effets différents sur la réponse, cela aura un impact majeur.

Un graphique des effets principaux représente la moyenne de la réponse pour chaque niveau de facteur relié par une ligne. Dans le cas d'un facteur à deux niveaux, la réponse augmente ou diminue de niveau bas au niveau haut. La différence dans la réponse représente l'effet principal du facteur.

Afin de comparer l'impact de chacun des facteurs sur le rendement de dégradation des colorants, nous avons tracé l'effet des différents facteurs sous forme de graphes des effets principaux.

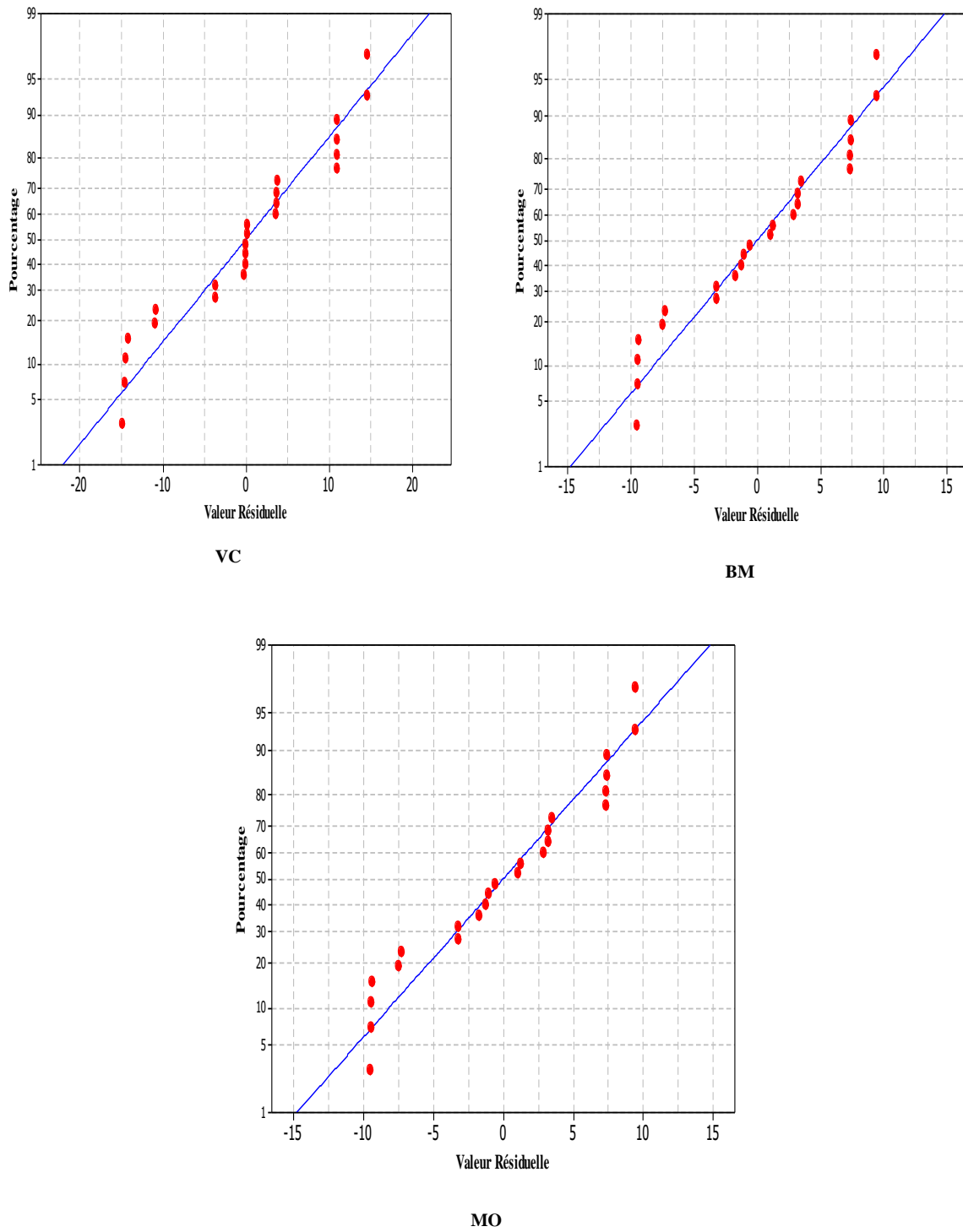


Figure II.7 : Droites de Henry pour les différents colorants.

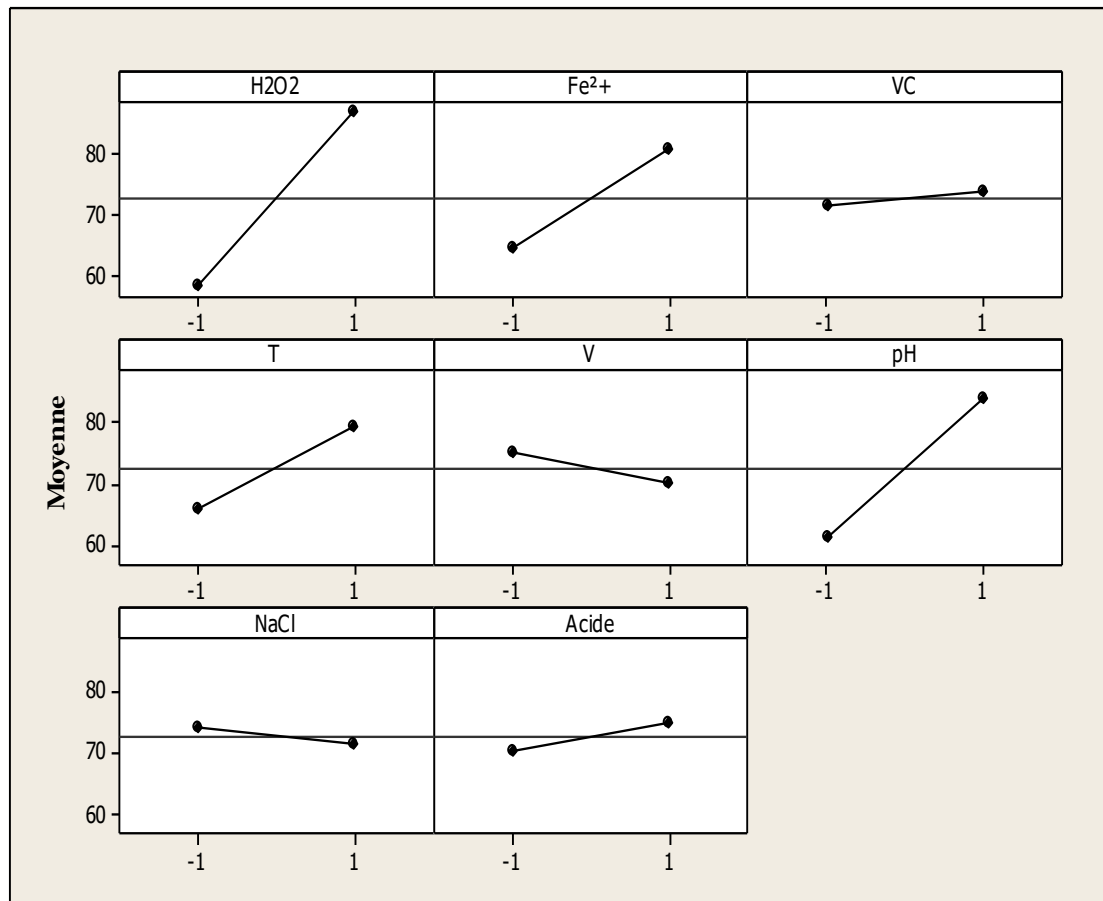


Figure II.8 : Diagrammes des effets principaux pour la décoloration de VC (réponse R_{VC}).

Le tracé des effets principaux des différents facteurs sur la réponse (R : le rendement) fait ressortir clairement les facteurs les plus influençant.

Pour interpréter ces résultats suggérés par ce type de graphique, il suffit de comparer entre elles les pentes de chacun des segments de droite dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés aux niveaux -1 et +1. Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grand, plus le poids du facteur est important.

Nous avons tracé les graphes (figures II.8-II.10) représentant les effets principaux des différents facteurs sur le rendement.

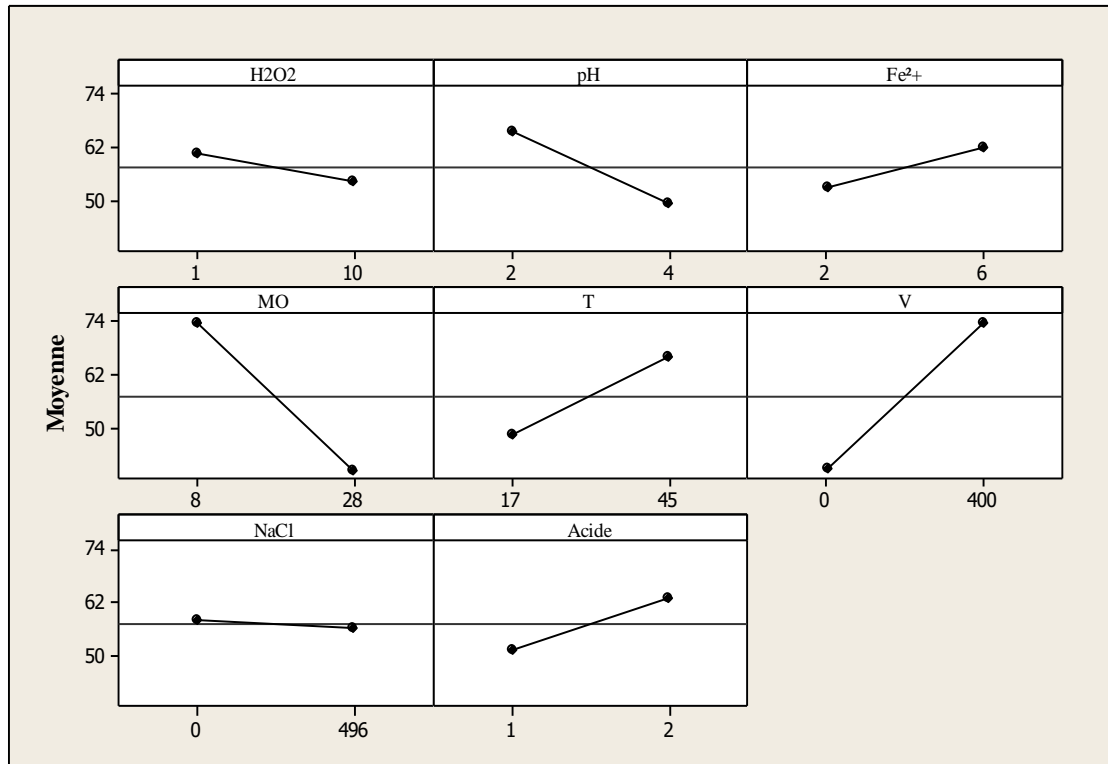


Figure II.9 : Diagramme des effets principaux pour la décoloration de MO (réponse R_{MO}).

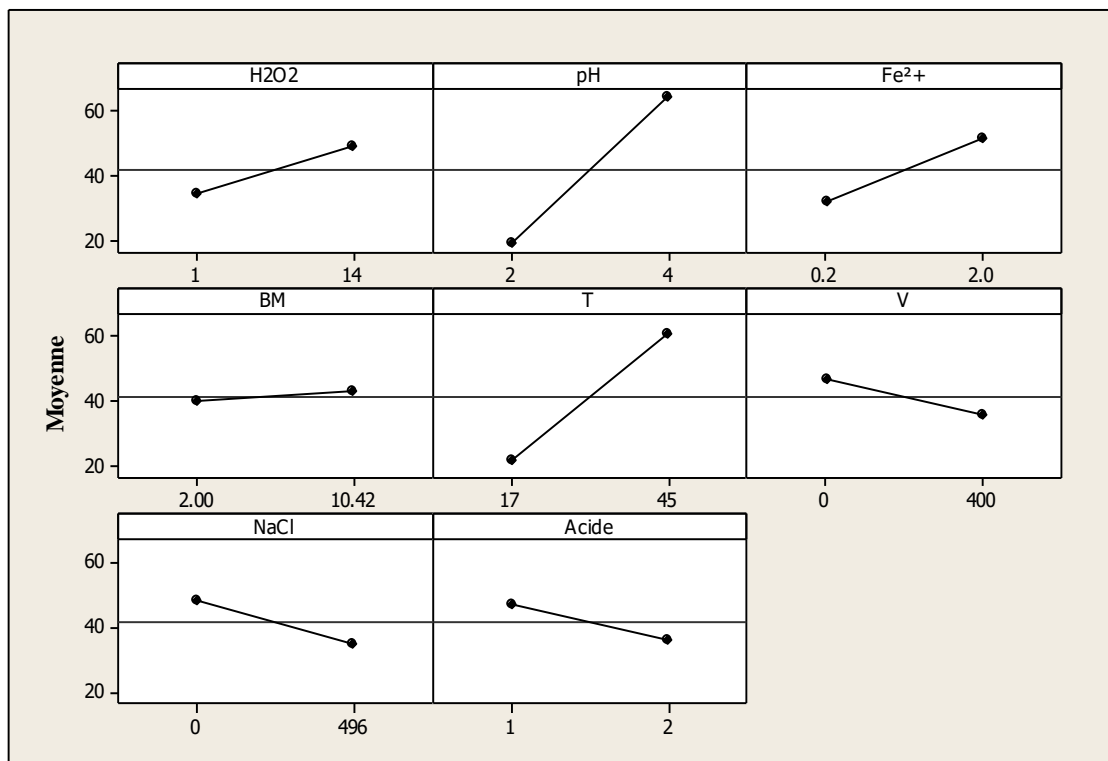


Figure II.10 : Diagramme des effets principaux pour la décoloration de BM (réponse R_{BM}).

II.5.3. Diagrammes des effets des interactions

Un diagramme d'interaction est un outil graphique permettant d'examiner les interactions ou les dépendances entre les variables (facteurs) dans les expériences conçues.

Les interactions se produisent lorsque l'effet d'un paramètre de processus dépend du niveau d'autres paramètres de processus. En d'autres termes, l'effet d'un paramètre de processus sur la réponse est différent à différents niveaux de l'autre paramètre de processus.

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur, cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs. Graphiquement l'absence d'interaction se traduisant graphiquement par des parallèles, s'il y a un effet d'interaction les deux droites sont sécantes.

Un diagramme d'interaction montre l'impact exercé par la variation des valeurs d'un facteur sur un autre facteur. Il est utilisé en conjonction avec une analyse de la variance.

L'interaction entre les facteurs étudiés est présentée sur les figures (II.11-II.13) :

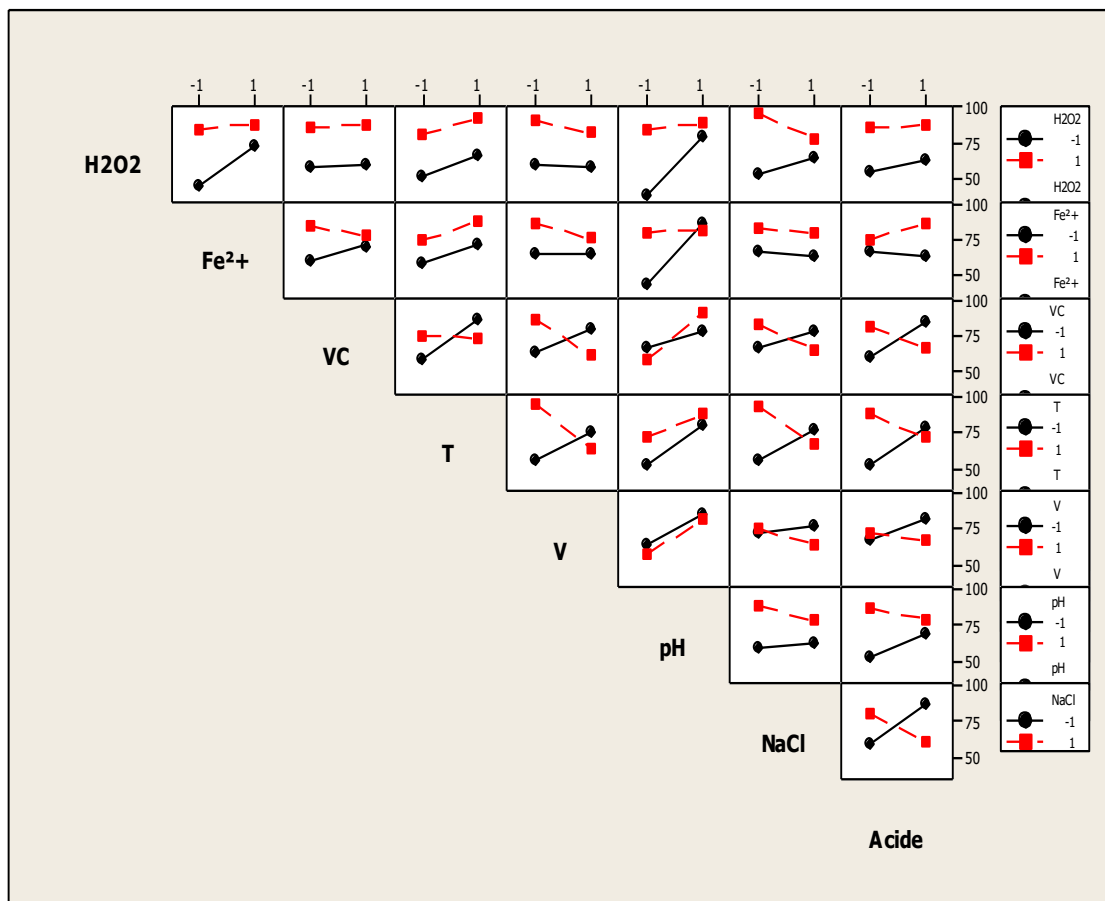


Figure II.11 : Diagramme des effets des interactions du premier ordre sur la réponse R_{vc} .

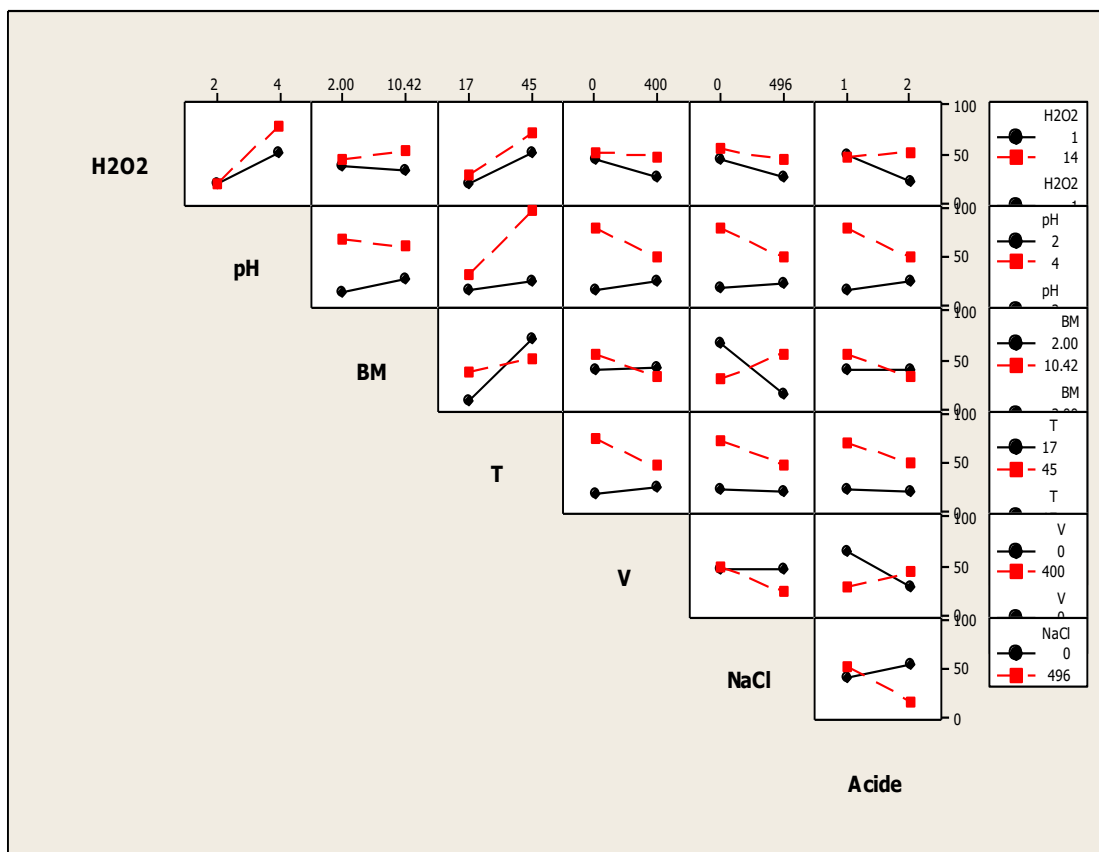


Figure II.12 : Diagramme des effets des interactions du premier ordre sur le RBM.

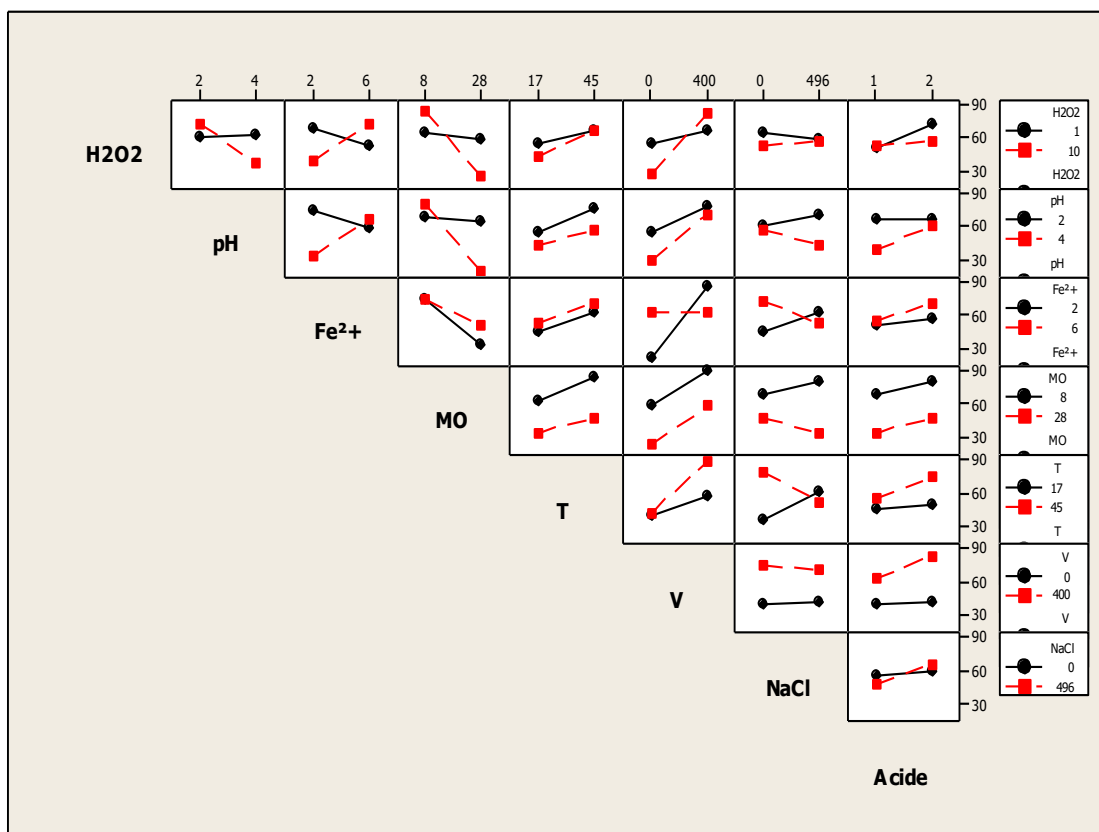


Figure II.13 : Diagramme des effets des interactions du premier ordre sur le RMO.

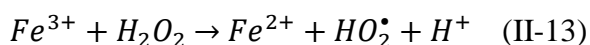
II.5.4. Interprétation des résultats

- Effet de la concentration initiale en H₂O₂

L'efficacité de dégradation des colorants (VC et BM) augmentent une fois que [H₂O₂]₀ augmente (fig.II.8, fig.II.10), car le peroxyde d'hydrogène est la source des radicaux hydroxyles, responsables de la dégradation de la matière organique, et augmente par conséquent la probabilité de rencontre des molécules du colorant avec les radicaux hydroxyles libres. Cependant, l'efficacité de dégradation du MO diminue lorsque [H₂O₂]₀ augmente (fig.II.9), nous avons observé des interactions avec tous les paramètres étudiés " ligne1" (fig.II.13). Ceci est dû au piégeage de ·OH par un excès de H₂O₂ qui conduisent à la génération des radicaux moins réactif comme ·OOH ; d'un potentiel d'oxydation très inférieur à celui de HO· comme indiqué les réactions ci-dessous [43]:



"De plus, l'excès de H₂O₂ réagit avec les ions ferriques pour former un radical hydroperoxyde" [44] comme dans cette réaction:



Les résultats étaient en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature [45-48].

- Effet du pH

La décoloration de MO pour un pH compris entre 2 et 4 a un effet négatif significatif (fig.II.9) donc le pH optimal est obtenu au niveau minium se confirme par l'étude de W. Luo [49] et N. Youssef [45] qui ont constaté que les valeurs optimales du pH de la dégradation du MO ont été atteintes à 2,5 et 2,7 ; ainsi que le pH a une interaction avec [H₂O₂]₀ et [Fe²⁺]₀ (fig.II.13). Par contre pour le VC et le BM, le pH a un effet positif très important (fig.II.8, II.10) et une interaction avec le [H₂O₂]₀ (fig.II.11, fig.II.12). Par conséquent, le pH = 4 favorise le rendement de décoloration de ces deux colorants.

- Effet de la concentration initiale en Fe²⁺

Le rendement de décoloration des trois colorants (VC, MO, BM) progresse avec l'augmentation de [Fe²⁺]₀ dans l'intervalle choisi (voir les figures II.8-II.10). Ces résultats sont en accord avec

ceux de S.Hashemian et al [50], H.Sun et al [51] qui ont également observé que le taux de dégradation augmente avec une augmentation de la concentration en ions ferreux. En effet, plus de radicaux hydroxyles HO^\bullet sont produits avec l'augmentation de $[Fe^{2+}]_0$ selon la réaction (II-14)[52] :



Donc, le Fe^{2+} joue un rôle très important en déclenchant les décompositions de H_2O_2 pour générer l' HO^\bullet dans le processus Fenton.

- Effet de la concentration initiale en colorant

Un autre paramètre important qui affectera le taux de dégradation est la concentration initiale du colorant organique. On remarque que les effets du $[BM]_0$ et du $[VC]_0$ ont un effet positif faible sur la décoloration (figures II.8 et II.10). En effet, ceci est peut être expliqué par: la fréquence des collisions entre les réactifs augmente lorsque la concentration des réactifs augmente. Ainsi, la fréquence des collisions efficaces qui provoquent une réaction sera également élevée. Ainsi, l'augmentation de la quantité de molécules de colorant par unité de volume augmente la probabilité de collision entre la matière organique et $\bullet OH$; conduisant à une diminution de l'efficacité de décoloration [53].

Cependant, l'effet est négatif pour le MO (fig. II.9). Cela est dû à la forte interaction avec la $[H_2O_2]_0$ (fig.II.13) qui a un effet négatif car il se trouve en excès dans la solution, ce qui conduit la génération des $\bullet OOH$ moins réactif que les $\bullet OH$ (réaction II-12 et II-13) ce qui influence négativement et fortement sur le rendement de décoloration.

- Effet de la température de la solution

La température a un effet positif très important sur l'efficacité de décoloration des trois colorants (figures II.8–II.10). Lorsque la température augmente, la vitesse de réaction augmente entre les ions ferreux et H_2O_2 , ce qui provoque la génération de radicaux hydroxyles [54]. En outre, à une température plus élevée pourrait fournir plus d'énergie aux molécules réactives pour surmonter l'énergie d'activation de la réaction [55]. Nous avons observé des interactions entre la température et les deux colorants $[BM]_0$ et $[VC]_0$, mais pour le MO une seule interaction avec $[H_2O_2]_0$, comme on peut le voir dans la fig.II.13. Cependant, la réalisation de la réaction à une température supérieure à $45^\circ C$ peut diminuer le rendement de décoloration. Normalement,

Il est généralement admis qu'à des températures plus élevées, cela pourrait avoir une influence sur la décomposition H_2O_2 en eau et en oxygène [56].

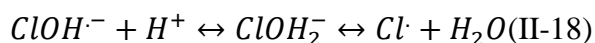
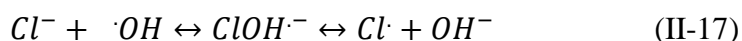
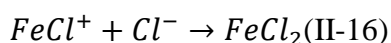
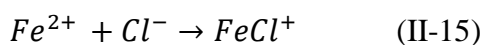
- Effet de la vitesse d'agitation(V)

Il est observé à partir des figures II.8 et II.10 que la vitesse d'agitation (V) a un effet négatif pour l'élimination de VC et BM, ces observations peuvent s'expliquer par l'interaction de (V) et l'effet de la concentration initiale en colorant et de la température (fig. II.11 et II.12), les deux facteurs ont négligé l'effet de la vitesse d'agitation.

Mais, lorsque la vitesse atteint 400 tr/min, on observe un effet positif sur la décoloration du MO qui peut s'expliquer par la forte interaction entre $[H_2O_2]_0$ et $[Fe^{2+}]_0$ (fig.II.13).Donc, le $[H_2O_2]_0$ a un effet négatif sur le rendement et la vitesse d'agitation a un effet positif pour favoriser le contact des réactifs et affecte également le transfert de masse entre les espèces chimiques.

- Effet du Concentration initiale en sel (NaCl)

La décoloration des trois colorants a mentionné que la $[NaCl]_0$ n'a aucun effet sur la dégradation de VC et MO (fig.II.8, fig.II.9). On peut donc expliquer que l'ajout d'une concentration plus élevée d'ions ferreux pourrait briser l'inhibition provenant des ions chlorure, ce qui signifie qu'il existe une forte interaction entre $[NaCl]_0$ et $[Fe^{2+}]_0$ (fig.II.13). D'autre part, le Bleu Méthylène, a un effet négatif lorsque le $[NaCl]_0$ augmente de 0 à 496ppm. Ceci est dû à la forte interaction avec $[Fe^{2+}]_0$ et $[BM]_0$: l'interaction du chlorure avec les ions Fe^{2+} peut produire des substances chimiques complexes selon des réactions (réaction II-15 et II-16) où les radicaux hydroxyles sont piégés (réaction II-17 et II-18) [57, 58] :



Une autre explication selon laquelle l'interaction entre $[NaCl]_0$ et $[BM]_0$ est due à l'augmentation au degré accru d'agrégation du colorant ionique dans l'eau, parfois appelé «effet ionique commun» qui peut limiter considérablement la solubilisation, l'ionisation des colorants et la capacité inférieure des molécules de colorant réagissant avec les radicaux hydroxyles [59].

L'agrégation et l'équilibre d'ionisation des molécules de colorant dans l'eau sont décrits sur la fig.II.14. Par conséquent, l'addition de chlorure de sodium peut réduire les forces de répulsion électrostatique entre les anions de colorant, ce qui entraînera une augmentation de la tendance à l'agrégation des espèces de colorant [60].

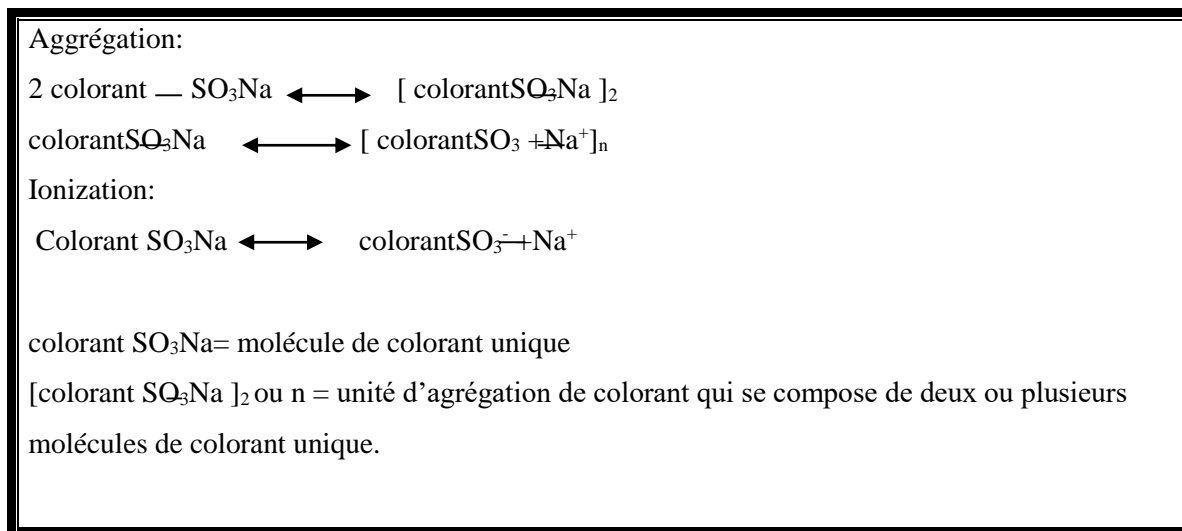


Figure II.14: Modèle schématique d'équilibre d'agrégation et d'ionisation de molécules de colorant dans l'eau[59].

- Effet de la nature de l'acide utilisé pour acidifier la solution

Le Cl⁻ et le SO₄²⁻ sont des anions qui coexistent couramment avec les colorants dans les eaux usées. Dans notre étude on a constaté que l'utilisation d'acides H₂SO₄ favorise l'efficacité de décoloration des solutions colorées par VC et MO (fig.II.8, fig.II.9). Par contre, la décoloration de la solution du BM est favorisée par l'acide chlorhydrique ; Cependant, il est conseillé d'utiliser l'acide sulfurique car il correspond au sel de fer utilisé, pour éviter la formation des composés complexes.

5. CONCLUSION

Les résultats des interactions des huit facteurs ont montré la relation entre ces paramètres. Mais, il y avait une différence dans le degré d'influence des effets étudiés car cela dépend de la structure des colorants organiques. Donc, chaque colorant a une structure propre (types d'hydroxyle substituant et leur position, la longueur de la chaîne principale, etc.), ainsi que le choix des limites des facteurs pouvant entraîner un risque de ne pas montrer l'effet des facteurs, si les niveaux sont trop proches ou trop éloignés les uns des autres.

L'analyse ANOVA de la variance a donné la signification ou la non-signification des facteurs; la valeur nulle pour les trois polluants indique la bonne régression du modèle. La régression linéaire a été comparée entre les valeurs de l'efficacité théorique données par le modèle mathématique et les valeurs du rendement expérimental. En effet, l'ajustement était presque parfait car la constante de corrélation était égale à 0,983 ; 0,966 et 0,841 pour le MO, BM et VC respectivement. Le modèle mathématique du rendement selon les différents paramètres a été développé.

Les concentrations initiale en de peroxyde d'hydrogène, en Fe^{2+} , le pH et la température sont les facteurs les plus importants pour favoriser l'efficacité de la réaction (la valeur p était très fortement significative pour ces trois colorants).

Cependant, le facteur clé de la réaction Fenton était le $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, car il avait un effet d'interaction avec tous les facteurs. La variation de cette concentration fait varier l'effet des autres facteurs et l'efficacité de la réaction: c'est à l'origine des radicaux hydroxyles. Cependant, une augmentation supplémentaire de la quantité de H_2O_2 peut réduire la dégradation du polluant, c'est le cas de l'oxydation du MO.

L'application du plan Plackett-Burman (PBD) s'est avérée être une méthode efficace et rapide pour identifier les facteurs les plus critiques qui influencent la dégradation des trois colorants, leur interaction et la qualité du procédé Fenton.

Références

- [1] J. Antony (2014). Understanding Key Interactions in Processes. Design of Experiments for Engineers and Scientists, 19–32. doi:10.1016/b978-0-08-099417-8.00003-1.
- [2] C. Fernández, M.S.Larrechi, M.P. Callao (2010), Journal of Hazardous Materials 180, issues 1-3, 474-480, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.054>.
- [3] M. Zarei, A. Niaei, D. Salari, A. Khataee (2010), Journal of Hazardous Materials, 173, issues 1-3, 544-551, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.120>.
- [4] T.M. Wilson (1907), *On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin*. Journal of Experimental medicine, 1;9(6):645-670, doi: 10.1084/jem.9.6.645.
- [5] J. Cenens, R. A. Schoonheydt (1988), *Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension*, Clays and Clay Minerals, 36, 214-224.
- [6] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan (2010), *Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma*, Chemical Engineering Journal, 162, 250–256, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.041>.
- [7] M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad (2010), *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review*, Journal of Hazardous Materials, 177, 70–80, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.
- [8] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman (2009), *Adsorptive removal of methylene blue by tea waste*, Journal of Hazardous Materials, 164, 53–60, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.131>.
- [9] F.Z. Saidi: *Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'oxydation Avancée*; Université de Tlemcen, Mémoire de Magister en Chimie, pp.10, 2013.
- [10] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Hélianthine>.
- [11] N. Bouanimba : *Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse*, Mémoire de Magister en Chimie, Université de Constantine, pp. 55, 2009.
- [12] H. Trabelsi, *Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse*, thèse de Doctorat, Monastir, pp.51, 2014.
- [13] N.H.Salah. *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe*, thèse de Doctorat, université de Constantine, 2012.

- [14] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar (2005), *Sonochemistry and its dosimetry*, Microchemical journal, 80, 159-164.
- [15] J. Ge, J. Qu (2004), *Applied Catalysis. B : Environmental*, 47, 133-140.
- [16] K.J. Horadam, *Hadamard Matrices and Their Applications*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 2007.
- [17] M. Claeys-Bruno, M. Dobrijevic and M. Sergent, *analyse de sensibilité : comparaison entre les plans d'expériences et la méthode monte carloin*, 41^{èmes} Journées de Statistique, Bordeaux, pp. 1-6, 2009.
- [18] W. Tinsson, *Plans D'expérience : Constructions et Analyses Statistiques*, Springer, Berlin, 2010.
- [19] R. L. Plackett et J P. Burman, (1943), *Biometrika*, 33-305
- [20] L. Levin, F. Forchiassin and A. Viale (2005), *Ligninolytic enzyme production and dye decolorization by *Trametes trogii*: application of the Plackett–Burman experimental design to evaluate nutritional requirements*, *Process Biochemistry*, 40, 1381–1387.
- [21] R.L. Plackett, J.P. Burman (1946), *Biometrika*, 33(4), 305–325.
<https://doi.org/10.2307/2332195>
- [22] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemo-metrics and Qualimetrics : Part A*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [23] Y.L. Loukas (1998), *A computer-based expert system designs and analyzes a $2^{(k-p)}$ fractional factorial design for the formulation optimization of novel multicomponent liposomes*, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 17, 133–140.
- [24] N.R.B. Razzak, D. Hossain (2016), *Characterization and Advanced Oxidation Treatment of Dyeing Effluent by Fenton's Reagent*, *Water Resources*, 43(3), 559-564.
- [25] I. Charron, A. Couvert, A. Laplanche et al. (2006), *Environmental Science and Technology*, 40(24), 7881-7885, doi.org/10.1021/es060414d.
- [26] I.-H. Yoon, G. Yoo, H.-J. Hong, J. Kim, M.G. Kim, W.-K. Choi, et al. (2016), *Kinetic study for phenol degradation by ZVI-assisted Fenton reaction and related iron corrosion investigated by X-ray absorption spectroscopy*, *Chemosphere*, 145, 409–415.
- [27] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang (2016), *A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 762-787, [doi:10.1016/j.jece.2015.12.016](https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016).

- [28] E.Elmolla, M. Chaudhuri (2009), *Optimization of Fenton process for treatment of Amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution*, Journal of Hazardous Materials, 170, 2-3, 666-672.
- [29] S.H. Lin, C.C. Lo (1997), *Fenton process for treatment of desizing wastewater*, Water Research, 31(8), 2050-2056.
- [30] M. Muruganandham, M. Swaminathan (2004), *Decolorization of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology*, dye and pigments, 63, 315-32.
- [31] R. Liu, H.M. Chiu, C.S. Shiau, R.Y.L. Yeh, Y.T. Hung (2007), *Degradation and sludge production of textile dyes by fenton and photo-fenton processes*, Dyes and pigments 73, 1-6.
- [32] A. Babuponnusami, K. Muthukumar (2013), *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 557-572.
- [33] M. Dökkanci, G. Gündüz, S. Yilmaz, R. V Prihod'ko (2010), *Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis*, Journal of Hazardous Materials, 181, 343-50.
- [34] J. Goupy., *Plans d'expériences*, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, doc PE 230, 2011.
- [35] F. Picaud, *IUT chimie 2^{ème} année, cours de plan d'expérience, méthodologie expérimentale : Les plan d'expériences*, 2000/2001.
- [36] J-J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta., *plans d'expériences, applications à l'entreprise*, association pour la statistique et ses utilisation, société statistique de France, éditions Technip, pp. 509, chapitre 2, Paris, 1997.
- [37] P. Dangelie, *Principes d'expérimentation*, Gembloux, Presses Agronomiques; 1993.
- [38] P. Dangelie, *Statistique théorique et appliquée, Tome 1 : Les bases théoriques*, Gembloux, Presses Agronomiques, 1992 .
- [39] NR. Draper and H. Smith, *Applied Regression Analysis*, 3rd ed., Wiley, New York, 1998.
- [40] R.H. Myer and D.C. Montgomery, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, Wiley, New York, 2002.
- [41] A.G. Lewis, D. Mathieu, R. Phan-Tan-Luu, *Pharmaceutical Experimental Design*, Edited by Informa Health Care, 1998.
- [42] A.M. Joglekar, A.T. May, *Product excellence through design of experiments*, Cereafoods World 32 (1987) 857-868.

- [43] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross (1988), *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in Aqueous Solution*, Journal of Physical and Chemical reference data, 17(2), 513-886.
- [44] V. Kavitha, K. Palanivelu (2005), *Destruction of cresols by Fenton oxidation process*, Water Research, 39, 3062-3072.
- [45] N.A. Youssef, S. A. Shaban, F. A. Ibrahim, A. S. Mahmoud (2016), *Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction*, Egyptian Journal of Petroleum, 25, 317-32, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.017>.
- [46] Y. Segura, F. Martínez, J.A. Melero, J.L.G. Fierro (2015), *Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites*, Chemical Engineering Journal, 269, 298–305. doi:10.1016/j.cej.2015.01.102.
- [47] A. Babuponnusami, K. Muthukumar (2014), *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(1), 557-572.
- [48] S. Tunç, T. Gürkan, O. Duman (2012), *On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process*, Chemical Engineering Journal, 181-182, 431-442.
- [49] W. Luo, M.E. Abbas, L. Zhu, K. Deng, H. Tang (2008), *Rapid quantitative determination of hydrogen peroxide by oxidation decolorization of methyl orange using a Fenton reaction system*, analytica chimica acta, 629, 1–5. doi:10.1016/j.aca.2008.09.009.
- [50] S. Hashemian, M. Tabatabaee and Margan Gafari (2013), *Fenton Oxidation of Methyl Violet in Aqueous Solution*, Journal of Chemistry, 6. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/509097>.
- [51] H.-Jian. Sun, Sheng-Peng Sun et al. (2007), *Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process*, Dyes and Pigments, 74, 647-652.
- [52] F. Haber, J. Weiss (1932), *On the catalysis of hydroperoxide* Naturwissenschaften 20, 948–950, <https://doi.org/10.1007/BF01504715>.
- [53] S. Hashemian (2013b), *Fenton-like oxidation of malachite green solutions: Kinetic and thermodynamic study*, Journal of Chemistry, 1-7, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/809318>.

- [54] D. R. de Souza, E. T. F. Mendonça, Duarte, G. et al. (2006), *Study of kinetic parameters related to the degradation of an industrial effluent using Fenton-like reactions*, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 179(3), 269–275.
- [55] H.-Y. Xu, M. Prasad, and Y. Liu (2009), *Schors : a novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration*, Journal of Hazardous Materials, 165, 1186–1192, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.108.
- [56] R. Guo, X. Xie, J. Chen (2015), *The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system*, Environmental Technology, 36, 844-851.
- [57] C. Sirtori, A. Zapata, I Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato (2009), *Solar photo-fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical waste-water*, Environmental Science Technology, 43, 1185-1191.
- [58] J. Bacardit, J. Stotzner, E. Chamarro, S. Esplugas (2007), *Effect of salinity on the photo-fenton process*, Industrial Engineering Chemistry Research, 46(23), 7615-7619, <https://doi.org/10.1021/ie070154o>.
- [59] Y. Dong, J. Chen, C. Li, H. Zhu (2007), *Decolorization of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe(III)-oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts*, Dyes and Pigments, 73, 261-268, doi:10.1016/j.dyepig.2005.12.007.
- [60] M.M. El-Fass, N.A. Badawy, A.A. El-Bayaa, N.S. Moursy (1995), *The influence of simple electrolyte on the behaviour of some acid dyes in aqueous media*, Bulletin of the Korean Chemical Society, 16, 458-461.

Chapitre III :

**Optimisation de la décoloration des colorants : Bleu Méthylène, Vert Cibacron et Méthyle Orange par le procédé fenton.
Application des surfaces de réponse**

III.1. INTRODUCTION

Après avoir effectué les différentes manipulations par le plan de Plackett-Burman qui nous a permis d'établir une relation linéaire entre les facteurs étudiés et sélectionné les facteurs les plus influents. Nous allons passer à des plans contenant un nombre de niveaux supérieur à deux par facteur. Nous allons appliquer le plan de **Box-Behnken** pour mettre en œuvre la méthodologie de surface de réponse. Le plan étudié, permettant de modéliser le système en forme quadratique prenant en considération trois facteurs : la concentration initiale en H_2O_2 , la concentration du Fe^{2+} et le pH initial de la solution. Dans de déterminer les meilleures conditions opératoires donnant une dégradation totale des colorants testés.

Le plan de Box-Behnken : permettant de modéliser le système en forme quadratique prenant en considération trois facteurs. Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (voir la figure I.11 du chapitre I). Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube, les points expérimentaux sont placés aux milieux des arêtes du cube comme l'indique la figure I.11. Cette disposition a pour conséquence de placer tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère. Donc la conception Box-Behnken (BBD) est une conception quadratique indépendante et rotative sans points factoriels ou fractionnaires incorporés où les combinaisons de variables se trouvent au milieu des bords de l'espace variable et au centre [1].

Un cube possède 12 arêtes, il y aura donc 12 essais et, suivant les conseils de Box et Behnken, on ajoute 3 points au centre du domaine d'étude. Les plans de Box-Behnken pour 3 facteurs contiennent donc 15 points expérimentaux. 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 [2, 3].

III.2. OPTIMISATION PAR LE PLAN DE BOX-BEHNKEN

III.2.1. Optimisation de la dégradation du Bleu Méthylène

Les expériences sont effectuées avec des concentrations initiales en BM de 10,42 ppm (0,032 mM), une température de 27 °C, une vitesse d'agitation égale à 240 tr/min et avec l'acide H_2SO_4 utilisé pour ajuster le pH du milieu. Les prélèvements sont effectués pendant un temps de 60 min en variant les trois paramètres considérés selon un plan Box-Behnken. La réponse choisie est le rendement de décoloration.

La matrice retenue par l'étude de la surface de réponse (RSM) est une matrice de Box-Behnken qui permet de modéliser la réponse (rendement de décoloration du BM) sous forme d'un modèle quadratique. Elle contient les trois facteurs étudiés (la concentration initiale en H_2O_2 , la concentration initiale en Fe^{2+} et le pH de solution) qui affectent le rendement et la vitesse de dégradation du polluant.

Tableau III.1 : Facteurs et domaines étudiés en valeurs codés et non codés.

	Facteurs					
	$[H_2O_2]_0$ (ppm)		pH		$[Fe^{2+}]_0$ (ppm)	
	non codés	codés	non codés	codés	non codés	Codés
Bas	3	-1	2	-1	0,3	-1
Moyen	8,5	0	3	0	1,15	0
Haut	14	+1	4	+1	2	+1

Tableau III.2 : Matrice d'expériences pour la dégradation du BM.

Ordre d'essai	$[H_2O_2]_0$ (ppm)		$[Fe^{2+}]_0$ (ppm)		pH		$RT_{exp}(\%)$	$RT_{th}(\%)$
	non codé	codé	non codé	codé	non codé	codé		
1	8,5	0	2,00	+1	4	+1	96,5	100,00
2	8,5	0	2,00	+1	2	-1	98,13	87,87
3	14,0	+1	2,00	+1	3	0	99,09	100,00
4	8,5	0	1,15	0	3	0	98,19	98,20
5	8,5	0	1,15	0	3	0	98,19	98,20
6	3,0	-1	0,3	-1	3	0	71,34	67,34
7	8,5	0	1,15	0	3	0	98,22	98,20
8	3,0	-1	2,00	+1	3	0	96,74	94,06
9	3,0	-1	1,15	0	2	-1	17,84	30,79
10	14,0	+1	1,15	0	4	+1	97,10	84,15
11	14,0	+1	1,15	0	2	-1	8,79	15,06
12	8,5	0	0,30	-1	4	+1	95,23	100,00
13	3,0	-1	1,15	0	4	+1	95,05	88,78
14	8,5	0	0,3	-1	2	-1	4,93	0,00
15	14,0	+1	0,3	-1	3	0	35,27	37,95

Les valeurs de chaque paramètre opératoire aux différents niveaux sont regroupées dans le tableau III.1 ci-dessous. Dans le tableau III.2, la réponse RT_{exp} est déterminée

expérimentalement selon ce plan d'expériences, RT_{th} est le rendement théorique calculé par le logiciel.

III.2.1.1. Résultats statistiques

a- Analyse de la Variance

L'analyse de variance n'étudie pas les différences de variances entre les facteurs mais les différences de moyenne. Cette méthode doit son nom au fait qu'elle utilise des mesures de variance afin de juger du caractère significatif ou non, c'est-à-dire de la significativité des différences de moyenne mesurées entre les facteurs.

Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) [4, 5] donnés par le logiciel MINITAB-16 sont affichés dans les tableaux (III.3, III.4).

Tableau III.3 : Coefficients de régression pour le rendement du BM (unités codées et non codées).

Termes	Coef.codés	Coef.non codés	F	P
Constant	98,200	-337,985		0,000
[H ₂ O ₂] ₀	-5,090	6,88533	1,25	0,315
[Fe ²⁺] ₀	22,961	96,3745	25,38	0,004
pH	31,774	194,832	48,60	0,001
[H ₂ O ₂] ₀ *[H ₂ O ₂] ₀	-20,796	-0,687479	9,61	0,027
[Fe ²⁺] ₀ *[Fe ²⁺] ₀	-1,794	-2,48270	0,07	0,800
pH*pH	-22,709	-22,7087	11,46	0,020
[H ₂ O ₂] ₀ *[Fe ²⁺] ₀	9,605	2,05455	2,22	0,196
[H ₂ O ₂] ₀ *pH	2,775	0,504545	0,19	0,685
[Fe ²⁺] ₀ *pH	-22,982	-27,0382	12,71	0,016

R-carré= 95,65%, R-carré (adj)= 87,82%.

Tableau III.4 : Analyse de variance pour le rendement du BM.

Source	F	P
Régression	12,22	0,007
Linéaire	25,08	0,002
Carré	6,54	0,035
Interaction	5,04	0,057

b- Interprétation des résultats

Les effets des différents termes sur la réponse ont été analysés à l'aide de la variance (ANOVA). Cet analyseur avait inclus le test de Fisher (F) sa probabilité (P) associée. Il consiste à identifier les facteurs significatifs et leurs coefficients correspondants, afin de gérer les niveaux de facteurs, un grand F(>1) et une faible valeur de p(<0,05) indiquent un bon ajustement du modèle aux données expérimentales. R^2 est expliqué comme le degré d'adéquation du modèle avec les données expérimentales, c'est la corrélation entre la réponse observée et prédite, il se situe entre 0 et 1. Une valeur plus élevée de R^2 est importante.

Effet des facteurs

Les analyses statistiques pour l'oxydation du Bleu Méthylène montrent que le modèle obtenu était très significatif, une bonne régression $p = 0,007$ (tableau III.4).

Le signe **positif** de chacun des facteurs selon les valeurs de coefficients codés à savoir : la concentration initiale en Fe^{2+} , le pH, l'interaction $[H_2O_2]_0-[Fe^{2+}]_0$ et $[H_2O_2]_0-pH$, indique que la valeur maximale de ces facteurs entraîne une réponse plus élevée qu'avec la valeur minimale.

Le signe négatif des coefficients codés pour les autres termes indique que les valeurs minimales de ces facteurs traduisent une réponse plus élevée qu'avec la valeur maximale.

Effets linéaires

La valeur de $p = 0,002$ pour l'ensemble des termes linéaires, indique une signification de ces termes, De ce fait, le modèle varie selon les termes linéaires. Le modèle contient deux effets linéaires très importants l'effet du pH et l'effet de la $[Fe^{2+}]_0$ avec les valeurs de p de 0,001 et 0,004 respectivement, sont inférieures à 0,05.

Effets au carré

L'ensemble des termes aux carrés indique la valeur significative de $p = 0,035$. Le modèle contient deux effets aux carrés significatifs : $[H_2O_2]_0$ au carré et le pH au carré avec les valeurs de $p = 0,027$ et $p = 0,02$ respectivement. Donc, il existe deux effets quadratiques significatifs c'est-à-dire que la relation entre la concentration initiale en H_2O_2 au carré et le pH au carré, donc le rendement suivent une ligne courbée plutôt qu'une ligne droite. Les termes aux carrés sont utilisés pour évaluer s'il existe ou non une courbure (quadratique) dans la surface de réponse.

Effets d'interactions

Il existe un effet d'interaction significatif pour $[Fe^{2+}]_0 \times pH$, c'est-à-dire que le rendement varie selon la variation d'interaction du pH de la solution et la concentration initiale en Fe^{2+} .

Interprétation de R^2 et R^2_{adj}

R^2 et R^2_{adj} représentent la proportion de la variation de la réponse ($R^2 = 95,65\%$ et $R^2_{adj} = 87,82\%$) qui est expliquée par le modèle. Les valeurs de R^2 et R^2_{adj} sont respectivement

supérieures à 0,85 ce qui montre que le pouvoir global d'ajustement est très bon pour le modèle. Les analyses statistiques montrent qu'il y avait une corrélation satisfaisante entre les valeurs réelles et les valeurs ajustées.

c- Détermination du modèle mathématique

Le modèle mathématique obtenu donne des réponses linéaires (la concentration initiale en H_2O_2 , la concentration initiale en Fe^{2+} et le pH de la solution), des effets quadratiques ($[H_2O_2]_0 \times [H_2O_2]_0$, $[Fe^{2+}]_0 \times [Fe^{2+}]_0$, $pH \times pH$) et des interactions du premier ordre ($[H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0$, $[H_2O_2]_0 \times pH$ et $[Fe^{2+}]_0 \times pH$).

Modèle mathématique pour les unités codées

$$RT(BM)\% = 98,200 - 5,090 \times [H_2O_2]_0 + 22,961 \times [Fe^{2+}]_0 + 31,774 \times pH - 20,796 \times ([H_2O_2]_0)^2 - 1,794 \times ([Fe^{2+}]_0)^2 - 22,709 \times (pH)^2 + 9,605 \times ([H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0) + 2,775 \times ([H_2O_2]_0 \times pH) - 22,982 \times ([Fe^{2+}]_0 \times pH) \quad (\text{éq-III.1})$$

Modèle mathématique pour les unités non codées

$$RT(BM)\% = -337,985 + 6,8853 \times [H_2O_2]_0 + 96,3745 \times [Fe^{2+}]_0 + 194,832 \times pH - 0,687 \times ([H_2O_2]_0)^2 - 2,482 \times ([Fe^{2+}]_0)^2 - 22,70 \times (pH)^2 + 2,05 \times ([H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0) + 0,5 \times ([H_2O_2]_0 \times pH) - 27,0382 \times ([Fe^{2+}]_0 \times pH) \quad (\text{éq-III.2})$$

III.2.1.2. Histogramme des valeurs résiduelles

On constate d'après la Figure III.1 que l'histogramme des valeurs résiduelles de la réponse (Rendement de la décoloration du Bleu Méthylène) ne comporte pas des barres et cela indique qu'il n'existe pas des valeurs aberrantes (une valeur inhabituellement élevée ou basse).

Les valeurs résiduelles sont distribuées quasi normalement car l'histogramme suit une courbe en cloche et les valeurs de l'histogramme sont fortement symétriques.

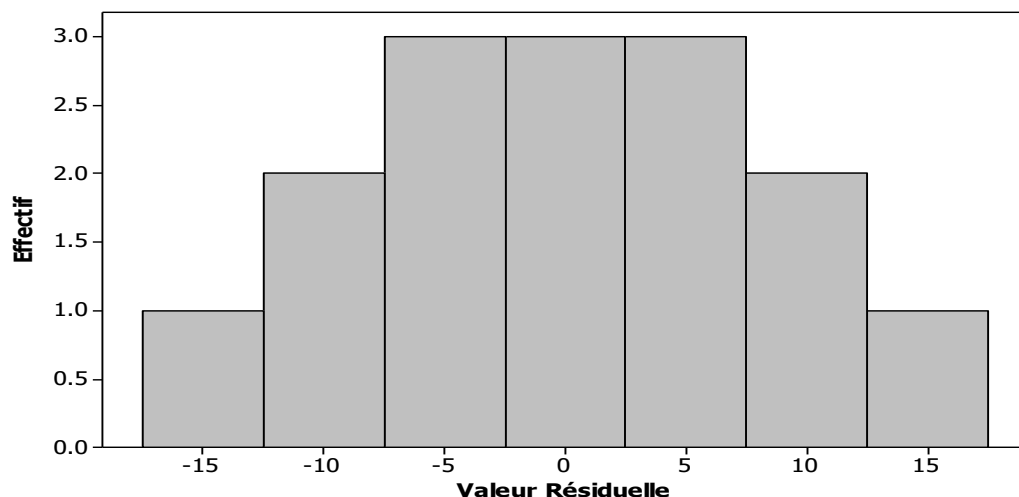


Figure III.1 : Histogramme des valeurs résiduelles pour le RT(BM).

III.2.1.3. Diagrammes des effets principaux

Afin de comparer l'impact de chacun des facteurs sur le rendement de décoloration du BM, nous avons tracé l'effet de trois facteurs sous forme de graphes des effets principaux :

-Le premier facteur est le peroxyde d'hydrogène qui joue le rôle d'un agent oxydant dans le procédé d'oxydation Fenton. La sélection d'une concentration optimale en peroxyde d'hydrogène pour la dégradation du polluant par l'oxydation Fenton est importante d'un point de vue pratique en raison du coût du peroxyde d'hydrogène.

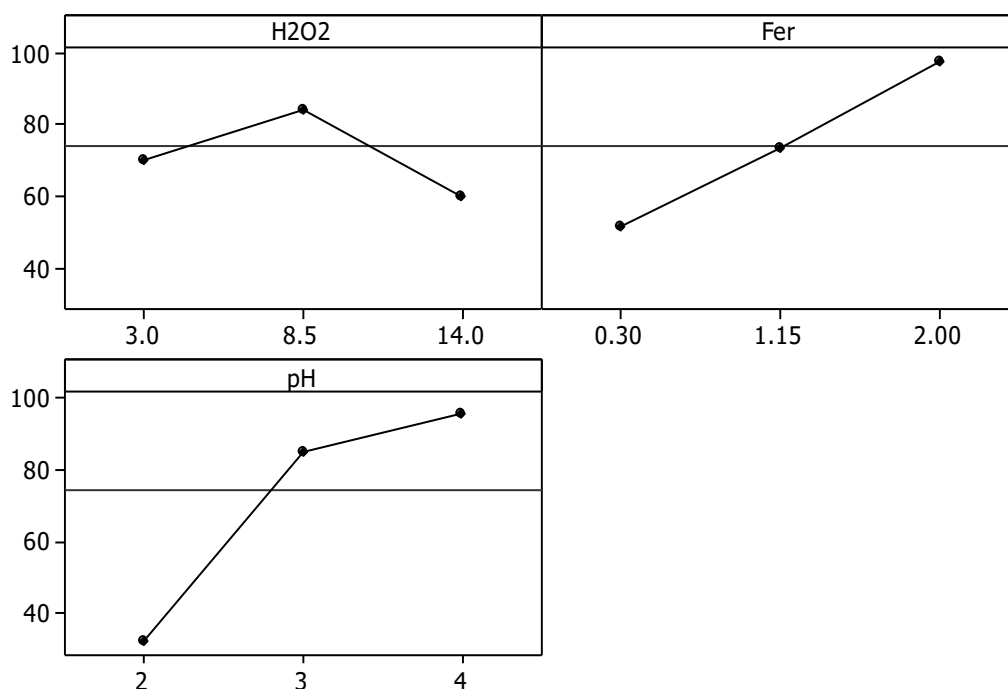
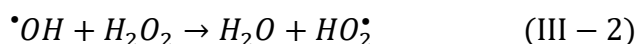


Figure III.2 : Diagrammes des effets principaux pour la décoloration du Bleu Méthylène.

D'après la figure III.2, on constate que le taux de décoloration du BM augmente avec une augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 jusqu'à une valeur optimale égale à 8,5 ppm, après elle diminue, en raison du piégeage de $\bullet OH$ par un excès de H_2O_2 .

En effet, à forte concentration en H_2O_2 , les radicaux hydroxyles réagissent préférentiellement avec H_2O_2 qu'avec des composés organiques, générant des espèces moins réactives comme $O_2\bullet$ et $\bullet OOH$ (réaction III-1 et III-2)[6], ce qui diminue le rendement de la décoloration du BM.



- Le deuxième facteur est la concentration initiale en Fe^{2+} : On constate que la décoloration du BM augmente avec une augmentation de $[Fe^{2+}]_0$ alors que l'efficacité de décoloration la plus élevée a été enregistrée à $[Fe^{2+}]_0 = 2\text{ppm}$ après 60 min de temps de réaction.

En général, l'augmentation de la concentration de $[Fe^{2+}]_0$ favorise la décomposition de H_2O_2 , conduisant à une plus grande génération d' $HO\bullet$.

-Pour le troisième facteur le pH : L'efficacité de décoloration maximale du BM est obtenue à pH égal à 4, le pH optimal donnant une meilleure décoloration est situé dans un intervalle de pH compris entre 3 et 4. Dans cet intervalle de pH la formation des ions $Fe(OH)^+$ est très favorisée qui a une activité beaucoup plus élevée que Fe^{2+} dans l'oxydation de Fenton. De même que la production des radicaux $\bullet OH$ est maximale dans cette gamme de pH. A un pH plus bas (<3) l'efficacité de l'élimination du BM est faible car la formation de $[Fe(II)(H_2O)]^{2+}$ se produit, qui réagit plus lentement avec le peroxyde d'hydrogène et, par conséquent, produit des radicaux hydroxyles moins réactifs, réduisant ainsi l'efficacité de la dégradation.[7,8].

Le comportement des ions ferriques dépend du pH (voir tableau III.5).

Tableau III.5 : Ions ferriques hydratés en fonction du pH [9].

Ions ferriques	$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$	$Fe(OH)_2(H_2O)_4^+$	$Fe(OH)_3$
pH	1-2	2-3	3-4	4-10

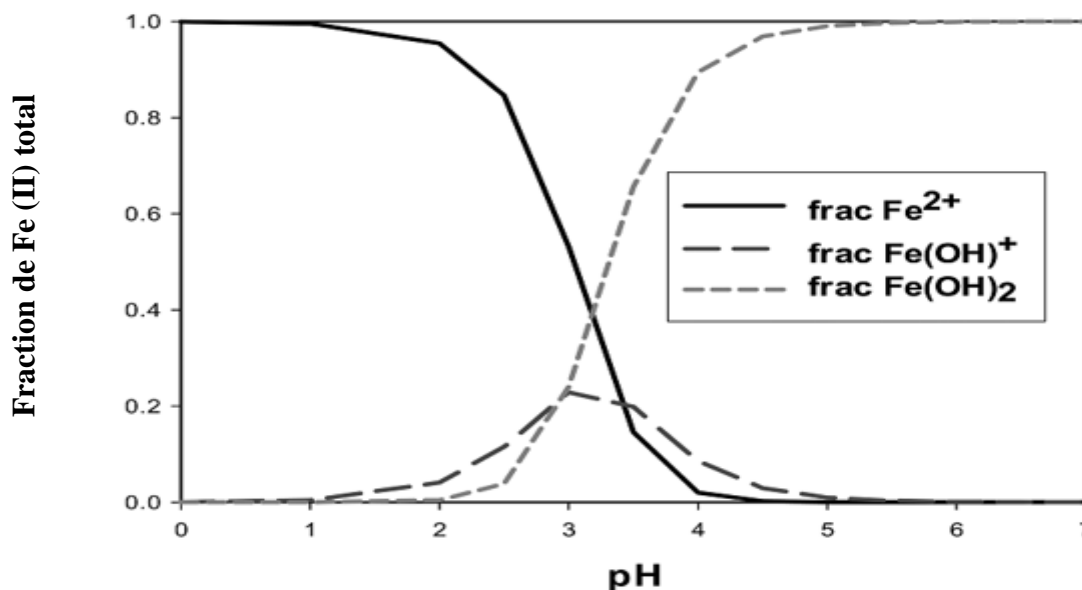
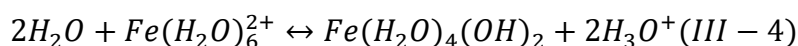
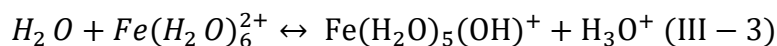


Figure III.3 : Distribution des espèces Fe(II) en fonction de la variation du pH pour une force ionique de 1 M, T= 25 °C [10].

La figure III.3 présente la distribution des espèces Fe(II) en fonction de la variation du pH. En solution acide sans ligands complexants, Fe(II) existe principalement sous forme d'ion hexaquo, $Fe(H_2O)_6^{2+}$. Cette espèce s'hydrolyse selon les équations suivantes :



Les ligands d'eau sont supprimés des formules, et $Fe(H_2O)_6^{2+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^+$ et $Fe(H_2O)_4(OH)_2$ sont abrégés en Fe^{2+} , $FeOH^+$ et $Fe(OH)_2$, respectivement. On peut voir que la majorité des ions ferreux seront Fe^{2+} en dessous de pH =3 (figure III.3). Alors que les sels ferreux sont assez solubles dans l'eau même à pH neutre, l'ion ferreux aura tendance à copécipiter avec les oxyhydroxydes de Fe(III) si les deux ions sont présents ensemble et que le pH est porté au-dessus de 3.

III.2.1.4. Surfaces de réponse et de contour pour la décoloration du Bleu Méthylène

Les surfaces de réponse nous aident à régler les paramètres pour atteindre un optimum qui appartient aux niveaux des facteurs présentés. Le but est de trouver l'évolution du critère sur laquelle un univers de discours des variables borné et de chercher l'optimum de la surface estimée. Le logiciel utilisé dans notre étude statistique est le MINITAB Software [11]. Nous pouvons générer deux types de graphiques de surface de réponse : le graphique de contour et le diagramme de surface. Ces graphiques montrent les relations entre une variable de réponse et

deux facteurs à partir d'un modèle d'équation, les facteurs supplémentaires éventuels étant maintenus constants. Ils permettent aussi d'obtenir les valeurs de réponse et les conditions d'utilisation souhaitables.

Un graphique de contour affiche une vue en deux dimensions dans laquelle les points ayant la même valeur de réponse sont reliés pour produire des lignes de contour.

Le diagramme de surface est une grille graphique en trois dimensions, représente la relation fonctionnelle entre la réponse et les facteurs expérimentaux, les variables étant représentées sur les axes des X et des Y, et la variable de réponse (Z).

Surfaces de réponse et contours pour pH- Fe^{2+} à $[H_2O_2]_0$ moyen pour le Bleu Méthylène

On fixant la concentration initiale en H_2O_2 à 8,5 ppm, on constate que le rendement le plus grand est obtenu dans la zone bleue du contour correspondant à une valeur maximale de la concentration initiale en Fe^{2+} et un pH entre 3,4 et 4 (figures III.4 et III.5).

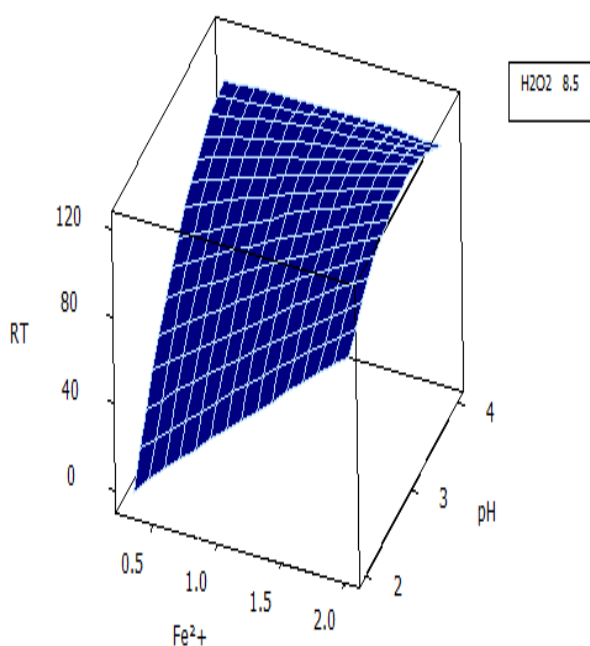


Fig.III.4 : Surface de réponse du RT en fonction de pH- Fe^{2+} à $[H_2O_2]_0 = 8,5$ ppm.

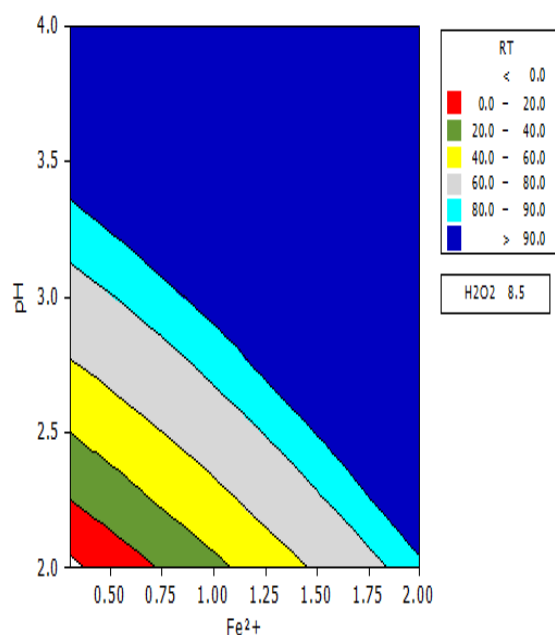


Fig.III.5 : Surface de contour du RT en fonction de pH- Fe^{2+} à $[H_2O_2]_0 = 8,5$ ppm.

Surfaces de réponse et contours pour Fe^{2+} - H_2O_2 à pH Haut

On distingue aussi que le rendement est plus grand si on fixe le pH à 4 (>95%). Il est situé dans la zone vert (voir la surface de contour-Fig.III.7) pour une faible concentration initiale en $Fe^{2+} = 0,5ppm$ et un intervalle de 4-11ppm pour la concentration initiale en H_2O_2 (voirle sommet de la surface de réponse-Fig.III.6).

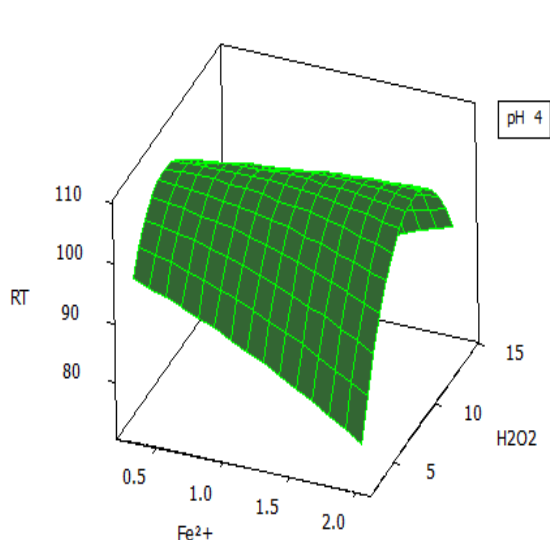


Fig.III.6 : Surface de réponse du RT en fonction de Fe^{2+} - H_2O_2 à pH = 4.

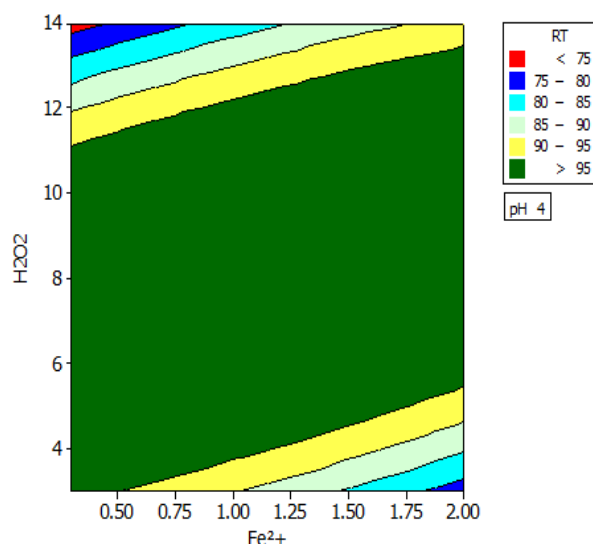


Fig.III.7 : Surface de contour du RT en fonction de Fe^{2+} - H_2O_2 à pH = 4.

Surfaces de réponse et contours pour H_2O_2 - pH à $[Fe^{2+}]_0$ Haut

En fixant la concentration initiale de Fe^{2+} à 2 ppm, le meilleur rendement est atteint dans la zone rouge (voir Fig.III.9).

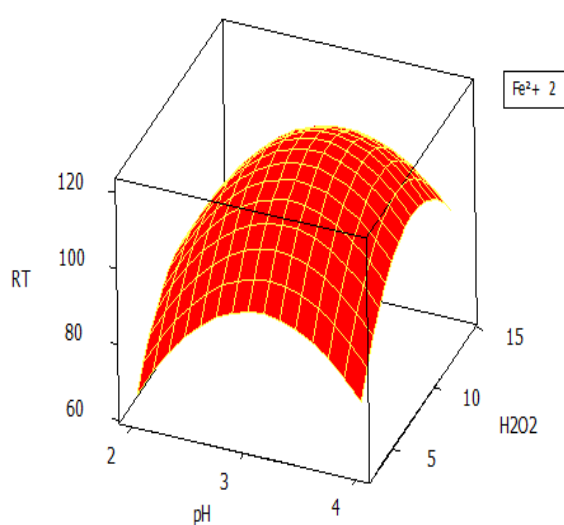


Fig.III.8 : Surface de réponse du RT en fonction de H_2O_2 -pH à $Fe^{2+} = 2ppm$.

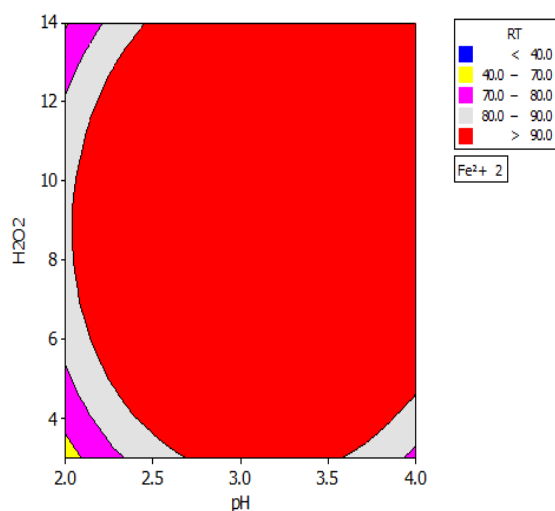


Fig.III.9 : Surface de contour du RT en fonction de H_2O_2 -pH à $[Fe^{2+}]_0 = 2ppm$.

Les surfaces de réponses représentées par les figures III.4, III.6 et III.8 ont une forme convexe.

III.2.1.5. Exclusion des termes

On exclut tous termes non significatifs un par un jusqu'à l'obtention d'un modèle le plus simple possible. Le résultat de cette exclusion pour la décoloration du Bleu Méthylène est représenté par les équations éq-III.3 et éq-III.4.

Pour les unités codées

$$RT(VC)\% = 97,096 - 5,090 \times [H_2O_2]_0 + 22,961 \times Fe^{2+} + 31,774 \times pH - 20,658 \times ([H_2O_2]_0)^2 - 22,571 \times (pH^2) - 22,982 \times ([Fe^{2+}]_0 \times pH) \quad (\text{éq-III.3})$$

Pour les unités non codées

$$RT(VC)\% = -367,184 + 10,6842 \times [H_2O_2]_0 + 108,128 \times [Fe^{2+}]_0 + 198,292 \times pH - 0,6829 \times ([H_2O_2]_0)^2 - 22,570 \times (pH^2) - 27,0382 \times ([Fe^{2+}]_0 \times pH) \quad (\text{éq-III.4})$$

III.2.1.6. Optimisation

L'optimisation des paramètres de processus est une considération importante dans l'oxydation par le procédé Fenton. L'optimisation des processus n'est pas seulement importante d'un point de vue économique, mais est également nécessaire pour éviter les effets de balayage du réactif de Fenton.

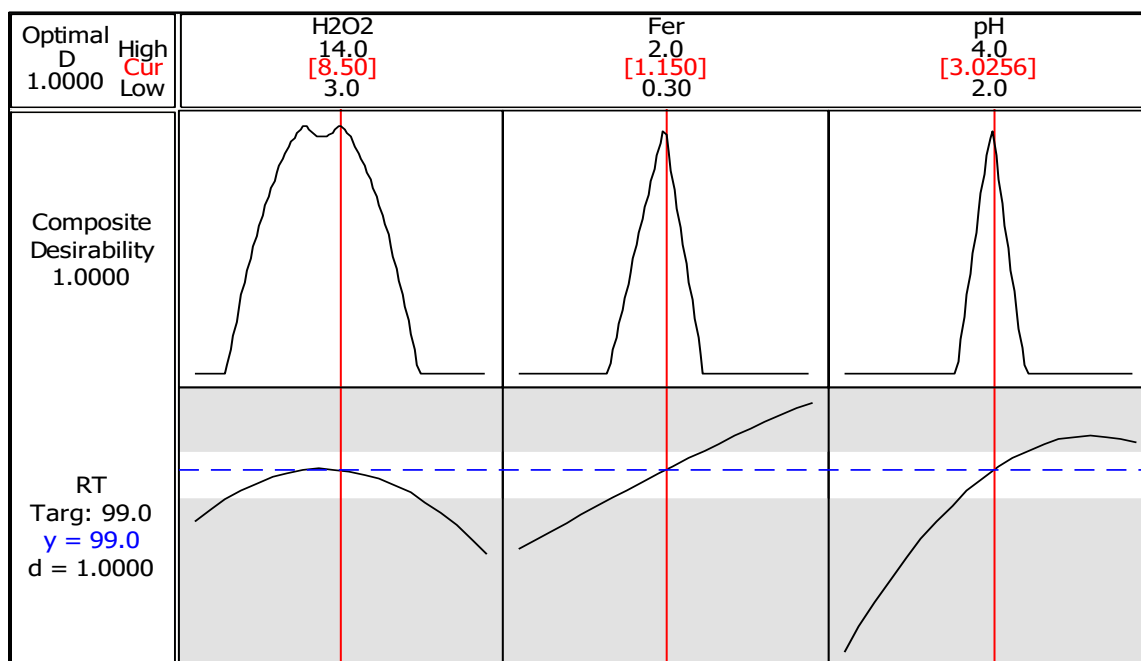
L'optimisation doit permettre d'affirmer, avec un risque d'erreur raisonnable, qu'il n'existe pas d'autres conditions conduisant à une meilleure valeur de la réponse (le rendement de décoloration du Bleu Méthylène) dans le domaine d'étude.

Pour bien viser la région du domaine expérimental où la réponse est la meilleure, une optimisation sous contraintes est appliquée. Pour cela, on choisit différents points de départ dans la zone de la fenêtre de dialogue (*response optimizer*) et une contrainte sur la réponse ciblée (le rendement a été considéré comme une cible).

Les résultats de l'optimisation indiquent les valeurs optimales pour chaque facteur, ainsi que la valeur optimale du rendement de décoloration du BM. (Voir le tableau III.6 et Fig.III.10).

Tableau III.6: Critères et optimisations du rendement de BM.

Paramètre	Objectif	inférieur	Cible	Supérieur	Désirabilité	Réponse Rt
Rt	Cible	90	99	105	1,0	99,0

**Figure III.10 :** Optimisation du rendement de la décoloration du Bleu Méthylène.

Les valeurs optimales pour les paramètres de processus suggérés par le modèle étaient de **8,50 ppm** pour la concentration initiale en H_2O_2 , **3,0256 ppm** pour la concentration initiale en Fe^{2+} et **3,02** pour le **pH** de la solution. La désirabilité est très élevée (**1,0**), donc on a une réponse meilleure. En utilisant ces conditions, l'optimisation de la décoloration expérimentale du Bleu Méthylène était de **98,92%** par rapport à **99,00%** prédit par le modèle.

Ces résultats montrent que le modèle proposé peut être utilisé pour prédire la performance du processus Fenton pour la décoloration du Bleu Méthylène.

III.2.2. Optimisation de la décoloration du Vert Cibacron (VC)

Les expériences sont effectuées avec des concentrations initiales en VC de 30 ppm, une température de 27 °C, une vitesse d'agitation égale à 240 tr/min, et avec l'utilisation de H_2SO_4 pour ajuster le pH du milieu.

Les prélèvements sont effectués pendant un temps de 60 min en variant les trois paramètres considérés selon un plan Box-Behnken. La réponse choisie est le rendement de décoloration.

Tableau III.7 : Facteurs et domaines étudiés pour de VC.

Facteurs			
	[H ₂ O ₂] ₀ ppm	pH	[Fe ²⁺] ₀ ppm
Bas	10	2	1
Moyen	20	3	2
Haut	30	4	3

Tableau III.8 : Matrice d'expérience en unité codée et non codée pour la décoloration du VC.

Ord.	[H ₂ O ₂] ₀ (ppm)		[Fe ²⁺] ₀ (ppm)		pH		RT _{exp}	RT _{th}
	non codé	Codé	non codé	codé	non codé	codé		
1	20	0	1,00	-1	2	-1	76,86	75,46
2	20	0	1,00	-1	4	+1	76,44	79,32
3	10	-1	2,00	0	4	+1	85,11	81,21
4	30	0	2,00	0	3	0	94,98	94,88
5	10	-1	1,00	-1	3	0	34,56	74,64
6	30	0	3,00	+1	4	+1	89,80	91,20
7	30	0	2,00	0	3	0	94,52	94,88
8	10	-1	2,00	0	2	-1	72,49	72,87
9	30	+1	2,00	0	2	-1	75,88	79,78
10	30	+1	1,00	-1	3	0	96,92	94,42
11	20	0	2,00	0	3	0	95,14	94,88
12	30	+1	2,00	0	4	+1	89,80	89,42
13	10	-1	3,00	+1	3	0	91,10	93,60
14	30	+1	3,00	+1	3	0	89,96	88,94
15	20	0	3,00	+1	2	-1	79,93	77,06

Les valeurs de chaque paramètre opératoire aux différents niveaux sont regroupées dans le tableau III.7. Les résultats obtenus vont subir un traitement statistique nécessaire pour pouvoir étudier les effets de chacun des paramètres sur le rendement de décoloration du Vert Cibacron,

de modéliser la réponse sous forme de polynômes de second degré et enfin de déterminer les conditions optimales pour un meilleur rendement. La matrice est représentée sur le tableau III.8.

III.2.2.1. Résultats statistiques

a- Analyse de la Variance

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) sont affichés dans les tableaux (III.9, III.10) correspondant à l'utilisation des données codées.

Tableau III.9 : Analyse de la variance pour le rendement du VC.

Termes	Coef. codés	Coef. non codés	F	P
Constant	94,8800	-63,3000		0,000
[H₂O₂]₀	3,7800	2,88600	8,68	0,032
[Fe²⁺]₀	3,3687	21,9563	6,89	0,047
pH	4,4987	62,3112	12,29	0,017
[H₂O₂]₀*[H₂O₂]₀	-3,4588	-0,03458	3,35	0,127
[Fe²⁺]₀*[Fe²⁺]₀	-3,5213	-3,52125	3,48	0,121
pH*pH	-10,6012	-10,6012	31,50	0,002
[H₂O₂]₀*[Fe²⁺]₀	-6,1100	-0,61100	11,34	0,020
[H₂O₂]₀*pH	0,3250	0,03250	0,03	0,865
[Fe²⁺]₀*pH	2,5725	2,57250	2,01	0,216

R-carré= 93,87% , R-carré (adj)= 82,82%

Tableau III.10 : Régression des facteurs linéaires, carrés et leurs interactions pour le VC.

Source	F	P
Régression	8,50	0,015
Linéaire	9,29	0,017
Carré	11,76	0,011
Interaction	4,46	0,071

b-Interprétation des résultats

Effet de régression

D'après le tableau III.10, on constate une bonne régression du modèle ($p=0,015$), les termes linéaires et les termes carrés sont significatifs avec une valeur de $p = 0,017$ et $p=0,011$

respectivement. On observe aussi qu'il n'y a pas d'interactions significatives en termes générale (avec $p=0,071 > 0,05$).

Effets linéaires

La valeur de p de 0,032, 0,047 et 0,017 sont significatifs pour la $[H_2O_2]_0$, la $[Fe^{2+}]_0$ et le pH respectivement (tableau III.9), donc le modèle contient trois effets linéaires significatifs.

Effets au carré

Les termes au carrés ont été identifiés comme significatifs dans le tableau III.10 d'analyse de la variance ($p = 0,011$). L'étude de chacun des termes individuellement montre qu'il y a un seul effet quadratique très significatif, c'est le pH au carré ($p=0,002$) (voir tableau III.9).

Effets d'interactions

Il existe un effet d'interaction significatif pour $[H_2O_2]_0 * [Fe^{2+}]_0$ où $p=0,020$, c'est-à-dire que le rendement varie selon la variation de l'interaction de $[H_2O_2]_0$ avec $[Fe^{2+}]_0$.

Effet des facteurs

Le signe **positif** de chacun des facteurs en unité codée selon la valeur de coefficients codés on trouve : la $[H_2O_2]_0$ et la $[Fe^{2+}]_0$, le pH, l'interaction $[H_2O_2]_0 * pH$ et $[Fe^{2+}]_0 * pH$. Cela indique que la valeur maximale de ces facteurs entraîne une réponse plus élevée qu'avec la valeur minimale (tableau III.9). Par contre, les autres facteurs qui possèdent des signes **négatifs** indiquent que les valeurs minimales de ces facteurs traduisent une réponse plus élevée qu'avec la valeur maximale.

R^2 et R^2_{adj}

La valeur du coefficient de détermination $R^2=93,87\%$ est bonne, ainsi $R^2_{ajus} = 82,82\%$, ce qui montre que le modèle est bien ajusté. Donc, on a une bonne corrélation entre les valeurs réelles et les valeurs ajustées.

b- Détermination du modèle mathématique

Le modèle mathématique est représenté par l'expression (III.5) pour les variables codées et l'expression (III.6) pour les variables non codées.

Modèle mathématique pour les unités codées

$$RT(VC)\% = 94,8800 + 3,7800 \times [H_2O_2]_0 + 3,3687 \times [Fe^{2+}]_0 + 4,4987 \times pH - 3,4588 \times [H_2O_2]_0^2 - 3,5213 \times [Fe^{2+}]_0^2 - 10,6012 \times pH^2 - 6,1100 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0 - 0,3250 \times [H_2O_2]_0 \times pH + 2,5725 \times [Fe^{2+}]_0 \times pH \quad (\text{éq-III.5})$$

Modèle mathématique pour les unités non codées

$$RT(VC)\% = - 63,3000 + 2,88600 \times [H_2O_2]_0 + 21,9563 \times [Fe^{2+}]_0 + 62,3112 \times pH - 0,03458 \times [H_2O_2]_0^2 - 3,52125 \times [Fe^{2+}]_0^2 - 10,6012 \times pH^2 - 0,611000 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0 + 0,03250 \times [H_2O_2]_0 \times pH + 2,57250 \times [Fe^{2+}]_0 \times pH \quad (\text{éq-III.6})$$

III.2.2.2. Histogramme des valeurs résiduelles

La figure III.11 montre que l'histogramme suit une courbe en cloche. Donc, on peut dire que les valeurs résiduelles sont distribuées quasi normalement. Les résultats expérimentaux sont reproductible est représente bien le phénomène d'oxydation du Vert Cibacron par le procédé Fenton.

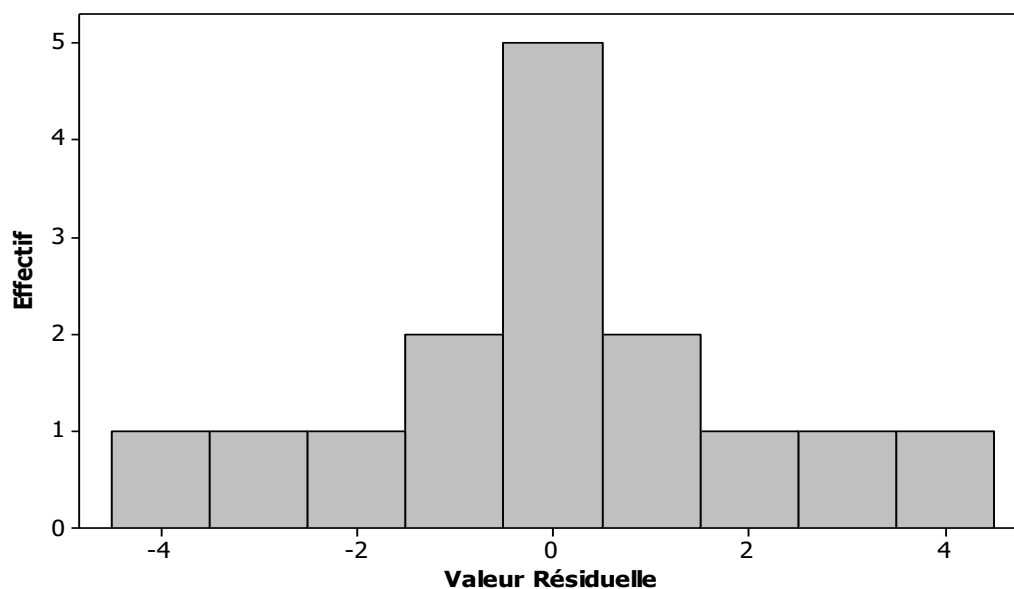


Figure III.11 : Histogramme des valeurs résiduelles pour le VC.

III.2.2.3. Diagramme des effets principaux

La figure III.12 illustre l'effet de la concentration initiale en H_2O_2 , Fe^{+2} et le pH sur la décoloration du VC pendant le traitement par le procédé Fenton.

Comme on peut le voir, l'effet de l'augmentation de $[H_2O_2]_0$ de 10ppm à 30ppm était positif pour la décoloration du Vert Cibacron, les réactions III-5 et III-6 explique ce phénomène et déclare que l'augmentation de $[H_2O_2]_0$ améliore le rendement de décoloration du VC grâce à l'augmentation de la quantité de formation des radicaux hydroxyles.

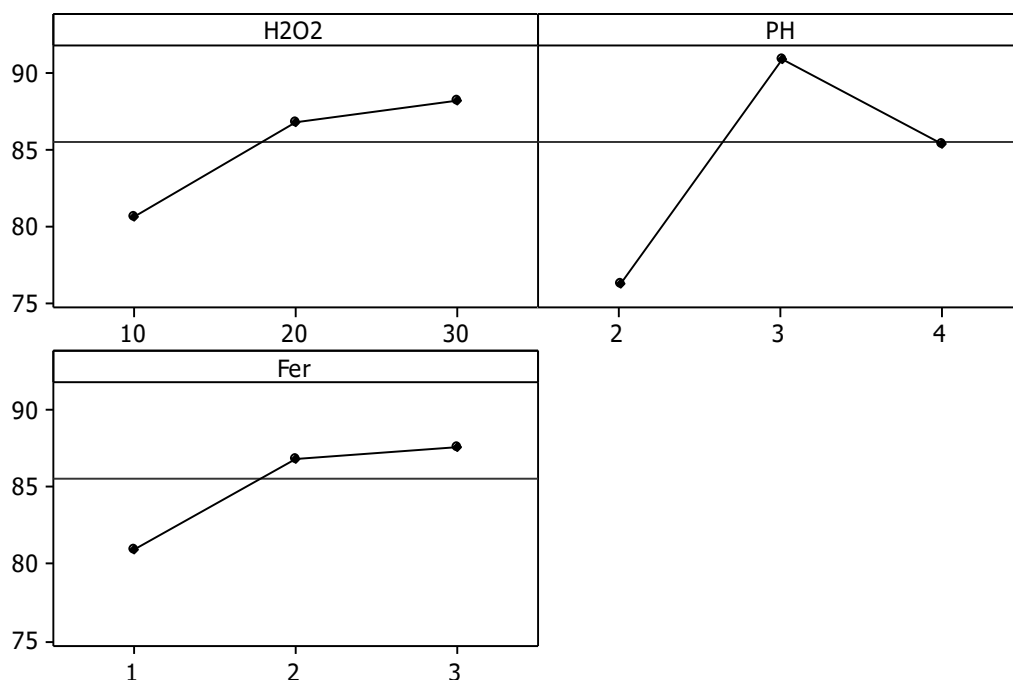
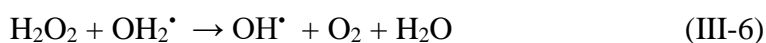


Figure III.12 : Diagrammes des effets principaux pour la décoloration du VC.



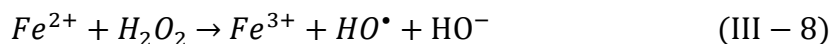
Pour les résultats qui sont représentés par le rendement de décoloration en fonction du pH on peut dire que le pH optimal est d'environ 3 (figure III.12),

À pH inférieur à 3, une diminution de l'efficacité de la dégradation a été observée, et cela est peut-être dû à l'existence des espèces complexes de fer $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ (fig. III.3) qui réagissent plus lentement avec le peroxyde d'hydrogène que les autres espèces [12]. De plus, le peroxyde est solvate en présence d'une concentration élevée d'ions H^+ pour former un ion oxonium stable $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$. Les ions oxonium rendent le peroxyde d'hydrogène plus stable et réduisent sa réactivité avec les ions ferreux [13,14].

A un pH plus élevé que 3, le rendement d'élimination du colorant diminue. Cela est peut-être expliqué par la présence d'oxohydroxydes de fer relativement inactifs et de la formation d'un précipité d'hydroxyde ferrique [15]. Dans cette situation, moins de radicaux hydroxyles sont générés en raison de la présence de moins d'ions de fer libres. De plus, l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène est accélérée (réaction III-7) à pH élevé [16].



Pour le troisième paramètre, la dégradation de VC augmente avec une augmentation de $[Fe^{2+}]_0$ tandis que l'efficacité de décoloration la plus élevée a été enregistrée à une valeur de $[Fe^{2+}]_0$ de 3ppm après 60 min de temps de réaction (figure III.12). Cela explique le fait que plus il y a d'ions Fe^{2+} produits, plus des radicaux $\cdot OH$ se forment (réaction III-8). Ces résultats sont en accord avec plusieurs études [17-19].



III.2.2.4. Surfaces de réponse et de contour pour la décoloration du Vert Cibacron

Les surfaces de réponses et de contours sont représentées par les figures III.13-III.18. On fixant la concentration initiale en H_2O_2 à 30ppm, on constate que le rendement le plus grand (>95%) est obtenu dans la zone vert foncé correspondant à une valeur de la concentration initiale en Fe^{2+} entre 1,1-2,2ppm et un pH entre 2,8 -3,4ppm (Fig.III.13 et III-14).

On distingue aussi que le rendement le plus grand sont observés en fixant le pH à 3. Les bons rendements de dégradation sont situés dans la zone rose (voir Fig.III.16). La même chose est constatée en fixant la concentration initiale en Fe^{2+} à 3ppm, le meilleur rendement est atteint dans la zone bleue de surface de contour (voir Fig.III.18).

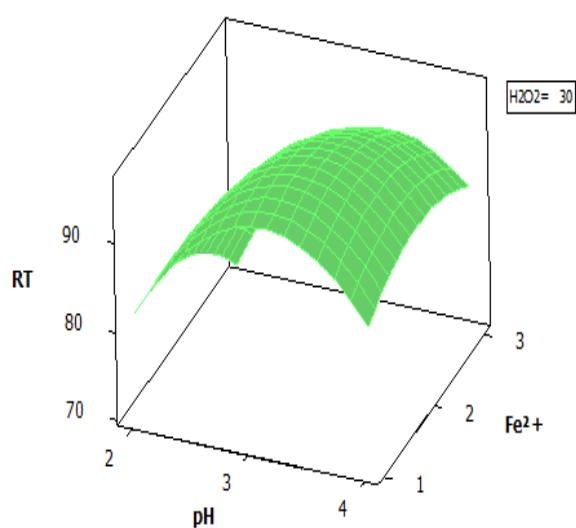


Fig.III.13 : Surface de réponse du rendement en fonction de Fe^{2+} -pH à $H_2O_2=30$ ppm

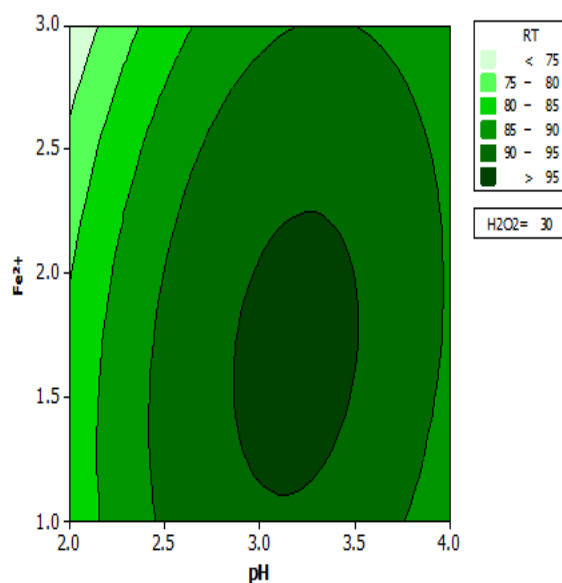


Fig.III.14: Surface de contour du rendement en fonction de Fe^{2+} -pH à $H_2O_2 = 30$ ppm

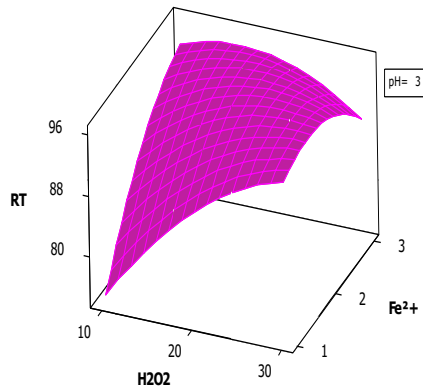


Fig.III.15 : Surface de réponsedu rendement en fonction de Fe²⁺-H₂O₂ à pH=3

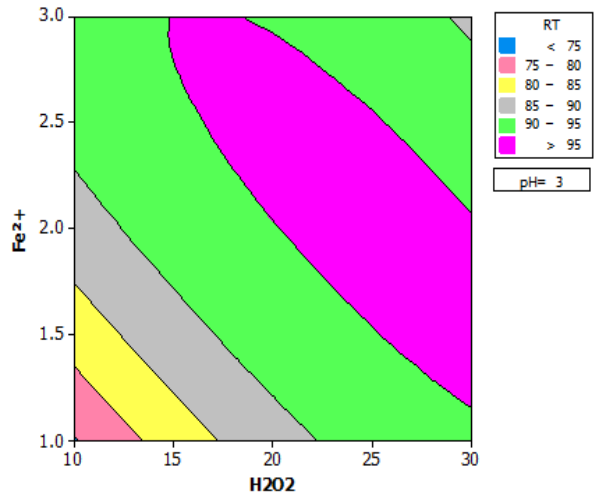


Fig.III.16 : Surface de contourdu rendement en fonction de Fe²⁺-H₂O₂ à pH=3.

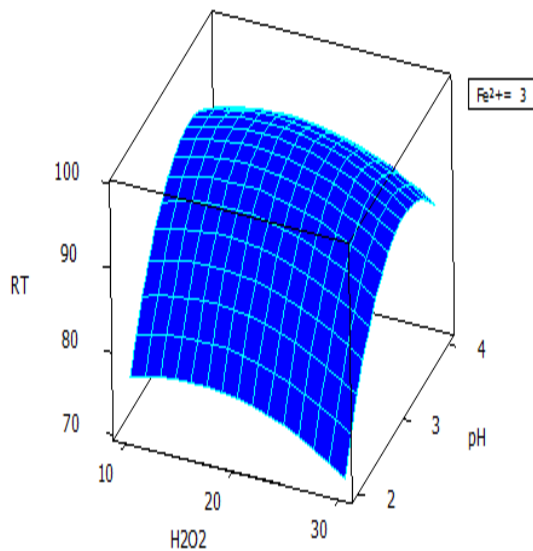


Fig.III.17 : Surface de réponsedu rendement en fonction de pH-H₂O₂ à Fe²⁺ = 3ppm.

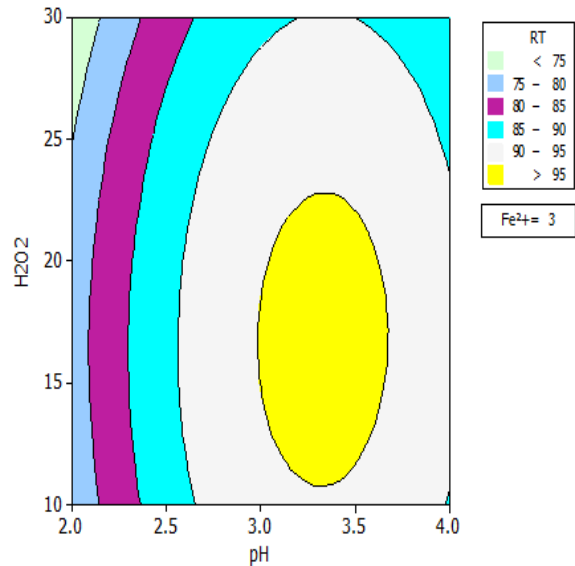


Fig.III.18 : Surface de contour du rendement en fonction de pH-H₂O₂ à Fe²⁺ = 3ppm.

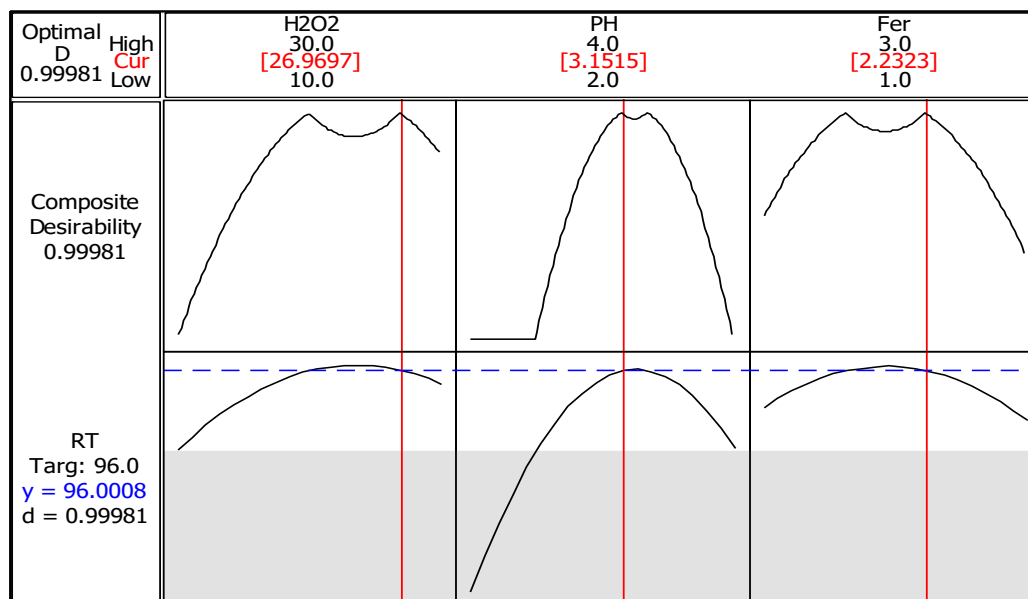
Les surfaces de réponses ont une forme *convexe*.

III.2.2.5. Optimisation

Le tableau III.11 indique les valeurs optimales pour chaque facteur, ainsi que le bon rendement de décoloration du Vert Cibacron.

Tableau III.11: Critères et optimisations du rendement de décoloration du VC.

Paramètre	inférieur	Cible	Supérieur	Facteurs			Désirabilité	Réponse RT
				H ₂ O ₂ (ppm)	Fer (ppm)	pH		
1	90	96	100	26,9697	2,2323	3,1515	0,9998	96,00

**Figure III.19 :** Optimisation du rendement de la décoloration du Vert Cibacron.

Les résultats d'optimisation indiquent les valeurs optimales pour chaque facteur, ainsi que la meilleure valeur du rendement d'oxydation du colorant VC. Le rendement est obtenu avec une valeur de **96,0%** ou les valeurs optimales des facteurs sont de **26,96 ppm** pour la concentration initiale en H₂O₂, **2,23 ppm** pour la concentration initiale en Fe²⁺ et **3,15** pour le pH initial de la solution (Figure III.19). La désirabilité est de 0,9998. La désirabilité est très élevée. Donc, on a une réponse meilleure.

En utilisant ces conditions, le rendement expérimental du Vert Cibacron était de **95,96%** par rapport à **96,00%** prédit par le modèle pour un temps de 60 min.

L'efficacité de décoloration du VC expérimentale par le procédé Fenton a donné un rendement maximum de **99,83%** pendant un temps de 170 min. Ces résultats montrent que le modèle proposé peut être utilisé pour prédire la performance du processus Fenton pour la décoloration du Vert Cibacron.

III.2.2.6. Exclusion des termes

Le résultat de l'exclusion pour la décoloration du Vert Cibacron est représenté par les équations éq-III.7 et éq-III.8.

Pour les valeurs codées

$$RT(VC)\% = 90,891 + 3,7800 \times [H_2O_2]_0 + 3,369 \times [Fe^{2+}] + 4,499 \times pH - 10,103 \times pH^2 - 6,110 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0. \text{ (éq-III.7)}$$

Equation pour les Valeurs non codées

$$RT(VC)\% = - 52,2664 + 1,600 \times [H_2O_2]_0 + 15,5887 \times [Fe^{2+}]_0 + 65,1148 \times pH - 10,1027 \times pH^2 - 0,6110 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0. \text{ (éq-III.8)}$$

III.2.3. Optimisation de la dégradation du Méthyle Orange

Les expériences sont effectuées avec des concentrations initiales en MO de 10,47ppm, une température de 27°C, une vitesse d'agitation égale à 240tr/min, et avec utilisation de H₂SO₄ pour ajuster le pH du milieu. Les prélèvements sont effectués pendant un temps de 60 min en variant les trois paramètres considérés (la concentration en H₂O₂, Fe²⁺ et le pH de solution) selon un plan Box-Behnken. La réponse choisie est le rendement de décoloration de MO.

La matrice est de quinze essais selon la méthode de Box-Behnken avec trois facteurs à trois niveaux, voir le tableau III.13.

Les résultats obtenus vont subir un traitement statistique nécessaire pour pouvoir étudier les effets de chacun des paramètres sur le rendement de décoloration du Méthyle Orange.

Tableau III.12 : Facteurs et domaines étudiés pour la décoloration de MO.

	Facteurs		
	[H ₂ O ₂] ₀ ppm	pH	[Fe ²⁺] ₀ ppm
Bas	1	2	2
Moyen	2	3	3
Haut	3	4	4

III.2.3.1 Résultats statistiques

a- Analyse de la Variance

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) donnés par le logiciel MINITAB-16 sont affichés dans les tableaux (III.14, III.15) correspondant à l'utilisation des données codées.

Tableau III.13 : Matrice d'expérience en valeur codé et non codé pour la dégradation du MO

Ordre Essai	[H ₂ O ₂] ₀ (ppm)		[Fe ²⁺] ₀ (ppm)		pH		RT _{exp} (%)	RT _{th} (%)
	non codé	codé	non codé	codé	non codé	codé		
1	3	+1	2	-1	3	0	99,62	89,43
2	3	+1	3	0	2	-1	99,50	100,00
3	2	0	3	0	3	0	99,65	99,66
4	2	0	2	-1	2	-1	95,58	92,84
5	2	0	2	-1	4	+1	17,10	26,61
6	3	+1	3	0	4	+1	29,27	29,95
7	2	0	4	+1	4	+1	40,48	43,22
8	2	0	4	+1	2	-1	93,69	84,18
9	1	-1	3	0	2	-1	91,38	90,70
10	1	-1	2	-1	3	0	87,25	90,67
11	2	0	3	0	3	0	99,71	99,66
12	2	0	3	0	3	0	99,62	99,66
13	3	+1	4	+1	3	0	90,90	87,48
14	1	0	4	+1	3	0	90,37	100,0
15	1	0	3	0	4	+1	78,91	65,98

Tableau III.14 : Analyse de la variance pour le rendement du MO (unités codées)

Termes	Coef. codés	Coef.non codés	F	P
Constant	99,6600	-196,963		0,000
H₂O₂	-3,578	37,767	0,67	0,450
Fe²⁺	1,986	50,9863	0,21	0,668
pH	-26,799	148,781	37,70	0,002
H₂O₂*H₂O₂	2,714	2,7137	0,18	0,690
Fe²⁺*Fe²⁺	-10,339	-10,338	2,59	0,168
pH*pH	-27,609	-27,6088	18,47	0,008
H₂O₂*Fe²⁺	-2,960	-2,9600	0,23	0,652
H₂O₂*pH	-14,440	-14,440	5,47	0,066
Fe²⁺*pH	6,317	6,3175	1,05	0,353

R-carré= 92,97% , R-carré (adj)= 80,33%

Tableau III.15 : Régression des facteurs linéaires, carrés et leurs interactions pour le MO.

Source	F	P
Régression	6,76	0,024
Linéaire	11,61	0,011
Carré	6,7	0,033
Interaction	1,97	0,237

b- Interprétation des résultats

Effet des facteurs

Les analyses statistiques de décoloration du Méthyle Orange par le procédé Fenton montrent que le modèle obtenu était significatif avec une bonne régression $p = 0,024$ (tableau III.15).

Effets linéaires

Le modèle contient trois effets linéaires (H_2O_2 , pH et le Fe^{2+}) ; pour l'ensemble des termes linéaires sont significatifs où $p = 0,011$. De ce fait, un seul terme linéaire, le pH, influe sur la dégradation de MO où la valeur du $p = 0,002$, très significatifs (inférieur à 0,05).

Effets au carré

Le modèle contient trois effets aux carrés la concentration du H_2O_2 , le pH et la concentration du Fe^{2+} . Les termes au carrés ont été identifiés comme significatifs dans le tableau III.15 d'analyse de la variance avec $p = 0,035$. On peut étudier chacun des termes individuellement. Les valeurs de p pour l'effet au carré de $[H_2O_2]_0$ est 0,8 et $p = 0,168$ pour le $[Fe^{2+}]_0$ au carré. Ils sont non significatifs. Mais pour la valeur de pH au carré $p = 0,008$, il est très significatif, Donc, il existe un seul effet quadratique significatif.

Effets d'interactions

La valeur de p dans le tableau III.15 les interactions indique une valeur de 0,237 ; cela implique qu'il n'y a pas des interactions significatives. Celui-ci est vérifié pour chacun des termes individuels. Toute les valeurs de p ($[H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0 : p = 0,652$, $[H_2O_2]_0 \times pH : p = 0,066$ et $[Fe^{2+}]_0 \times pH : p = 0,353$) sont supérieures à 0,05.

Interprétation de R^2 et R^2_{adj}

La valeur R^2 est de 92,97%, cela signifie que 92,97% de la variation totale est attribuée aux variables indépendantes pour la suppression de la couleur, et cela montre que seulement 7% de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle, $R^2_{ajus} = 80,33\%$, ce qui montre que le pouvoir global d'ajustement est bon pour le modèle.

c- Détermination du modèle mathématique

Le modèle mathématique du rendement de dégradation de MO est représenté par les équations III.9 et III.10 en unité codée et non codée.

Unités codées

$$RT(MO)\% = 99,660 - 3,578 \times [H_2O_2]_0 + 1,986 \times [Fe^{2+}]_0 - 26,799 \times pH + 2,714 \times [H_2O_2]_0^2 - 10,339 \times [Fe^{2+}]_0^2 - 27,609 \times pH^2 - 2,960 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0 - 14,440 \times [H_2O_2]_0 \times pH + 6,317 \times [Fe^{2+}]_0 \times pH \quad (\text{éq-III.9})$$

Unités non codées

$$RT(MO)\% = -196,963 + 37,767 \times [H_2O_2]_0 + 50,986 \times [Fe^{2+}]_0 + 148,781 \times pH - 2,713 \times [H_2O_2]_0^2 - 10,338 \times [Fe^{2+}]_0^2 - 27,608 \times pH^2 - 2,960 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0 - 14,440 \times [H_2O_2]_0 \times pH + 6,3175 \times [Fe^{2+}]_0 \times pH \quad (\text{éq-III.10})$$

III.2.3.2. Histogramme des valeurs résiduelles

La Figure III.20 montre que l'histogramme suit une courbe en cloche. Donc, on peut dire que les valeurs résiduelles sont distribuées quasi normalement. Les résultats expérimentaux sont reproductibles et représentent bien le phénomène d'oxydation.

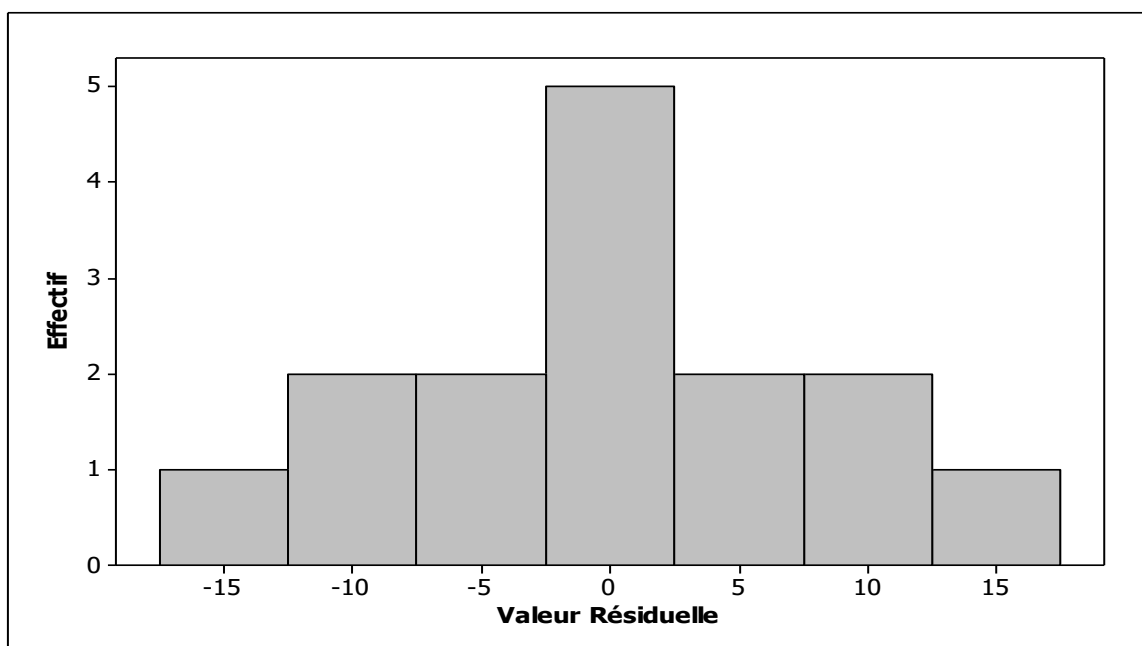


Figure III.20 : Histogramme des valeurs résiduelles pour RT(MO).

III.2.3.3. Diagrammes des effets principaux

D'après la figure III.21, on constate que le taux de décoloration du MO diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 . Cette diminution peut s'expliquer par le fait

qu'il existe un excès de H_2O_2 , qui entraîne l'auto-décomposition de H_2O_2 en oxygène et en eau (réaction III-1) [6]. Aussi, l'excès de H_2O_2 agit comme un piègeur de radicaux, diminuant la quantité de HO^\bullet disponible en le convertissant en radical hydroperoxyde moins réactif (HO_2^\bullet) comme indiqué dans la réaction III-2.

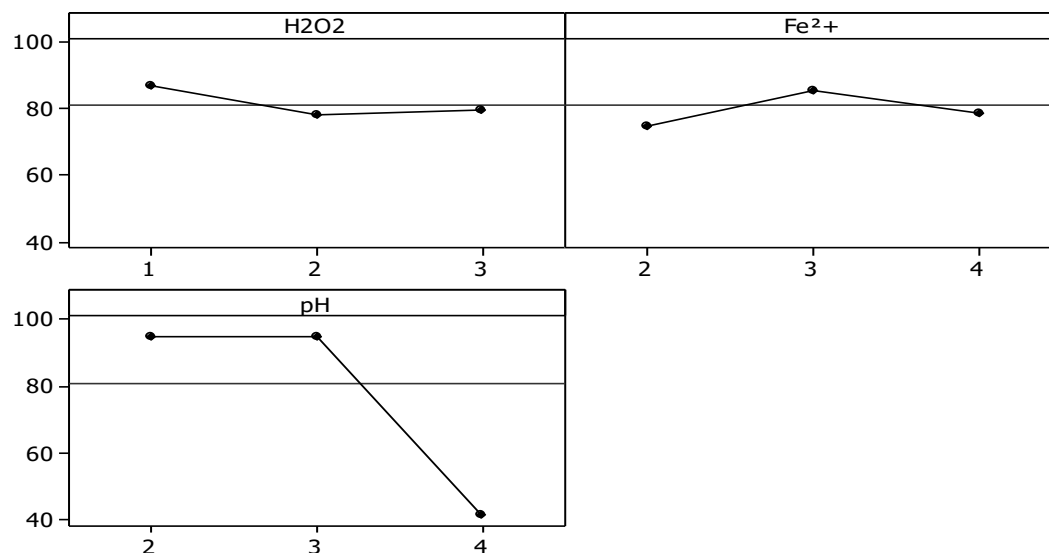
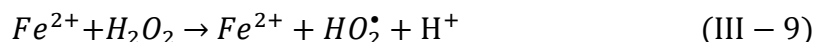


Figure III.21 : Diagrammes des effets principaux pour la décoloration du MO.

De plus, l'excès de H_2O_2 réagit avec les ions ferriques pour former un radical hydroperoxyde [20] comme dans cette réaction:

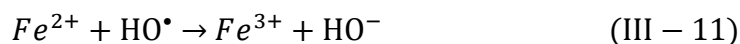


Ces radicaux hydroperoxydes sont beaucoup moins réactifs et ne contribuent pas à la dégradation oxydative des substrats organiques, mais peuvent piéger les radicaux hydroxyles suivant la réaction suivante :



Le deuxième facteur est la concentration initiale en Fe^{2+} , l'efficacité de décoloration maximale du MO est obtenue à $[Fe^{2+}]_0 = 3 \text{ ppm}$.

- Pour des concentrations de 2 ppm-3 ppm : dans cet intervalle le rendement de décoloration du MO croît avec l'évolution de $[Fe^{2+}]_0$, car la production des radicaux hydroxyles se favorise lors de l'augmentation de $[Fe^{2+}]_0$ (réaction III-3 et III-4).
- Mais pour des concentrations supérieures à 3 ppm, le rendement diminue, ceci pourrait être dû à un excès des ions de fer qui peuvent être attribués à des réactions indésirables qui consomment les radicaux hydroxyles (réaction III-11) [21].



Pour les résultats qui sont représentés par le rendement de décoloration en fonction du pH on peut dire que le pH optimal est environ 3 (figure III.21).

Il convient de noter que les pH inférieur à 2 et supérieur à 4 n'ont pas été étudié pour la décoloration des trois colorants car pour un pH >4 une quantité significative de Fe^{2+} précipite sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui inhibe la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 . De plus, à pH < 2, le radical $\bullet\text{OH}$ peut être piégé par H^+ , et H_2O_2 peut être stabilisé par la formation d'ions oxonium (H_3O_2^+), réduisant sa réactivité avec les espèces ferreuses et diminuant ainsi l'efficacité du processus [22,23].



III.3.3.4. Surfaces de réponse et de contour pour la décoloration du Méthyle Orange

On fixant la concentration initiale en H_2O_2 à 1 ppm, on constate que le rendement de dégradation de MO le plus grand (>90%) est obtenu dans la zone bleu foncé (figure III.23).

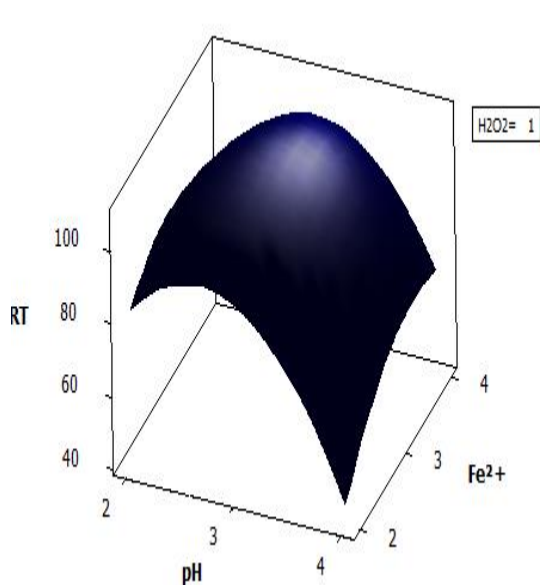


Fig. III.22 : Surface de réponse du RT(MO) en fonction de Fe^{2+} -pH à $\text{H}_2\text{O}_2 = 1$ ppm.

On distingue aussi que le rendement le plus grand obtenu en fixant le pH à 3 est d'environ 95%. Il est situé dans la zone rouge foncé (voir fig. III.26). A une concentration initiale en Fe^{2+} égale à 3 ppm, le meilleur rendement de décoloration de MO est atteint dans la zone de contour vert foncé (voir fig. III.28).

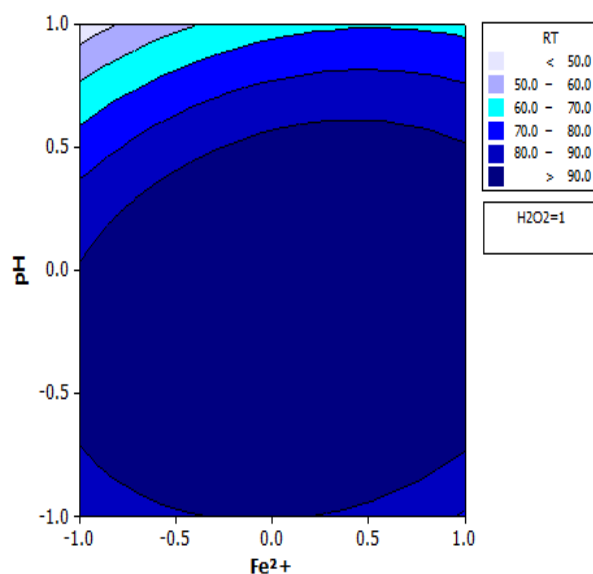


Fig. III.23 : Surface de contour du RT(MO) en fonction de Fe^{2+} -pH à $\text{H}_2\text{O}_2 = 1$ ppm.

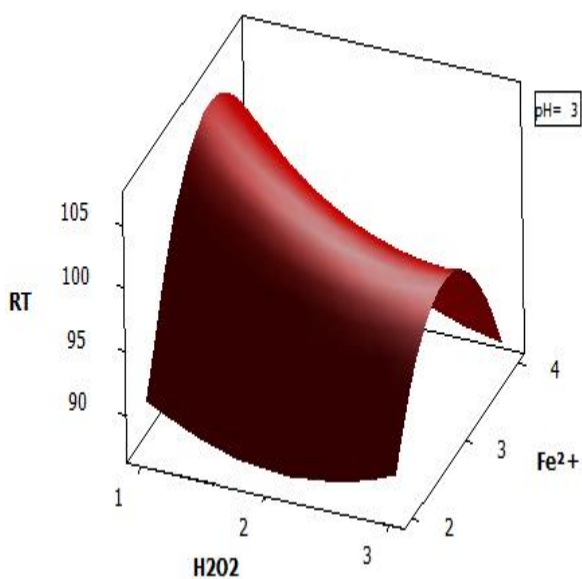


Fig.III.25 : Surface de réponsedu RT(MO) en fonctionde Fe^{2+} - H_2O_2 à $pH=3$.

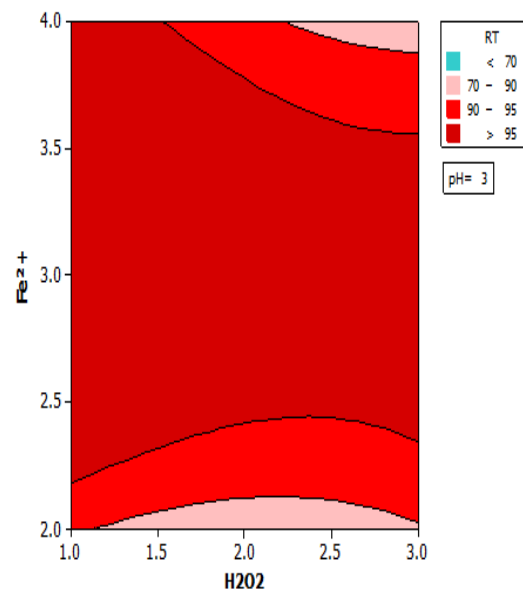


Fig.III.26 : Surface de contourdu RT(MO) en fonction de Fe^{2+} - H_2O_2 à $pH = 3$.

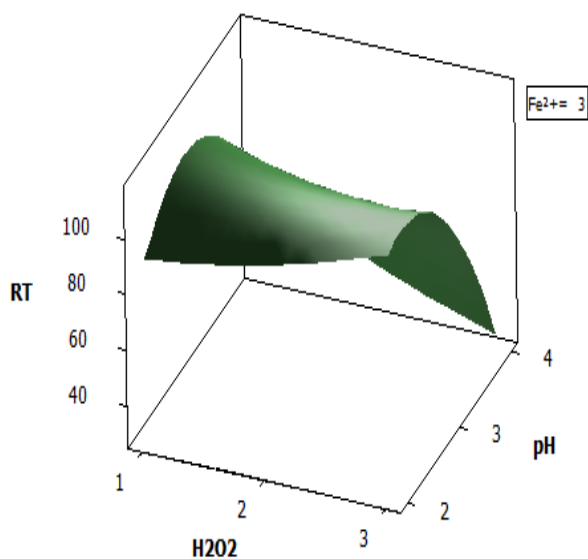


Fig.III.27 : Surface de réponsedu RT(MO) en fonctionde pH - H_2O_2 à $Fe^{2+} = 3ppm$.

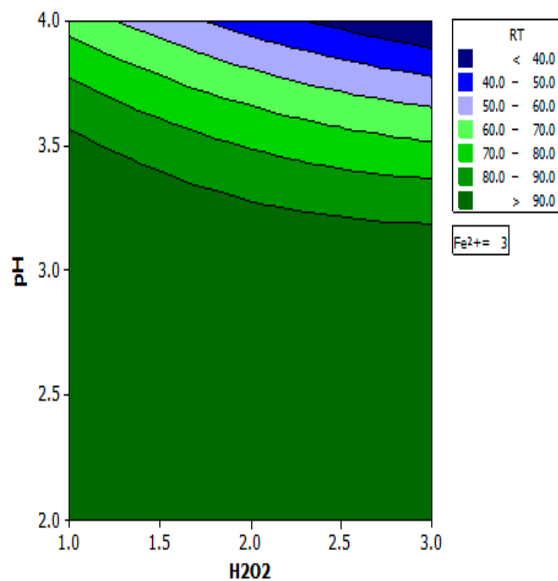


Fig.III.28 : Surface de contourdu RT(MO) en fonction de pH - H_2O_2 à $Fe^{2+} = 3ppm$.

Les surfaces de réponses représentées par les figures III.22, III.24 et III.26 ont une forme *convexe*.

III.2.3.5.Exclusion des termes

Le résultat de cette exclusion pour la décoloration du Méthyle Orange est donné par les équations éq-III.11 et éq-III.12.

Valeurs codées

$$RT\% = 95,303 - 3,578 \times [H_2O_2]_0 + 1,986 \times [Fe^{2+}]_0 - 26,799 \times pH - 27,064 \times pH^2 - 14,440 \times [H_2O_2]_0 \times pH \quad (\text{éq-III.11})$$

Valeurs non codées

$$RT\% = - 153,322 + 39,742 \times [H_2O_2]_0 + 1,986 \times [Fe^{2+}]_0 + 164,466 \times pH - 27,064 \times pH^2 - 14,440 \times [H_2O_2]_0 \times pH \quad (\text{éq-III.12})$$

III.2.3.6. Optimisation

Le tableau III.16 indique les valeurs optimales pour chaque facteur, ainsi que le rendement théorique de décoloration du Méthyle Orange.

Tableau III.16 : Critères et optimisation du rendement de dégradation de MO.

Paramètre	inférieur	Cible	Supérieur	Facteurs			Désirabilité	Réponse RT
				H ₂ O ₂ (ppm)	Fer (ppm)	pH		
Opt.	97	100	105	2	3	2,98	1,00	100,00

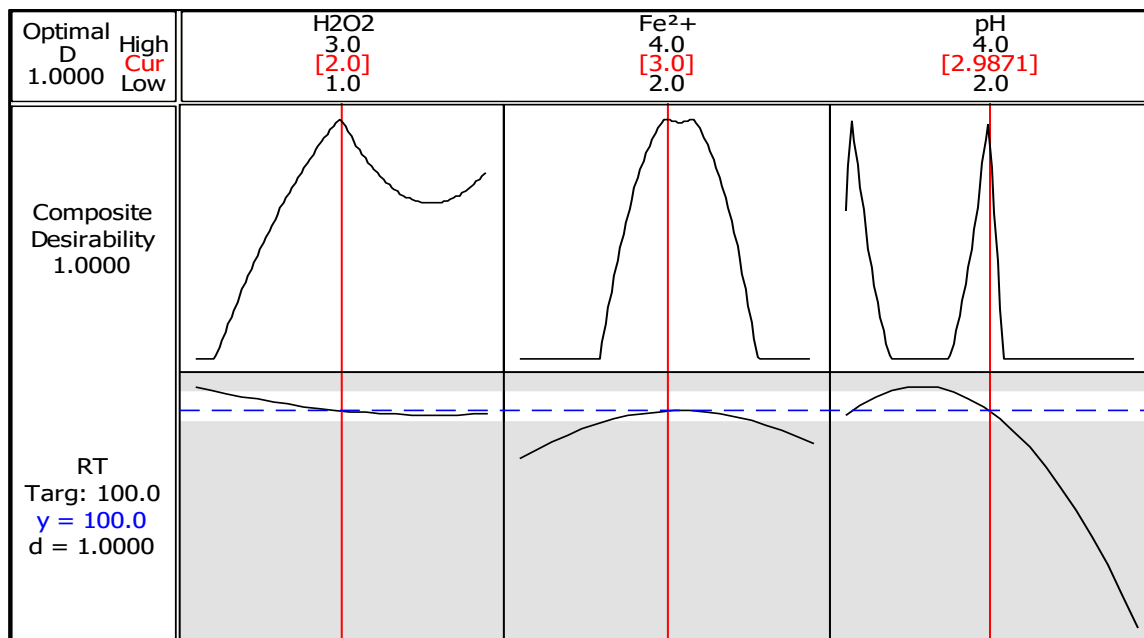


Figure III.29: Optimisation du rendement de la décoloration du MO.

Les conditions de travail optimales et les pourcentages d'efficacité d'élimination respectifs ont été établis, et les résultats sont présentés dans le tableau III.16. Comme il est indiqué dans le

tableau III.16, l'élimination de MO est totale avec les conditions opérationnelles optimisées suivantes : $\text{H}_2\text{O}_2=2\text{ppm}$; $\text{Fe(II)} = 3\text{ppm}$; $\text{pH} = 2,98$ et une bonne désirabilité (figure III.29).

Une expérience supplémentaire a ensuite été réalisée pour confirmer les résultats optimaux. Une élimination de **99,91%** du MO a été obtenue, ce qui correspond bien à la valeur de réponse prévue.

III.3.CONCLUSION

Dans cette étude on a utilisé le processus d'oxydation Fenton, pour l'optimisation et la modélisation de la dégradation séparément des trois colorants à savoir le Bleu de Méthylène BM, le Vert Cibacron VC et le Méthyl Orange MO ; En variant trois facteurs : la concentration initiale de l'oxydant H_2O_2 , la concentration initiale du fer et le pH de la solution selon le plan de Box-Behnken,

Les conditions optimales pour ce processus d'oxydation avancé sont pour le premier colorant le **Bleu Méthylène** : **8,50ppm** pour la concentration initiale en H_2O_2 , **3,0256ppm** pour la concentration initiale en Fe^{2+} et **3,02** pour le **pH** de la solution, pour un rendement théorique $\text{RT(BM)} = 99,00\%$ et expérimental de **98,92%**.

Les conditions optimales obtenus pour le deuxième colorant le Vert Cibacron sont : **26,96ppm** pour la concentration initiale en H_2O_2 , **2,23ppm** pour la concentration initiale en Fe^{2+} et **3,15** pour le **pH** initial de la solution, pour un rendement théorique de **96,0%** et expérimental de **95,96%**.

-Le troisième colorant utilisé est le Méthyle Orange, les conditions opérationnelles optimisées par ce colorant sont : $\text{H}_2\text{O}_2=2\text{ppm}$; $\text{Fe(II)} = 3\text{ppm}$; $\text{pH} = 2,98$ avec une dégradation totale (100% théorique et 99,91% expérimental).

- Les expériences de vérification et de validation des modèles théoriques montraient également des résultats similaires avec les valeurs prévues et, par conséquent, le processus Fenton est recommandé pour la décoloration des colorants en milieu aqueux.

L'étude réalisée au cours de ce chapitre affirme l'efficacité du traitement des eaux polluées par des colorants textiles par le réactif de Fenton.

Références

- [1] J. Prakash Maran, V. Sivakumar, R. Sridhar, and V. Prince Immanuel (2013), *Development of model for mechanical properties of tapioca starch based films*. *Industrial Crops and Products*, 42, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.011>.
- [2] J. Goupy et L. Creighton, (2001-2006), *Introduction aux plans d'expériences*, 3^{ème} édition, Dunod, l'usine nouvelle, chapitre 10 et 1, 8, 15, Paris.
- [3] J. Goupy, (1999), *plans d'expériences pour surfaces de réponse*, génie industriel, Paris, Dunod.
- [4] A. Gelman (2005), *Analysis of variance - Why it is more important than ever*, *The Annals of Statistics* 33:1–53. <https://doi.org/10.1214/009053604000001048>.
- [5] Lars, Støhle, & Svante, Wold. (1989), *Analysis of variance (ANOVA)*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory*, 6(4) 259-272, [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(89\)80095-4](https://doi.org/10.1016/0169-7439(89)80095-4).
- [6] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross (1988), *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}$ / $\cdot\text{O}$) in Aqueous Solution*, *Journal of Physical and Chemical reference data*, 17, 513-886, <https://doi.org/10.1063/1.555805>.
- [7] X.-R. Xu, X.-Y. Li, X.-Z. Li, H.-B. Li (2009), *Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes*, *Separation and Purification Technology*, 68, 261–266, doi:10.1016/j.seppur.2009.05.013.
- [8] S. Hashemian, M. Tabatabaee, and M. Gafari (2012), *Fenton oxidation of methyl violet in Aqueous Solution*. *Journal of Chemistry*, 6, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/509097>.
- [9] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh (2013). *Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review*, *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2099–2132.
- [10] C.F. Wells and M.A. Salam (1968), *The effect of pH on the kinetics of the reaction of iron(II) with hydrogen peroxide in perchlorate media*, *Journal of the Chemical Society A : inorganic, physical, theoretical*, 24–29.
- [11] R. Meyer & D. Krueger (2001). *A MINITAB Guide to Statistics*: Prentice Hall PTR Upper Saddle River, NJ United State.
- [12] X.R. Xu, X.Y. Li, X.Z. Li, H.B. Li (2009). *Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes*, *Separation and Purification Technology*, 68, 261–266.

- [13] V. Kavitha, K. Palanivelu (2005), *Destruction of cresols by Fenton oxidation process*, Water Research, 39, 3062–3072.
- [14] B.G. Kwon, D.S. Lee, N. Kang, J. Yoon (1999), *Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fentons reagent*, Water Research, 33, 2110–2118.
- [15] S. Parsons (2004), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London.
- [16] L. Szyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul (2001), *A Comparative study on oxidation of disperse dye by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent*, Water Research, 35, 2129–2136.
- [17] S. Mohajeri, H.A. Aziz, M.H. Isa, M.J. Bashir, L. Mohajeri, M.N. Adlan (2010), *Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate*, Journal of Environmental Science and Health Part A45: 692–698.
- [18] N. Ertugay, F.N. Acar (2017), *Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study*, Arabian Journal of Chemistry, 10: S1158-S1163.
- [19] V. Kavitha, K. Palanivelu, (2005), *Destruction of cresols by Fenton oxidation process*. Water Research, 39: 3062–3072.
- [20] V. Kavitha, K. Palanivelu (2005), *Destruction of cresols by Fenton oxidation process*, Water Research, 39, 3062-3072.
- [21] I.A. Alaton, S. Teksoy (2007), *Acid dyebath effluent pre-treatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity*, Dye and pigments, 73, 31-39.
- [22] B.G. Kwon, D.S. Lee, N. Kang, J. Yoon (1999), *Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent*, Water Research, 33, 2110–2118. DOI:10.1016/S0043-1354(98)00428-X.
- [23] J. Bandara, C. Morrison, J. kiwi (1996), *Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 99, 57-66, [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(96\)04339-0](https://doi.org/10.1016/1010-6030(96)04339-0).

Chapitre IV :
Optimisation multi-réponse de l'oxydation
des colorants Bleu Méthylène, Vert
Cibacron et Méthyle Orange présents en
mélange binaire

IV.1.INTRODUCTION

Les flux de déchets des industries textiles sont des mélanges de plus d'un colorant et contient divers types de sels de métaux et des particules solides qui peuvent être présent. Il est important d'étudier la dépollution des solutions en mélange mixtes en colorant. On distingue d'après notre recherche bibliographique sur les travaux de décoloration déjà entamés que beaucoup de colorants ont été étudiés par le procédé Fenton, mais leur mélanges n'est pas étudiés. C'est pour cela qu'on a entrepris notre étude sur l'oxydation de différents mélanges binaires de colorants.

L'analyse des échantillons avec de nombreux composants présente un défi important dans l'analyse moderne [1] surtout dans les domaines en tant que chimie clinique, analyse de drogue, lutte contre la pollution, la chimie analytique, etc. [2].

Il existe de nombreuses méthodes analytiques pour analyser une solution de colorants mixtes telles que : la spectrophotométrie visible [3], la spectrophotométrie de masse [4], la polarographie différentielle à impulsions [5], l'électrophorèse capillaire [6] et la chromatographie liquide à haute performance [7]. Ils sont des approches très courantes pour résoudre les mélanges à deux colorants. La méthode spectrophotométrique ultraviolet et visible a été appliquée dans notre étude pour l'analyse des solutions aqueuses dans des systèmes à un ou plusieurs solutés, en utilisant le spectrophotomètre "JENWAY", pour déterminer les concentrations de substances colorantes avant et après le contact. Cette méthode offre les avantages suivants [8]: les données spectrales sont aisément acquises facilement ; le processus est rapide, précis et simple, applicabilité large aux systèmes organiques et inorganiques ; limites de détection typiques de 10^{-4} à 10^{-5} M et sélectivité moyenne à élever.

Le présent chapitre a adapté les informations pertinentes du troisième chapitre, pour l'optimisation des paramètres opératoires d'oxydation du mélange binaire de colorants en appliquant le plan Box-Behnken. Les facteurs étudiés sont la concentration initiale en Fe^{2+} , la concentration initiale en H_2O_2 et la température de la solution pour un meilleur rendement de décoloration des colorants Bleu Méthylène- Méthyle Orange et Vert Cibacron-Méthyle Orange présents en mélange binaire (multi-soluté), on appliquant l'optimisation multi objectif.

IV.2. OPTIMISATION MULTI-REPONSE

IV.2.1. Procédure expérimentale

L'oxydation des mélanges binaire en colorants par le procédé Fenton est réalisée en utilisant le dispositif présenté sur la figure II-2. Ce dernier est constitué d'un réacteur de capacité 600mL. La température du bain (eau distillée) est maintenue à la valeur désirée à l'aide d'un bain thermostat. Le pH de la solution étudiée est mesuré à l'aide d'une électrode de pH –mètre Eutch Instruments.

Les expériences sont effectuées pour deux mélanges binaires :

Mélange 1 : BM+MO= 0,032mMde BM +0,032mM de MO.

Mélange 2 : MO+VC=0,032mM de MO+ 0,016mM de VC.

Les prélèvements sont effectués après un temps de 3heures, sans agitation et avec l'utilisation de H₂SO₄ pour ajuster le pH du milieu (pH =3), en variant les trois facteurs [H₂O₂]₀, [Fe²⁺]₀ et la température (T) selon un plan Box-Behnken.

Quinze essais ont été évalués selon la méthode de Box-Behnken avec deux réponses (voir le tableau IV.2), la réponse R_{exp} est déterminée expérimentalement par l'équation (eq.II-1), R_{th} est la réponse calculé statistiquement par le logiciel "Minitab 16". Les résultats obtenus vont subir un traitement statistique nécessaire pour pouvoir étudier les effets de chacun des paramètres sur la multi-réponse.

Les concentrations des colorants dans des solutions à un ou deux colorants ont été évaluées spectralement, en utilisant le spectrophotomètre UV-Vis ;

Tableau IV.1 : Facteurs et domaines étudiés pour les deux mélanges binaires.

	Mélange 1(BM+MO)			Mélange 2(MO+VC)		
	[H ₂ O ₂] ₀ ppm	[Fe ²⁺] ₀ ppm	T(°C)	[H ₂ O ₂] ₀ ppm	[Fe ²⁺] ₀ ppm	T(°C)
Bas	7	2	25	6	1,5	25
Moyen	8,5	3	35	14	2,5	35
Haut	10	4	45	22	3,5	45

IV.2.1. Méthode de dosage des colorants

Les spectres d'absorption en UV-visible du Bleu Méthylène, Méthyle Orange et Vert Cibacron avec leur mélange binaire, ont été obtenus par un balayage spectral entre 200 et 800nm (figure IV.1, IV.2). Ces spectres montrent la longueur d'onde du maximum d'absorption du Bleu Méthylène (664 nm), du Méthyle Orange (500nm) et du Vert Cibacron (619nm). La figure IV.1 présente les balayages spectraux de BM, MO et BM+MO, on remarque un chevauchement entre les deux spectres (ceux de BM et MO), pour une longueur d'onde de 500nm (λ_{\max} de MO). On peut déduire l'absorbance de la solution binaire qui est égale à la somme des absorbance de chaque colorant. En outre, la concentration de BM peut être déterminée à 664 nm (λ_{\max} de BM) en présence de MO dont l'absorbance est nulle.

Tableau IV.2 : Matrice d'expériences pour le mélange BM+MO.

Essais	[H ₂ O ₂] ppm	[Fe ²⁺] ₀ ppm	T°	Rexp _{BM}	Rexp _{MO}	Rth _{BM}	Rth _{MO}
1	10,0	2	35	91,53	99,19	94,40	98,94
2	8,5	3	35	91,35	98,92	91,38	98,90
3	8,5	4	45	99,26	98,92	99,07	98,79
4	7,0	3	45	98,46	98,24	101,52	98,12
5	8,5	2	25	96,07	96,15	96,26	96,28
6	7,0	2	35	90,05	97,63	92,99	97,48
7	8,5	3	35	91,25	98,84	91,38	98,90
8	10,0	3	25	97,72	97,57	94,66	97,69
9	8,5	4	25	72,14	96,89	78,14	96,62
10	7,0	4	35	90,84	98,11	87,97	98,36
11	10,0	4	35	91,87	99,40	88,93	99,55
12	8,5	3	35	91,55	98,95	91,38	98,90
13	7,0	3	25	97,00	95,90	93,88	95,93
14	10,0	3	45	100,00	99,05	103,13	99,03
15	8,5	2	45	97,44	97,37	91,44	97,64

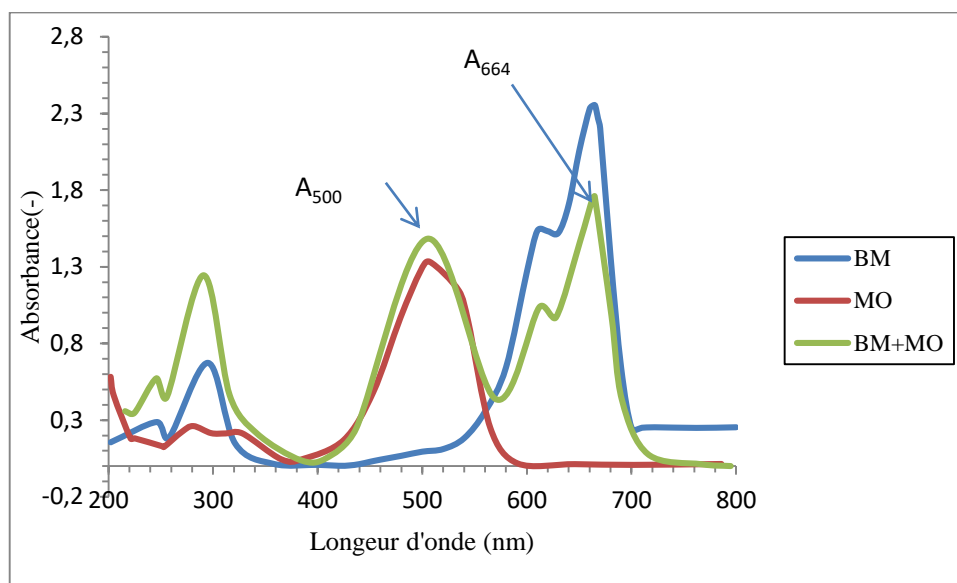


Figure IV.1 : Spectres d'absorption UV-vis des colorants BM et MO en système mono-soluté et bi-soluté ($C_{BM}=0,032\text{mM}$; $C_{MO}=0,032\text{mM}$).pH=3

Tableau IV.3 : Matrice d'expériences pour le mélange MO+VC.

Essais	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ppm	$[\text{Fe}^{2+}]_0$ ppm	T°C	R_{expMO}	R_{expVC}	R_{thMO}	R_{thVC}
1	22	3,5	35	100,00	100,00	100,00	100,00
2	6	1,5	35	97,85	97,64	97,52	96,96
3	14	3,5	25	99,50	98,82	99,00	97,20
4	14	2,5	35	99,71	99,02	99,70	99,01
5	6	2,5	45	98,52	99,21	98,35	98,28
6	14	3,5	45	100,00	99,80	99,34	98,67
7	14	2,5	35	99,69	99,01	99,70	99,01
8	22	2,5	25	98,89	98,82	99,06	99,75
9	14	2,5	35	99,70	99,01	99,70	99,01
10	6,0	3,5	35	95,76	90,00	96,59	92,06
11	22	1,5	35	99,57	99,41	98,74	97,35
12	14	1,5	25	96,56	95,29	97,22	96,42
13	22	2,5	45	100,00	100,00	100,00	100,00
14	6	2,5	25	96,40	93,33	96,07	92,89
15	14	1,5	45	99,93	99,41	100,00	100,00

La figure IV.2 représente les balayages spectraux du colorant MO, VC et le mélange MO+VC. On remarque un chevauchement entre les deux spectres (ceux de MO et VC), pour une longueur d'onde de 500 nm (λ_{\max} de MO) on peut déduire que l'absorbance de la solution binaire est égale à la somme des absorbance de chaque colorant. Cependant, la concentration de VC peut être déterminée à 619nm (λ_{\max} de VC) en présence de MO dont l'absorbance est nulle.

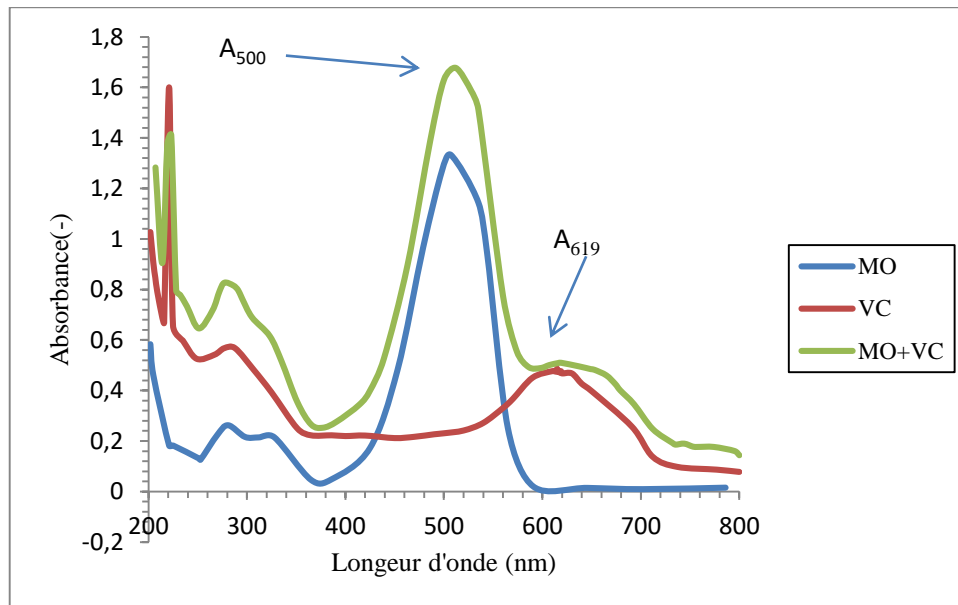


Figure IV.2 : Spectres d'absorption UV-Vis des colorants MO et VC en système mono-soluté et bi-soluté ($C_{MO}=0,032\text{mM}$; $C_{VC}=0,016\text{mM}$)pH=3

Ainsi, les concentrations inconnues de BM, MO et VC simultanément présents dans le mélange binaire peuvent être déterminées en utilisant « la méthode simultanée d'équation », qui n'est qu'une autre extension de la loi de Beer-Lambert pour le système bi-soluté, qui pourrait s'écrire [9] :

$$A_T = \epsilon_1 C_1 L + \epsilon_2 C_2 L \quad (IV.1)$$

Si le colorant (1) absorbe à λ_1 et λ_2 du colorant (2) absorbe seulement à λ_2 , on peut alors écrire:

$$- A_{\lambda_1} = \epsilon_1^{\lambda_1} C_1 L \quad (IV.2)$$

$$- A_{\lambda_2} = \epsilon_1^{\lambda_2} C_1 L + \epsilon_2^{\lambda_2} C_2 L \quad (IV.3)$$

La résolution du système ci-dessus permet de déduire les valeurs des concentrations des deux colorants présents dans une solution binaire [9,10]. Les relations sont les suivantes :

$$- C_1 = \frac{A_{\lambda_1}}{L \epsilon_1^{\lambda_1}} \quad (IV.4)$$

$$- C_1 = \frac{A_{\lambda_2} - L \epsilon_2^{\lambda_2} C_2}{L \epsilon_1^{\lambda_2}} \quad (IV.5)$$

A_{λ_1} , A_{λ_2} correspondent aux absorbances du mélange de colorants aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 respectivement.

$\epsilon_1^{\lambda_1}$, $\epsilon_1^{\lambda_2}$ sont les coefficients d'extinction molaire du colorant (1) à λ_1 et λ_2 ;

$\epsilon_2^{\lambda_2}$ est le coefficient d'extinction molaire du colorant (2) à λ_2 ;

Les trois coefficients sont déterminés à partir des courbes d'étalonnage du colorant (1) à λ_1 et λ_2 et celle du colorant (2) à λ_2 .

IV.2.3. Résultats statistiques

a- Analyse de la variance

Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) donnés par le logiciel MINITAB-16 sont affichés dans les tableaux (IV.4, IV.5) correspondant à l'utilisation des données codées pour les deux mélange binaires de colorant.

Tableau IV.4 : Analyse de la variance pour le premier mélange BM+MO

BM : R-carré= 90,66% , R-carré (adj)= 80,44% / **MO** : R-carré= 97,81% , R-carré (adj)= 93,87%.

Termes	Bleu Méthylène			Méthyle Orange		
	Coef. codés	Coef. non codés	P	Coef. codés	Coef. non codés	P
Constant	91,3833	270,081	0,000	98,9033	70,0802	0,000
[H ₂ O ₂] ₀	0,5963	-25,3810	0,766	0,6663	0,94231	0,001
[Fe ²⁺] ₀	-2,6225	-2,38125	0,226	0,3725	2,0812	0,013
T	4,0288	-4,11788	0,087	0,8837	1,0116	0,000
[H ₂ O ₂] ₀ *[H ₂ O ₂] ₀	3,3783	1,50148	0,281	0,0183	0,0081	0,904
[Fe ²⁺] ₀ *[Fe ²⁺] ₀	-3,6892	-3,68917	0,244	-0,3392	-0,33916	0,065
T* T	3,5333	0,035333	0,262	-1,2317	-0,01231	0,000
[H ₂ O ₂] ₀ *[Fe ²⁺] ₀	-0,1125	-0,07500	0,968	0,0675	-0,04500	0,647
[H ₂ O ₂] ₀ *T	0,2050	0,013666	0,942	-0,2150	-0,01433	0,182
[Fe ²⁺] ₀ *T	6,4375	0,643750	0,062	0,2025	0,02025	0,204

Sur la base de ces résultats, une relation empirique entre la réponse et les variables indépendantes a été atteinte et exprimée par les équations polynomiales du second ordre suivantes pour les unités codées :

-Premier mélange (BM+MO)

$$R_{BM}(\%) = 91,3833 + 0,5963 \times [H_2O_2]_0 - 2,6225 \times [Fe^{2+}]_0 + 4,0288 \times T + 3,3783 \times [H_2O_2]_0^2 - 3,3783 \times [Fe^{2+}]_0^2 + 3,5333 \times T - 0,1125 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0 + 0,2050 \times [H_2O_2]_0 \times T^2 + 6,4375 \times [Fe^{2+}]_0 \times T \quad (\text{Eq. IV-1})$$

$$R_{MO}(\%) = 98,9033 + 0,6663 \times [H_2O_2]_0 + 0,3725 \times [Fe^{2+}]_0 + 0,8837 \times T + 0,0183 \times [H_2O_2]_0^2 - 0,3392 \times [Fe^{2+}]_0^2 - 1,2317 \times T^2 + 0,0675 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0 - 0,2150 \times [H_2O_2]_0 \times T + 0,2025 \times [Fe^{2+}]_0 \times T \quad (\text{Eq. IV-2})$$

Tableau IV.5 : Analyse de la variance pour le premier mélange MO+VC.

Termes	Méthyle Orange			Vert Cibacron		
	Coef.codés	Coef.non codés	P	Coef. codés	Coef. non codés	P
Constant	99,700	79,9197	0,000	99,0133	78,3737	0,000
[H ₂ O ₂] ₀	1,2412	0,495312	0,007	02,2563	0,75268	0,023
[Fe ²⁺] ₀	0,1688	3,72750	0,581	-0,3913	3,15771	0,597
T	0,8875	0,503062	0,027	1,5200	0,41591	0,080
[H ₂ O ₂] ₀ *[H ₂ O ₂] ₀	-0,9750	-0,015234	0,068	-1,3704	-0,02141	0,238
[Fe ²⁺] ₀ *[Fe ²⁺] ₀	-0,4300	-0,43000	0,354	-0,8804	-0,88041	0,428
T* T	-0,2725	-0,002725	0,546	0,1971	0,00197	0,855
[H ₂ O ₂] ₀ *[Fe ²⁺] ₀	0,6300	0,07875	0,180	2,0575	0,25718	0,090
[H ₂ O ₂] ₀ *T	-0,2525	-0,003156	0,560	-1,1750	-0,01468	0,285
[Fe ²⁺] ₀ *T	-,07175	-0,071750	0,136	-0,7850	-0,07850	0,460

MO : R-carré= 96,13%, R-carré (adj) = 79,58%/ **VC** : R-carré = 93,12%, R-carré (adj)= 72,74%.

-Deuxième mélange (MO+VC)

$$R_{MO}(\%) = 99,700 + 1,2412 \times [H_2O_2]_0 + 0,1688 \times [Fe^{2+}]_0 + 0,8875 \times T - 0,9750 \times [H_2O_2]_0^2 - 0,4300 \times [Fe^{2+}]_0^2 - 0,2725 \times T^2 - 0,630 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0 + 0,2525 \times [H_2O_2]_0 \times T - 0,07175 \times [Fe^{2+}]_0 \times T \quad (\text{Eq. IV-3})$$

$$R_{VC}(\%) = 99,0133 + 02,2563 \times [H_2O_2]_0 - 0,15771 \times [Fe^{2+}]_0 + 1,520 \times T - 1,3704 \times [H_2O_2]_0^2 - 0,8804 \times [Fe^{2+}]_0^2 + 0,1971 \times T^2 + 2,0575 \times [H_2O_2]_0 \times [Fe^{2+}]_0 - 1,1750 \times [H_2O_2]_0 \times T - 0,07850 \times [Fe^{2+}]_0 \times T \quad (\text{Eq. IV-4})$$

L'efficacité de décoloration de BM, MO et VC en mélange binaire ont été prédits par les équations. (IV-1) - (IV-4), et présenté dans le tableau IV.4, IV.5. Ces résultats indiquent de bons accords entre les valeurs expérimentales et prédites l'efficacité de décoloration.

La signification des paramètres correspondant dans le modèle de régression qui affectait la réponse mesurée (efficacité de la décoloration dans ce cas) a été prouvée par les valeurs p les plus petites (inférieures à 0,09).

Les termes significants sur la décoloration du mélange 1 sont :

BM : la température et l'interaction $[Fe^{2+}]_0 * T$

MO : les trois facteurs $[H_2O_2]_0$, $[Fe^{2+}]_0$ et T (les termes linéaires) ainsi que deux termes aux quadratiques ($[H_2O_2]_0$ et $[Fe^{2+}]_0$).

Les termes significants sur la décoloration du mélange 2 sont :

MO : La concentration initiale de l'oxydant $[H_2O_2]_0$, la température et $[H_2O_2]_0^2$

VC : La concentration initiale de l'oxydant $[H_2O_2]_0$, la température et $[H_2O_2]_0 * [Fe^{2+}]_0$

IV.2.4. Optimisation multi objectif

Lors de l'évaluation de plusieurs réponses par un plan d'expériences, la probabilité que les coordonnées des points optimaux pour chacune des réponses soient identiques est très faible. Il est nécessaire de déterminer un compromis afin que l'ensemble des réponses expérimentales atteignent les objectifs définis par l'utilisateur. S'il y a plusieurs réponses à évaluer, la notion de désirabilité va permettre d'assembler en un critère unique composite plusieurs autres critères. La notion de désirabilité a été définie et développée par E.C. Harrington en 1965 [11] et G. Derringer [12]. « Elle se base sur la conversion de toutes les réponses obtenues à partir de différentes échelles de mesure en une échelle identique de désirabilité sans dimension (désirabilité individuelle) ». Les valeurs des fonctions de désirabilité (d) sont comprises entre 0 et 1. La totalité des désirabilités individuelles sera ensuite réunie en une seule désirabilité globale que l'on nommera D et qui est leur moyenne géométrique.

Le but est de maximiser la fonction de désirabilité globale D, autrement dit de rechercher l'optimum qui consiste à déterminer les valeurs des facteurs dans le domaine expérimental étudié. Au cours de ce travail, le logiciel de plans d'expériences Minitab-16 a été utilisé.

A) Premier Mélange

Tableau IV.6 : Critères de la première optimisation.

Paramètre	Objectif	inférieur	Cible	Supérieur	Pondéral	Importer
Rendement%	Cible	70	90	100	1	1

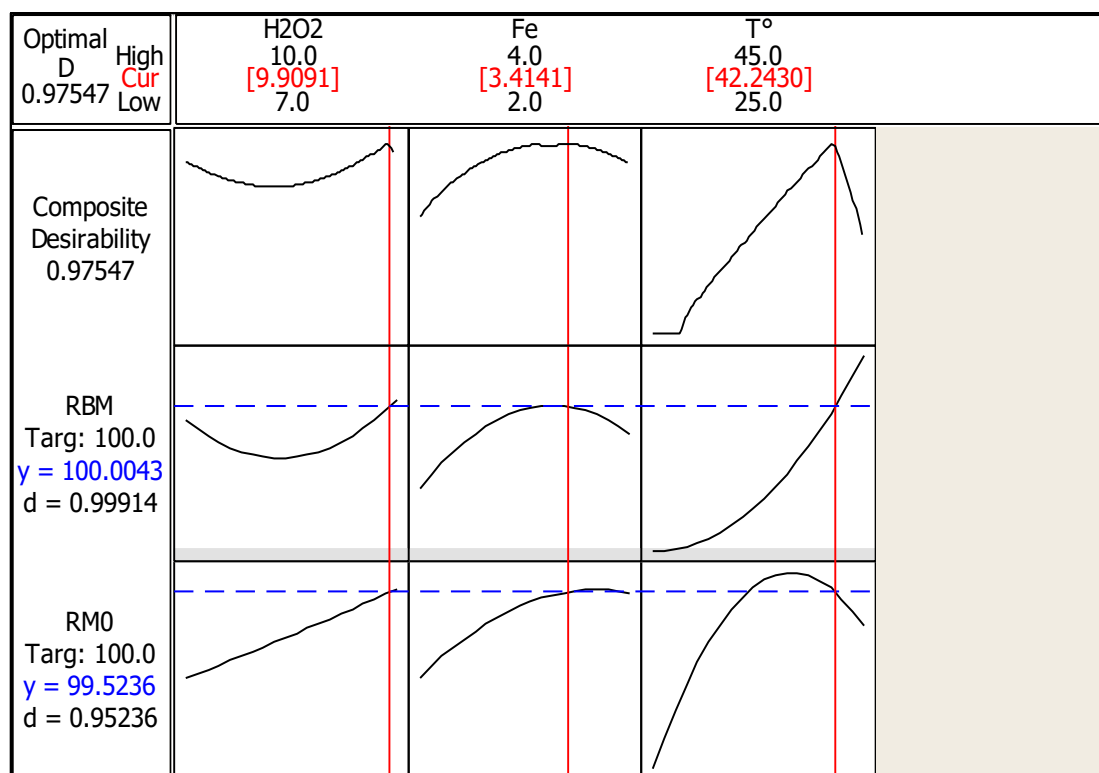


Figure IV.3: Optimisation du rendement du premier mélange binaire (BM+MO)

(BM=0,032mM+MO= 0,032mM, pH=3,sans agitation)

La désirabilité composite (0,97547) est proche de 1, ce qui indique que les paramètres semblent atteindre des résultats très favorables pour toutes les réponses dans leur ensemble. Toutefois, la désirabilité individuelle indique que les paramètres sont plus efficaces pour la maximisation du rendement de décoloration du BM ($d=0,99914$) que pour le rendement de décoloration du MO ($d=0,95236$).

Le rendement de décoloration du mélange (BM+MO) est obtenu avec une valeur de 100 % pour BM et de 99,52% pour le MO où la solution globale des facteurs est de 42,24°C pour la température, 9,9 ppm pour la concentration initiale en H₂O₂, 3,41 ppm pour la concentration initiale en Fe²⁺

B) Deuxième mélange

Tableau IV.7 : Critères de la deuxième optimisation

Paramètre	Objectif	inférieur	Cible	Supérieur	Pondéral	Importer
Rendement%	Cible	80	99	100	1	1

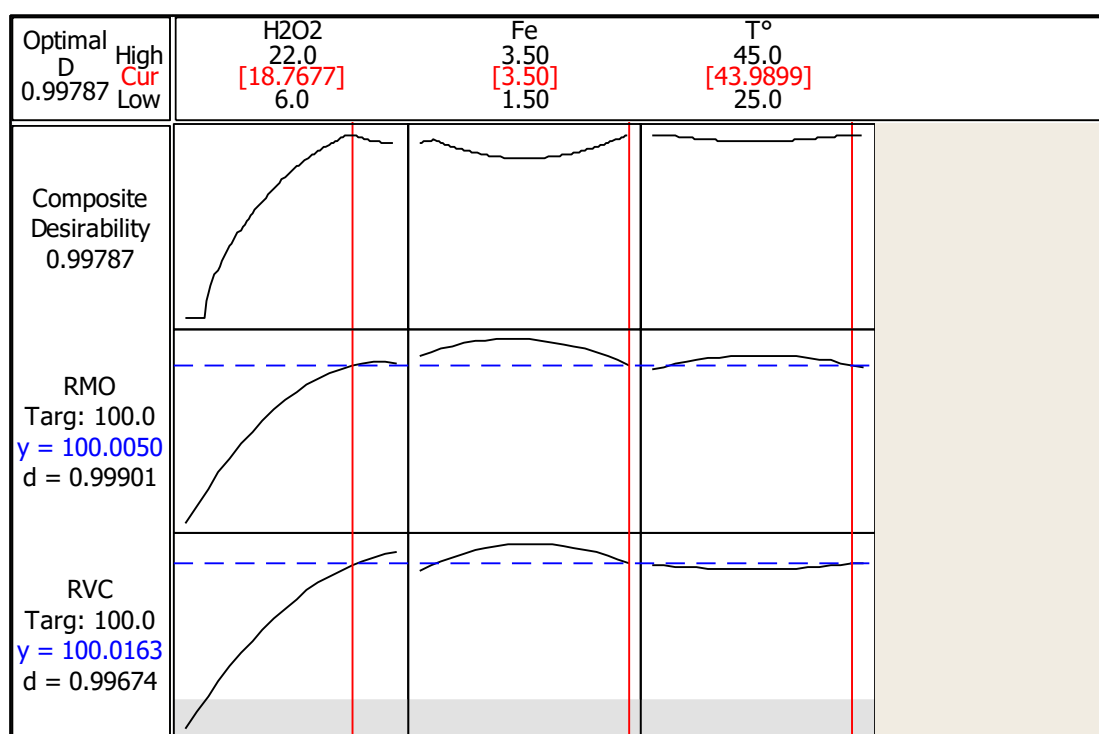


Figure IV.4: Optimisation du rendement du deuxième mélange binaire (MO+VC)

(MO=0,032mM+VC= 0,016mM, pH=3, sans agitation)

La désirabilité composite (0,9997) est très proche de 1, ce qui indique que les paramètres semblent atteindre des résultats très favorables pour toutes les réponses dans leur ensemble. Pour la décoloration des deux colorants MO et VC le R_t théorique égale la valeur de la cible ($R_t=100$). Le rendement de décoloration du mélange (MO+VC) est obtenu avec une valeur de 100 % pour MO et VC où la solution globale des facteurs est de 43,98°C pour la température, 18,76 ppm pour la concentration initiale en H_2O_2 , 3,5 ppm pour la concentration initiale en Fe^{2+} .

IV.3.Effet des sels des métaux sur la décoloration des colorants en mélange binaire

Pour étudier l'effet des métaux sur l'oxydation des colorants en mélange binaire on a testé trois sels de métaux (CuSO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4). Les concentrations des sels de métaux prises sont de 4mM. Pour un $\text{pH}=3$. Le réacteur utilisé de capacité 600 mL.

Les conditions expérimentales sont celle de l'optimisation multi objectif.

Pour le premier mélange : 9,9 ppm pour la concentration initiale en H_2O_2 , 3,41 ppm pour la concentration initiale en Fe^{2+} , La température du bain (eau distillée) est maintenue à $42,24^\circ\text{C}$.

Pour le 2ieme mélange :

18,76 ppm pour la concentration initiale en H_2O_2 , 3,5 ppm pour la concentration initiale en Fe^{2+} et La température du bain est maintenue à $43,98^\circ\text{C}$.

Mélange 1 : $\text{BM}+\text{MO}= 0,032\text{ppm de BM} + 0,032\text{ppm de MO}$.

Mélange 2 : $\text{MO}+\text{VC}=0,032\text{ppm de MO} + 0,016\text{mM de VC}$.

A) Mélange $\text{BM}+\text{MO}$

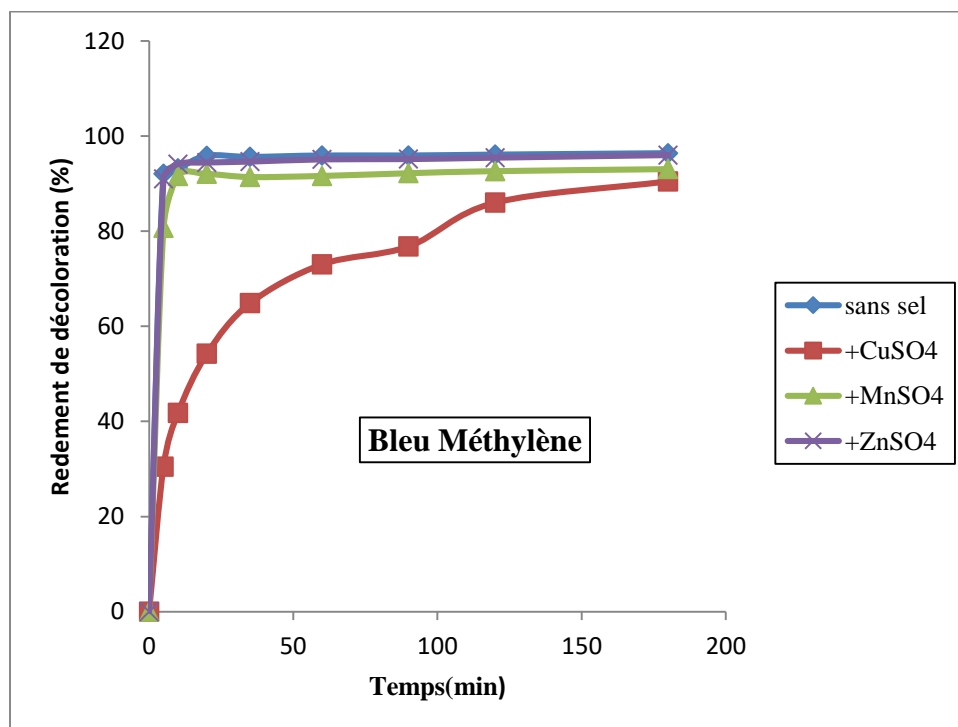


Figure IV.5 : Effet des sels des métaux sur la décoloration du Bleu Méthylène en mélange binaire $\text{BM}+\text{MO}$ (sans agitation, $\text{pH}=3$, $T= 42,24^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=9,9$ ppm, $[\text{Fe}^{2+}]_0=3,41$ ppm)

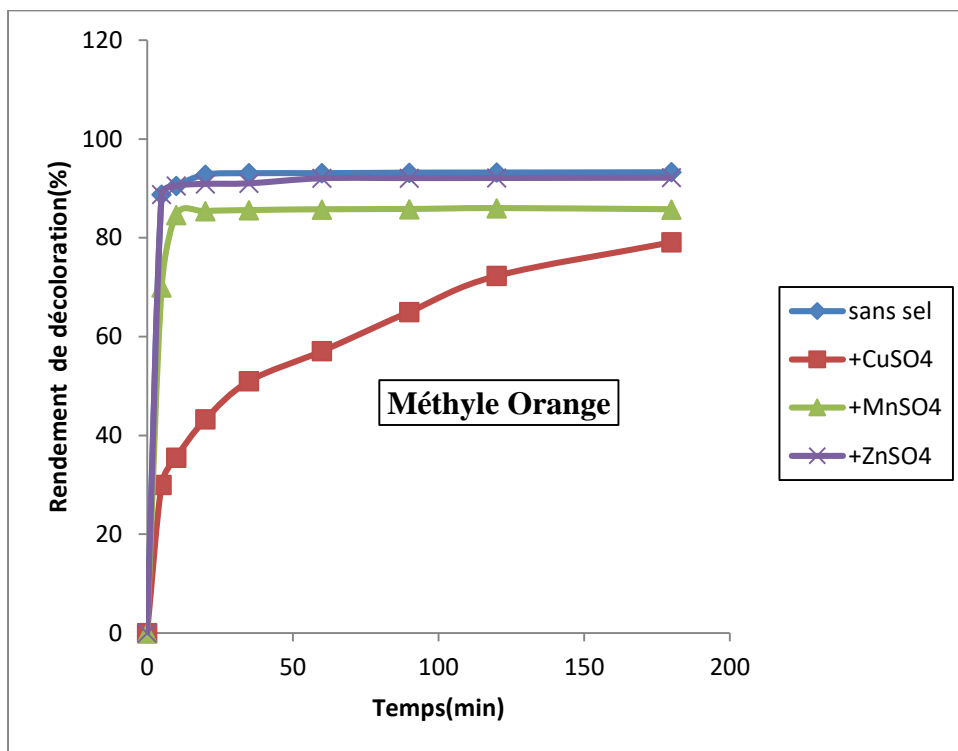


Figure IV.6 : Effet des sels des métaux sur la décoloration du Méthyle Orange en mélange binaire BM+MO (sans agitation, pH=3, T= 42,24°C, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=9,9$ ppm, $[\text{Fe}^{2+}]_0=3,41$ ppm)

B) Mélange MO+VC

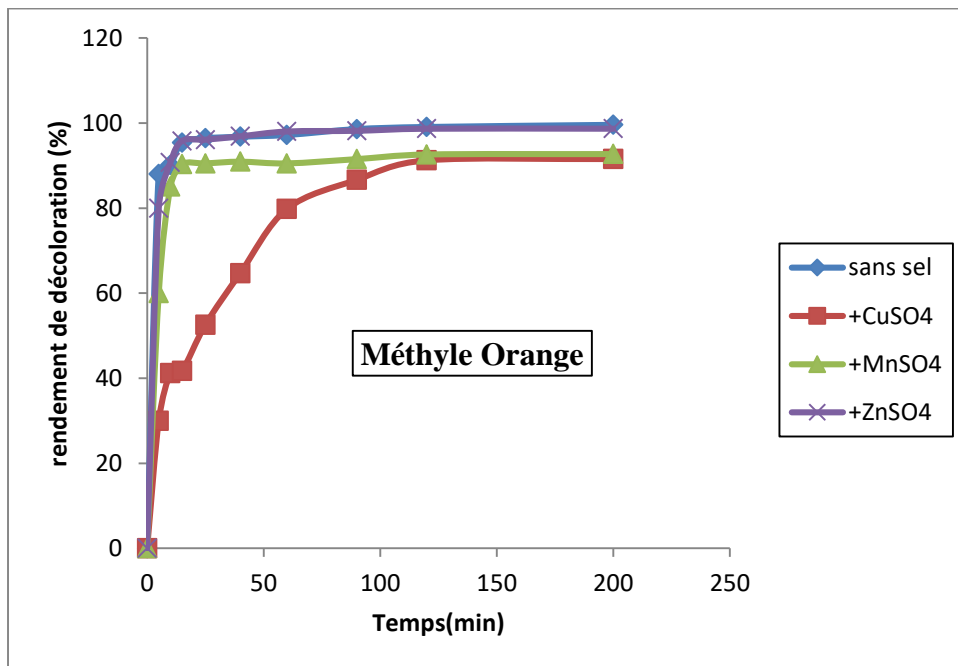


Figure IV.7 : Effet des sels des métaux sur la décoloration du Méthyle Orange en mélange binaire MO+VC (sans agitation, pH=3, T= 43,9°C, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=18,76$ ppm, $[\text{Fe}^{2+}]_0=3,5$ ppm)

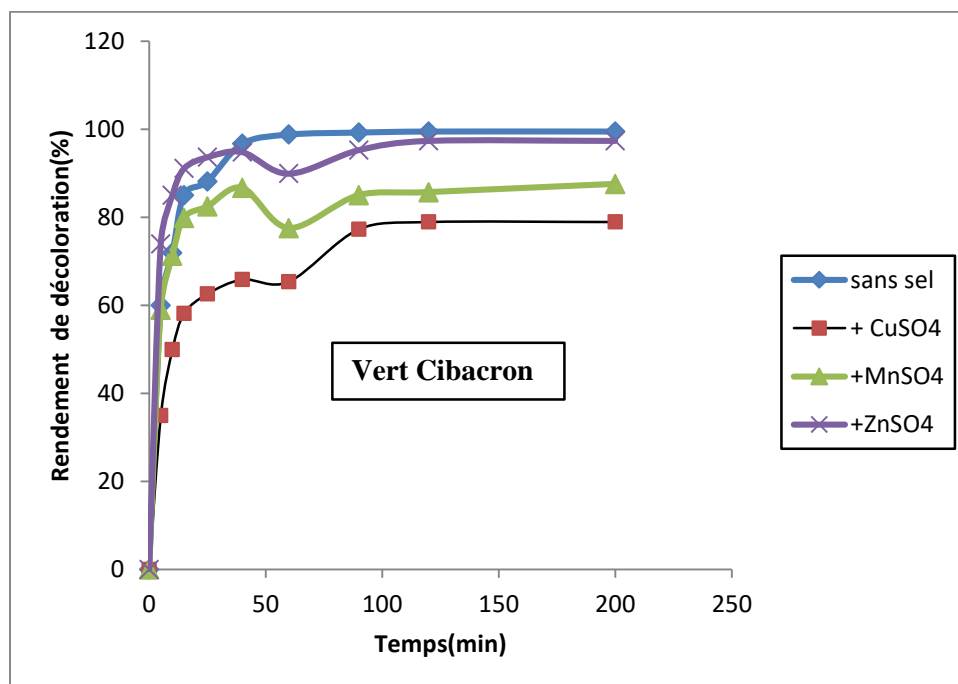


Figure IV.8 : Effet des sels des métaux sur la décoloration du Vert cibacron en mélange binaire MO+VC (sans agitation, pH=3, T= 43,9°C, $[H_2O_2]_0=18,76$ ppm, $[Fe^{2+}]_0=3,5$ ppm)

D'après les courbes, l'efficacité de décoloration des deux mélanges en fonction du temps, on peut distinguer que les sulfates de cuivres et les sulfates de manganèse diminuent le rendement de décoloration du mélange.

-Mélange BM+MO

En présence d'une concentration de 4mM en sulfate de cuivre, l'efficacité de décoloration de Bleu méthylène diminue jusqu'à 87,2%, et jusqu'à 79,09 % pour le Méthyle Orange, cependant Pour une concentration de 4mm de sulfate de manganèse l'efficacité de décoloration diminue jusqu'à 92,64% pour le BM et à 85,75% pour le MO.

-Mélange MO+VC

En présence d'une concentration de 4mM en sulfate de cuivre, l'efficacité de décoloration du Méthyle Orange diminue jusqu'à 92,65%, et à 78,97 % pour le Vert Cibacron, cependant, pour une concentration de 4mm de sulfate de manganèse l'efficacité de décoloration diminue jusqu'à 92,74% pour le MO et à 87,59% pour le VC.

Donc le mécanisme réactionnel et le cycle catalytique deviennent plus compliqués. Cela peut s'expliquer que les ions Cu^{2+} et Mn^{2+} réagissent avec H_2O_2 pour produire des radicaux moins oxydant tel que $\text{H}_2\text{O}\cdot$. Entraînant ainsi une diminution des ions $\cdot\text{OH}$.

-Cependant pour l'effet du ZnSO_4 , d'après les figures (IV.5-IV.8) il apparaît clairement que l'effet de sulfate de zinc sur l'efficacité de décoloration est négligeable pour les deux mélanges binaires de colorants. Ce qui indique que le zinc reste stable et ne réagit pas dans la réaction avec le H_2O_2 . la légère diminution du rendement peut être due à l'effet des ions sulfates.

IV.3. Comparaison des effets des différents sels de métaux

Les figures (IV.9, IV.10) nous permettent de comparer les effets des différents sels métaux (ZnSO_4 , MnSO_4 , CuSO_4) sur l'efficacité de décoloration des deux mélanges binaires pour des concentrations de sels de métaux égales à 4 mM.

Mélange 1 : $\text{BM} + \text{MO} = 0,032\text{ppm}$ de $\text{BM} + 0,032\text{ppm}$ de MO .

Mélange 2 : $\text{MO} + \text{VC} = 0,032\text{ppm}$ de $\text{MO} + 0,016\text{mM}$ de VC .

D'après ces histogrammes nous constatons que l'effet du ZnSO_4 est négligeable sur rendement de décoloration du mélange, par contre le MnSO_4 et CuSO_4 diminuent le rendement de décoloration.

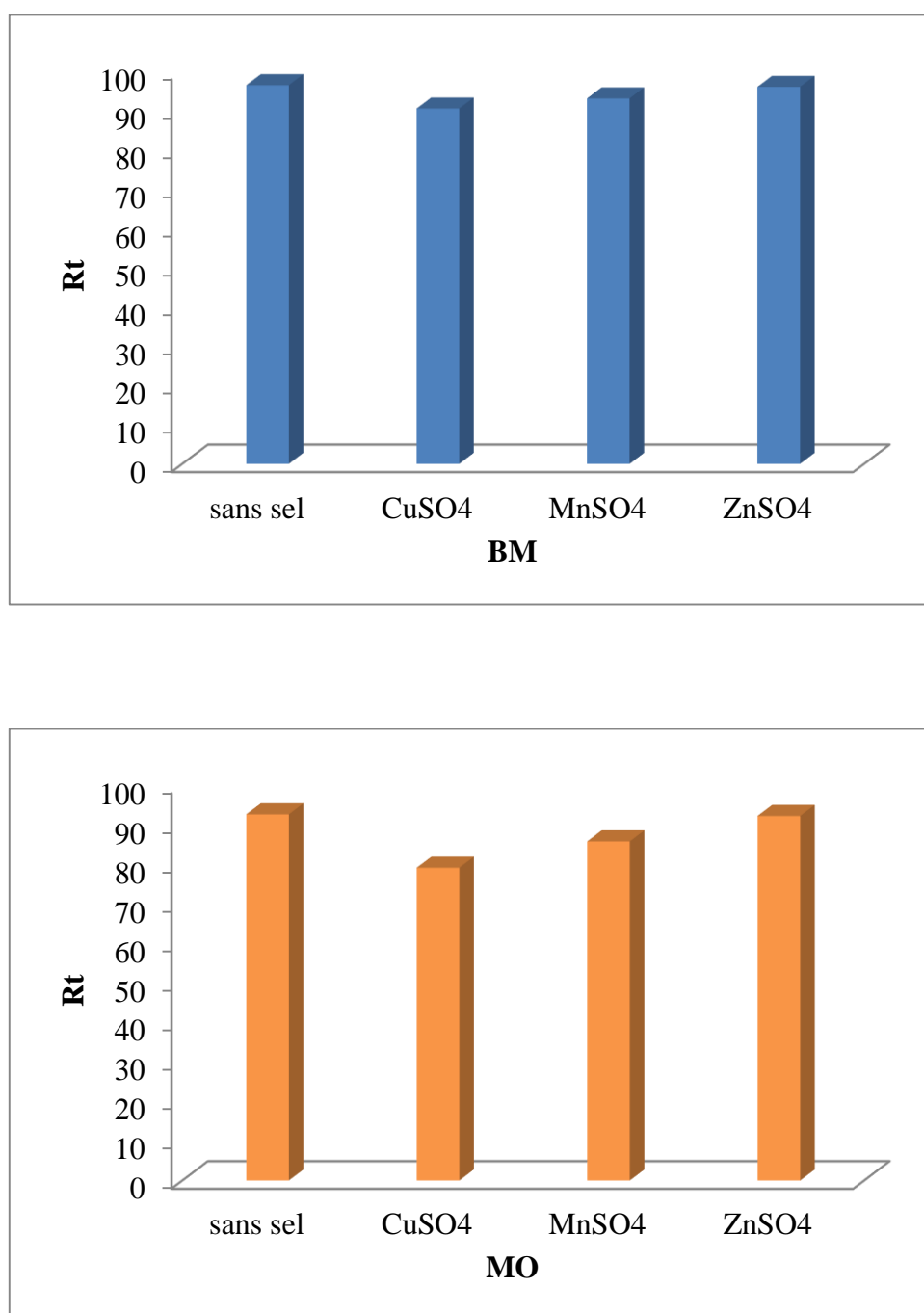


Figure IV. 9 : Histogramme d'effet des sels des métaux sur la décoloration du BM et MO en mélange binaire. (sans agitation, pH=3, T= 42,24°C, $[H_2O_2]_0=9,9$ ppm, $[Fe^{2+}]_0=3,41$ ppm)

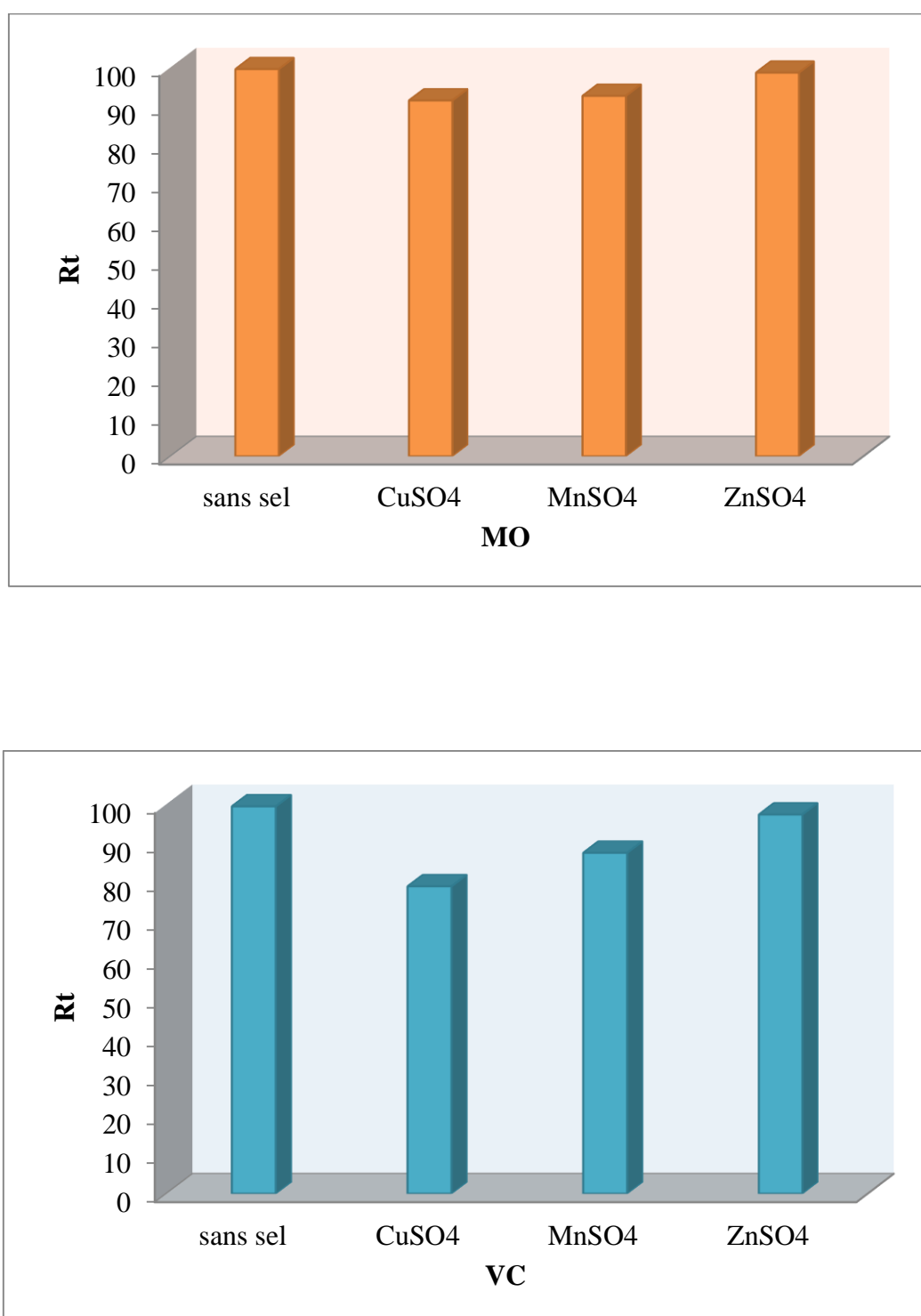


Figure IV.10 : Histogramme d'effet des sels des métaux sur la décoloration du MO et VC en mélange binaire (sans agitation, pH=3, T= 43,9°C, [H₂O₂]₀=18,76 ppm, [Fe²⁺]₀=3,5ppm)

D'après ces histogrammes nous constatons que le rendement de décoloration du mélange MO+VC suit l'ordre : $Rt(\text{sans sel}) > Rt(+ZnSO_4) > Rt(+MnSO_4) > Rt(+CuSO_4)$, le même ordre que le mélange 1.

IV.4. CONCLUSION

Ce chapitre a examiné et optimisé la capacité des modèles d'oxydations prédictifs du bleu de méthylène, de Méthyle Orange et de vert Cibcron en mélange binaire (multi-soluté) dans leurs solutions aqueuses. Pour deux systèmes binaires étudiés, l'optimisation a fourni une technique simple mais efficace et rapide pour l'optimisation multi objectif est menée pour optimiser la concentration initiale en Fe^{2+} , en H_2O_2 et la température pour un meilleur rendement de décoloration des mélange binaire de colorants.

On constate que lorsque la valeur de la désirabilité est élevée on a une réponse meilleure et proche de la valeur de la cible.

Le rendement de décoloration du mélange (BM+MO) est obtenu avec une valeur de 100 % pour BM et de 99,52% pour le MO. Où la solution globale des facteurs est de 42,24°C pour la température, 9,9 ppm pour la concentration initiale en H_2O_2 , 3,41 ppm pour la concentration initiale en Fe^{2+} . cependant le rendement de décoloration du mélange (MO+VC) est obtenu avec une valeur de 100 % pour MO et VC où la solution globale des facteurs est de 43,98°C pour la température, 18,76 ppm pour la concentration initiale en H_2O_2 , 3,5ppm pour la concentration initiale en Fe^{2+} .

En second lieu, une étude de l'effet des sels des métaux sur l'oxydation en mélange binaire a été portée. Les résultats montrent que les sels de cuivre et de manganèse diminuent le rendement de décoloration quel que soit le type de mélange de colorants. Par contre le sel de zinc influe légèrement sur le rendement des deux colorants.

En fin, on distingue que l'efficacité de procédé Fenton est efficace, l'efficacité était moins élevé par rapport aux solutions de colorant sans sel métaux.

Références Bibliographiques

- [1] A. Bozdoğan, AM, Acar, GK. Kunt. *Détermination simultanée d'acetaminophen et de caféine dans des préparations de comprimé par calibrage spectrophotométrie multivariante des moindres carrés partiel*, Talanta, 1992 ; 39 (8) : 977-979.
- [2] CB. Oujda, FS. Rojas (2004), *Développements récents en spectrophotométrie à absorption ultra-violette/évidente dérivée*, analytica Chimica Acta, 518 (1): 1-24.
- [3] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev (2006), *Spectrophotometric investigation of the hetero-association of caffeine and thiazine dye in aqueous solution*, Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 64(3), 693–697.
- [4] I. Arnault, J.P. Christidès, N. Mandon, T. Haffner, R. Kahane, J. Auger (2003), *High performance ion-pair chromatography method for simultaneous analysis of alliin, deoxyalliin, allicin and dipeptide precursors in garlic products using multiple mass spectrometry and UV detection*, Journal of Chromatography, A 991 (2003)69–75.
- [5] P.L. Lopez-de Alba, L. Lopez-Martinez, L.M. de-Leon Rodriguez, *Simultaneous determination of synthetic dyes tartrazine, allura red and sunset yellow by differential pulse polarography and partial least squares. A multivariate calibration method*, Electroanalysis, 14 (2002) 197–205.
- [6] A.A. Pelaez-Cid, S. Blasco-Sancho, F.M. Matysik (2008), *Determination of textile dyes by means of non-aqueous capillary electrophoresis with electrochemical*, Talanta, 75, Issue 5, 15, 1362-1368
- [7] S. Sahin, C. Demir, S. Güçer, *Simultaneous UV-Vis spectrophotometric determination of disperse dyes in textile wastewater by partial least squares and principal component regression*, Dyes Pigment, 73 (2007) 368–376.
- [8] DA. Skoog, *Principes d'analyse instrumentale*. 6ème édition Canada; Thomson.
- [9] J.N. Yesuf, B.A. DeVantier, L.R. Chevalier (2008), *Isolute Equilibrium Studies for the Sorption of Basic Dyes on a GAC from Almond Shells : A Nonlinear Approach*, Water Air Soil Pollution, 8 :387-393.
- [10] J. Mesplede, J. Randon (2004), *Cent manipulations de chimie générale et analytique*, Edition Bréal.
- [11] E. Harrington. *The desirability function*, Industrial Quality Control, 21, 494 - 498, 1965.
- [12] G. Derringer and R. Suich (1980), *Simultaneous optimization of several response variables*, Journal of Quality Technology, 12, 214-219.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif étudier l'élimination de trois colorants : le Bleu de Méthylène, Vert Cibacron et le Méthyl Orange, en solution à un seul soluté et en mélange binaire par le procédé d'oxydation avancée Fenton. Cette étude est divisée en trois parties expérimentales.

La première s'est basée sur l'étude de l'interaction entre huit (08) facteurs qui pouvant avoir des effets significatifs sur la dégradation de trois colorants choisis. Les effets des facteurs ont été évalués statistiquement à l'aide de la conception de dépistage Plackett-Burman qui a extrait des informations précieuses sur les paramètres les plus importants et leurs interactions. Les résultats d'analyse ANOVA de la variance a donné la valeur p de 0,000 pour les trois polluants, cela indique qu'on a une bonne régression du modèle. En effet, l'ajustement était presque parfait car la constante de corrélation était égale à 0,983-0,966 et 0,841 pour le MO, BM et VC respectivement. Le modèle mathématique du rendement de dégradation du polluant en fonction des différents paramètres a été développé.

Les concentrations initiale en de peroxyde d'hydrogène, de Fe^{2+} , le pH et la température sont les facteurs les plus importants pour favoriser l'efficacité de la réaction (la valeur p était très fortement significative pour ces trois colorants).

Cependant, le facteur clé de la réaction de Fenton était le $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$.

Dans la deuxième partie de travail est consacrée à l'optimisation selon le plan de Box-Behnken. Ce plan permet de modéliser et d'optimiser le système en forme quadratique prenant en considération trois facteurs : la concentration initiale en H_2O_2 , en Fe^{2+} et le pH.

L'analyse de la variance ANOVA a donné les significations et les non significations des facteurs étudiées. La régression du modèle est linéaire comparant les valeurs du rendement théorique et expérimental. En effet, l'ajustement était presque parfait.

Les résultats de l'optimisation du modèle donnée par le logiciel Minitab 16 est :

- Pour le premier colorant le Bleu Méthylène :

8,50ppm pour la concentration initiale en H_2O_2 ,

3,0256ppm pour la concentration initiale en Fe^{2+}

3,02 pour **pH** de la solution, pour un rendement $R_t = 99,00\%$.

-Le deuxième colorant le Vert Cibacron : Le rendement est obtenu avec une valeur de 96,0%,

26,96ppm pour la concentration initiale en H_2O_2 ,

2,23ppm pour la concentration initiale en Fe^{2+}

3,15 pour le **pH** initial de la solution.

- Le troisième colorant le Méthyle Orange : L'élimination est de 100% de MO.

[H₂O₂]₀=2ppm ;

[Fe²⁺]₀=3ppm

pH=2,98.

Dans la troisième partie de travail, on a appliqué la méthode des surfaces de réponse en choisissant le plan 'Box-Behnken 'pour avoir un meilleur rendement de décoloration des mélanges binaires de colorants (Bleu Méthylène + Méthyle Orange et Vert Cibacron + Méthyle Orange).

Le modèle mathématique permet de donner la relation polynomiale entre le rendement et tous les termes.

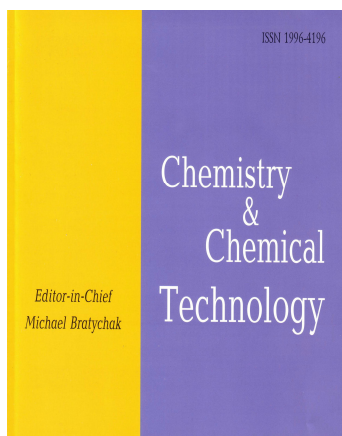
L'optimisation multi-objective est menée pour optimiser la concentration initiale en Fe²⁺, en H₂O₂ et la température de la solution pour un meilleur rendement de décoloration du mélange de polluant. En plus, une étude de l'effet des sels des métaux sur l'oxydation en mélange binaire a été portée. Les résultats montrent que les efficacités de procédé Fenton est différente dans les deux mélanges. L'efficacité de dégradation des mélanges de colorants en présence de sel de métal est moins élevée que les mélanges de colorants sans sel de métal.

Les résultats obtenus ont permis de montrer que ces polluants disparaissent totalement des solutions.

En perspective, on propose de :

- Identifications des produits de dégradation par des méthodes d'analyse plus performante comme L'HPLC, DBO, DCO et COT.
- Approfondir les mécanismes de dégradation de polluants testés en se basant sur les techniques de caractérisations.
- Etude de la biodégradabilité et la toxicité des produits de dégradation.
- Traitement des solutions réelles contenant plusieurs polluants (colorants, métaux lourds, etc.) afin d'étudier l'effet de la compétition et aussi s'approcher de cas réelle.

Annexe



Lviv Polytechnic National University

**Scientific-Technical Journal
"Chemistry & Chemical Technology"**

September 27, 2021

Dear authors,

This is to confirm your paper: **INTERACTION EFFECTS OF OPERATING PARAMETERS DURING THE OXIDATION OF DIFFERENT DYES BY THE FENTON PROCESS. APPLICATION OF THE PLACKET-BURMANN DESIGN** by *Imene Djeghader, Farida Bendebane, Fadhel Ismail* is accepted for the publication in the journal "Chemistry & Chemical Technology" and now is under editing process.

Registration number of the paper is 509/08.02.21.

Best regards,

Dr. Olena Shyshchak
Executive secretary

INTERACTION EFFECTS OF OPERATING PARAMETERS DURING THE OXIDATION OF DIFFERENT DYES BY THE FENTON PROCESS. APPLICATION OF THE PLACKET-BURMAN DESIGN OF EXPERIMENTS

Imene Djeghader^{1,2}, Farida Bendebane^{1,3}, Fadhel Ismail^{1,2}

ABSTRACT

Some industrial effluents contain colorants hence the treatment of water before discharging it into the environment is necessary. In this context, the Fenton process is one of the most studied in recent times.

The aim of this work was to study interaction effects between eight (08) operating factors that can have significant effects on the degradation of three organic dyes having different structures; Cibacron Green, Methylene Blue and Methyl Orange. Effects had been evaluated statistically using the Plackett-Burman screening design which extracted valuable information on the most important parameters and their interactions.

Further, the goodness of the model fit was checked by the determination of the coefficient (R^2). The values of the determination coefficient ($R^2_{MO} = 0.9861$, $R^2_{MB} = 0.9669$, $R^2_{CG} = 0.8414$) indicated a good fit of the models. The process factors that affected degradation efficiency (Y) of dyes were then analyzed and illustrated using the Main effects plot and interactions plot, the most important value of (p) and (F) for the three dyes proved the validity of the model.

The results of these interactions between the factors allow us to understand and study the impact of each parameter on the elimination of dyes and to distinguish the key factor to upgrade the efficiency of the Fenton process.

Keywords: Fenton oxidation, Dyes removal, water treatment, Design of experiment, ANOVA analysis.

¹Laboratory LOMOP,

²Department of Process Engineering, University Badji-Mokhtar, Annaba, Algeria

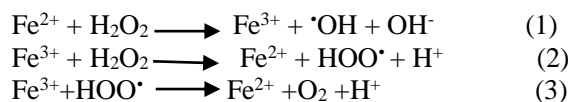
³Department of Chemistry, University Badji-Mokhtar, Annaba, 23000, Algeria

*Email: nourdjeghader@gmail.com

1. INTRODUCTION

The drainage of industrial effluents such as in textile, tannery or printing factories often presents a polluting discharge that is difficult to biodegrade. The conventional treatments currently used are not very reliable and no longer meet the requirements of environmental protection. Over the past two decades, advanced oxidation treatment has proven to be a promising new technology for the degradation of many toxic and poorly biodegradable organic pollutants.

The Fenton reaction, which involves hydroxyl radicals as the primary oxidants, is one of the most useful oxidation processes that can effectively degrade various substrates. Although more than a century Henry JH Fenton [1,2] discovered the oxidation of polyhydric alcohols and organic acids during the reaction between Fe (II) and H_2O_2 , it is only in recent decades that more research has been carried out so far on the Fe^{2+}/H_2O_2 system, whether at the level of the interaction mechanism [3,4] or at the level of applications in the oxidation system of organic pollutants in an aqueous medium [5-7], as well as for different types of water: drinking water [8], explosives discharges [9,10]. The main advantage of the Fenton treatment is the complete destruction of contaminants into harmless compounds such as carbon dioxide, water and inorganic salts. The Fenton reaction causes the oxidant to dissociate and the formation of highly reactive hydroxyl radicals ($\bullet OH$) which attack and destroy organic pollutants [11]. Depending on the structure of the organic compound, the hydroxyl radical can react with unsaturated compounds (vinylics and aromatics) more easily and faster than aliphatic compounds [12,13]. The classic description of the traditional Fenton treatment is based on three main reactions (Eq.1-3) [14].



Although Fenton oxidation is mostly described in the above simple steps (Eq.1-3), the process is more complex, as it includes many other interactions. Generally, these processes can be regrouped into initiation, propagation, and termination reactions [15].

Cibacron Green (CG), Methylene Blue (MB) and Methyl Orange (MO) are three dyes found mainly in industrial effluents; The CG is an azo dye which poses a real problem of water contamination due to the activity of local industries. According to the literature, its degradation has been bit studied. MB is one of the cationic dyes widely used in the dyeing of several supports, in particular silk, cotton, wood and for the temporary coloring of paper [16,17] as well as in the chemical, biological and medical fields. . MO is an azo dye chosen as a representative model of anionic organic pollutants because it is one of the well-known weak acids and widely used in the paper, printing, textile and pharmaceutical industries [17], its modest biodegradability has attracted the attention of scientists in the environmental field. Therefore, the removal of these dyes from wastewater is necessary for human and environmental health. For many process optimization problems in industries, the interactions between factors are of great concern to many researchers, so they must be properly investigated. The root cause of the problem is sometimes due to the interaction between the factors rather than the individual effect of each factor on the response [18]. To specify the nature of an interaction, it is necessary to determine the effect of each factor for various conditions of the other factors. However, we have to look for more information obtained gradually and clearly with a minimum of experiments and with very small errors. The simplest way to solve this problem is to use a fractional "Plackett - Burman" factorial design in which two levels are chosen for each factor. The combinations of some factors according to this design of experiments are then necessary. Thus, the effects of the factors and their interactions as well as the mathematical modeling of the response which is the yield of degradation of dyes using the Fenton process of advanced oxidation, make the main objective of this study.

2. Experimental

2.1. Reagents

The chemical structures of dyes Cibacron Green $\text{C}_{60}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_{16}\text{NiO}_{21}\text{S}_7 \cdot 6\text{Na}$ (CG), Methylene Blue $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ (MB), Methyl Orange $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ (MO). Hydrogen peroxide H_2O_2 (30%, Merck), ferrous sulfate $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich), sulfuric acid H_2SO_4 (97%, Shanghai Chemical Reagents), HCl (60%, Shanghai Chemical Reagents) and NaCl (99%, Sigma-Aldrich), are the chemicals used in this work.

2.2. Experimental procedure

The experimental device was consisted of a perfectly agitated reactor (reactor batch with a capacity of 600 ml) in which a volume of 500ml of solution to treat, was introduced. The aqueous solutions of dye were prepared using distilled water. The pH of the solution was measured by a pH-meter (Ph 7110-inolab- WTW). The agitation was ensured with a mechanical stirrer (Janke& Kunkel RW 20). The dye discoloration was made by a Fenton's reagent which consisted of a mixture of FeSO_4 and H_2O_2 . The concentration of the dye in the mixture for a reaction time $t=60$ min was found by measuring the absorption intensity at 619 nm for CG, 664 nm for MB and 472 nm (pH=4) 500 nm (pH=3) 510 nm (pH= 2) for MO. The used cells of the UV/Visible spectrophotometer "SECOMAM-PRIM" were in quartz 1 cm thick. H_2O_2 concentration was measured using the iodide colorimetric method [19, 20].

The degradation efficiency (Y) of dye was determined by equation 4.

$$Y(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Where C_0 (mg/L) and C_t (mg/L) are the initial concentration of dye at reaction time t (min).

2.3. The Plackett-Burman Design

2.3.1. Data Collection

The Plackett - Burman Design (PBD) of the MINITAB 16 statistical software was used to screen 08 factors in 24 experimental runs in order to follow the oxidative elimination of CG, MO and MB. This design is one of the orthogonal column matrices composed only of the values +1 or -1. The Experimental design can be used to get

a valid statistical significance tests for the factors examined with a minimum number of experiments. Just to consider the factors affecting the response at two levels (+1 and -1), the initial concentration of dye, Fe^{2+} , H_2O_2 and NaCl, the pH, the temperature of the solution, the stirring speed, the nature of the acid used to acidify the solution (HCl, H_2SO_4) were studied within the experimental limits of operation, after several preliminary tests. The domain of each factor of the dyes is shown in Table 1.

2.3.2. Data Analysis

The effects of the different factors on the responses and their interactions were analyzed using the variance (ANOVA), this analyzer had included Fisher test (F test), it is associated to the probability (p-value) and the coefficient of determination (R^2) which measures the quality of the model. It consists to identify the significant factors and their corresponding coefficients, so

that factors levels can be managed. Large F (>1) and low p value (<0.05) indicates good fit of the model to the experimental data.

R^2 explains as the degree of fitness of the mathematical model with the experimental data, it ranges between 0 and 1. Higher value of R^2 is important. Experimental design, data analysis, plotting of main effects and interactions were performed with MINITAB 16 statistical software, All trials were tested at 95% confidence level.

Due to use eight factors, the experimental design will be a matrix of 12 experiments. For more precision, we have duplicated the chosen design, which conduct us to matrix of 24 trials (Table A1-A3).

Table 1

Levels and units of eight operating parameters

Dyes	Level	[dye] ₀ mg/L	[Fe ²⁺] ₀ mg/L	[H ₂ O ₂] ₀ mg/L	pH	[NaCl] ₀ mg/L	T °C	V rpm	Acid
CG	Low (-1)	16.59	2.23	6.12	2	0	17	0	HCl
	High (+1)	73.5	7.26	10.2	4	233.8	45	400	H ₂ SO ₄
MB	Low (-1)	2	0.2	1	2	0	17	0	HCl
	High (+1)	10.42	2	14	4	496	45	400	H ₂ SO ₄
MO	Low (-1)	8	2	1	2	0	17	0	HCl
	High (+1)	28	6	10	4	496	45	400	H ₂ SO ₄

Table 2

Analysis of variance (ANOVA) of the regression model from the Plackett-Burman design of CG, MB and MO discoloration in coded units.

Term	Effect			Coef.			F			p		
	CG	MB	MO	CG	MB	MO	CG	MB	MO	CG	MB	MO
constant				72.661	41.678	67.73	9.94	54.81	132.92	0.000	0.000	0.000
[H ₂ O ₂] ₀	28.41	14.18	-6.91	14.208	7.095	-0.76	35.31	19.50	16.95	0.000	0.001	0.001
pH	22.54	44.81	-15.7	11.271	22.405	-7.88	22.22	194.47	88.06	0.000	0.000	0.000
[Fe ²⁺] ₀	16.05	19.30	8.44	8.027	9.653	2.109	11.27	36.10	25.25	0.004	0.000	0.000
[Dye] ₀	2.406	3.199	-33.5	1.203	1.600	-1.676	0.25	0.99	398.74	0.622	0.335	0.000
T	13.56	38.80	17.99	6.783	19.400	0.720	8.05	145.80	114.86	0.012	0.000	0.000
V	-5.159	-10.78	32.04	-2.580	-5.390	0.080	1.16	11.26	364.16	0.298	0.004	0.000
[NaCl] ₀	-2.713	-13.46	-0.81	-1.356	-6.730	-0.002	0.32	17.55	0.23	0.579	0.001	0.635
Acid	4.706	-11.52	12.47	2.353	-5.760	6.233	0.97	12.85	55.12	0.341	0.003	0.000
Lack of Fit							21653.79	4017.0	36.04	0.000	0.000	0.000

CG : R_{CG}²=84.14%,R_{CG}²(adj)=75.67%;MB: R_{MB}²=96.69%, R_{MB}²(adj)=94.93% ;MO: R_{MO}²=98.61%,R_{MO}²(adj)=97.87

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Variance analysis of the results (ANOVA)

Table 2 shows a summary of ANOVA results for each dyes MO,CG and MB. The values of p and F as a statistical indicator to assess which terms of the model are important and highly significant.

Based on the analysis of variance, the highly significant p = 0.000 for the three dyes, indicates good regression of the model. The effect of [H₂O₂]₀, pH and [Fe²⁺]₀ on the yield are very strongly significant (p ≤ 0.004). It is followed by the temperature effect (T) which is also very significant (p=0.000 and p = 0.012), in the evaluated experimental range. The positive sign of each factor indicates that the maximum value of these factors results in a higher response than with the minimum value.

The factors which have a negative sign indicate that the minimum value of this factor results in a higher response. The R² values of the CG, BM and MO elimination responses obtained in the present study, are 84.14%, 96.69% and 98.61%

respectively, greater than 80%. This indicated that only 15.86 %, 3.31% and 1.39 of the total dissimilarity might not be explained by the empirical model. According to Joglekar and May [21] for a good fit of the model, the correlation coefficient should beat a minimum of 80%.

3.2. Mathematical model equation

The regression coefficients with the coded units (Tables 2) are used in the model equations, representing the relationship between the responses and the studied factors:

$$Y_{CG}=72.661+14.208[H_2O_2]_0+11.271pH +8.027 [Fe^{2+}]_0 +1.203[CG]_0+6.783T-2.58V -1.356 [NaCl]_0 + 2.353Acid. \quad (5)$$

$$Y_{MB}=41.678+7.095[H_2O_2]_0+22.405pH+9.653[F e^{2+}]_0+1.6[MB]_0+19.4T-5.39V-6,73[NaCl]_0- 5.76Acid. \quad (6)$$

$$Y_{MO}= 67,73 -0.768[H_2O_2]_0-7.87pH+2.109 [Fe^{2+}]_0- 1.676 [MO]_0+0.720T+0.080V-0.002 [NaCl]_0 + 6,233 Acid. \quad (7)$$

3.4. Interaction Plot for Yield

3.3. Main effects plot

The main effects plot is used to check the difference between the means of one or more factors; it represents the average response of each level of factor connected by a line. In the case of a two-level factor, the response increases or decreases from low level to high level. The difference in the response is the main effect of the factor. To compare the impact of each factor on the degradation efficiency of dyes, the effects of the different factors in the form of graphs of the main effects were plotted (fig. 1-3).

Interaction diagrams are graphical tools for looking the interactions or dependencies between factors. If the effect of one process parameter depends on the level of the other parameters, interaction will occur.

The absence of interaction graphically is showed by parallels, if there is an interaction effect, the two lines will intersect each other [18]. Fig.(4-6) illustrate the interaction plot for discoloration yield of the three dyes.

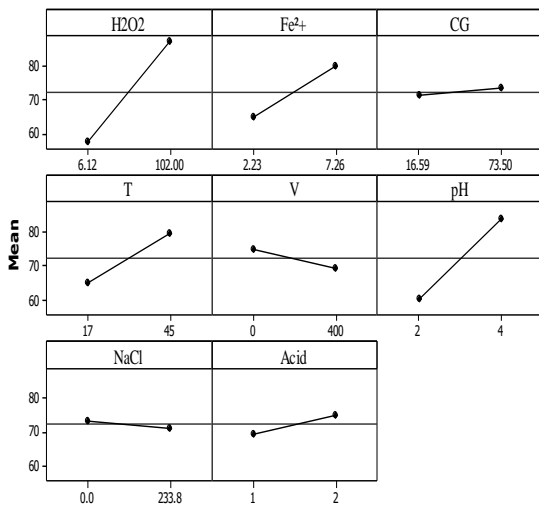


Fig.1. Main effects plot for Yield (CG).

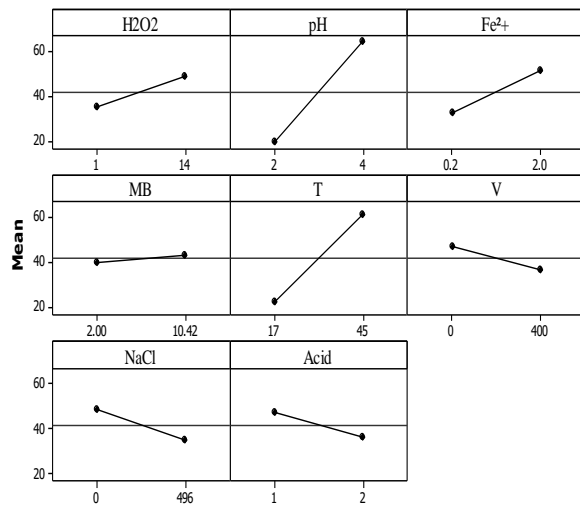


Fig.2. Main effects plot for Yield (MB)

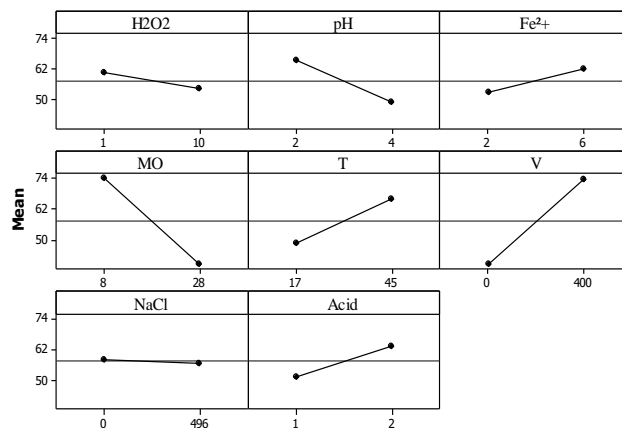


Fig.3. Main effects plot for Yield (MO).

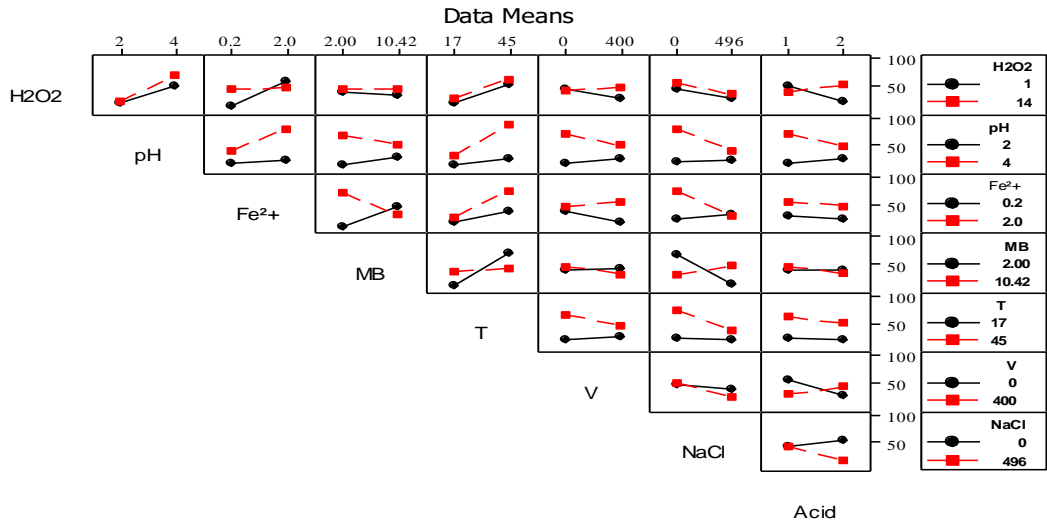


Fig.4. Interaction Plot for Yield (MB).

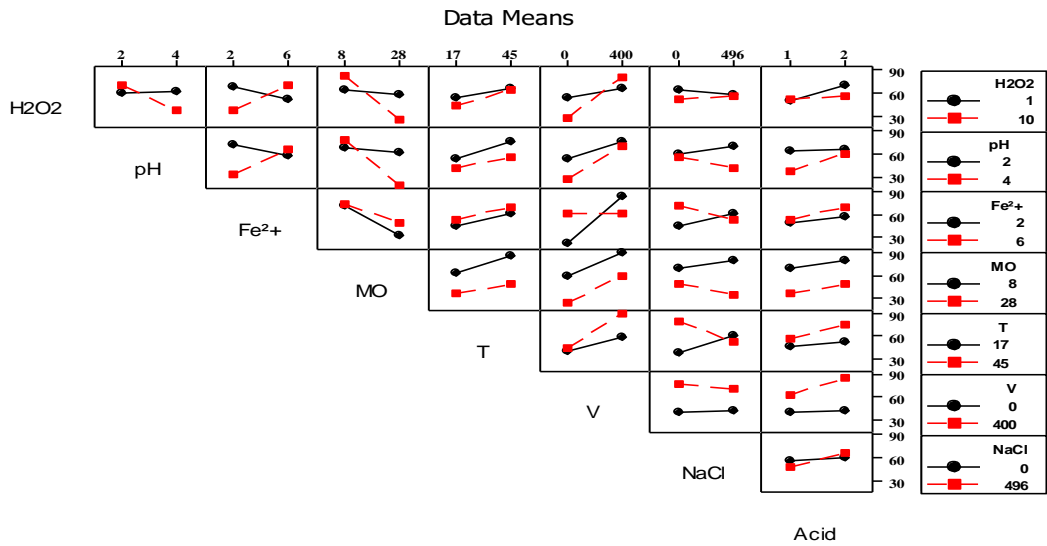


Fig.5. Interaction Plot for Yield (MO).

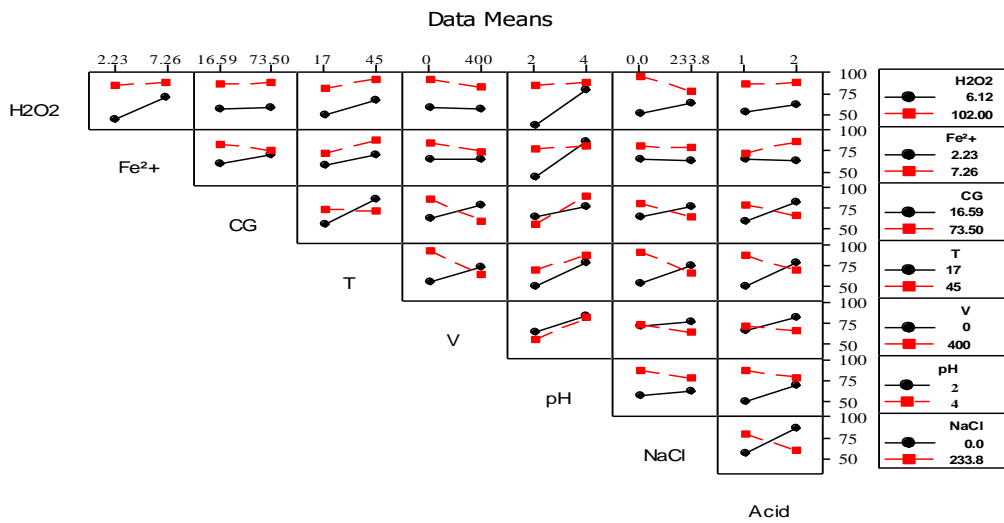
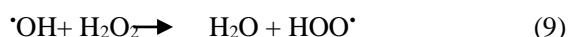
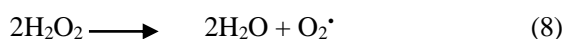


Fig.6. Interaction Plot for Yield (CG).

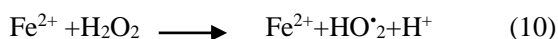
3.5. Interpretation of the results obtained from the various diagrams

- Effect of initial H₂O₂ concentration

The degradation efficiency of dyes (CG and MB) increases when [H₂O₂]₀ is high (fig.1,2), because hydrogen peroxide is the source of hydroxyl radicals, responsible for the degradation of organic material, therefore the probability of contact between dyes molecules with the free hydroxyl radicals increases. However the efficiency of MO degradation decreases when [H₂O₂]₀ increases (fig. 3), interactions were observed with all the parameters studied "line 1" (fig.5). This is due to the scavenging of ·OH by an excess of H₂O₂ which conducts to the generation of radicals less reactive like HOO·, its oxidation potential too lower than ·OH [22] as shown below:



In addition, the excess of H₂O₂ reacts with ferric ions to form a hydroperoxyl radicals [23] according to equation 10.



-Effect of pH

The discoloration of MO at pH 2-4 has a significant negative effect (fig. 3) therefore the optimum pH is between 2 and 4, this is confirmed by the study of W. Luo [24] and N. Youssef [25] who has noticed that the optimum pH values for MO degradation were reached at 2.5 and 2.7, as well as the pH interacts with [H₂O₂]₀ and [Fe²⁺]₀ (fig.5); On the other hand for the MB and the CG the pH has a very important positive effect (fig. 1,2) and an interaction with the [H₂O₂]₀ (fig. 4, 6) . Therefore the pH=4 favors the discoloration yield of these two dyes.

- Effect of the initial concentration of [Fe²⁺]₀

The discoloration yield of the three dyes (CG, MO and MB) increases when [Fe²⁺]₀ is higher in the selected range (fig.1- 3) . These results are in agreement with those of Hashemian *et al* [26] and Sun [7] who also observed that the rate of degradation enhances once the concentration of ferrous ions increases. Indeed more hydroxyl

radicals HO· are produced when [Fe²⁺]₀ increase according to equation 1.

So Fe²⁺ has a very important effect to trigger the decompositions of H₂O₂ in order to generate HO· in the Fenton process.

- Effect of the initial dye concentration

Another important parameter that may be affect the rate of degradation, is the initial concentration of organic dyes. The effects of [MB]₀ and [CG]₀ have a powerless positive impact on the discoloration yield of the two dyes (fig.1,3). This can be explained by the increasing of the frequency of collisions between reactants when their concentration increases. Thus, the frequency of effective collisions that cause a reaction will be also high. Increasing the amount of dye molecules per unit of volume increases the probability of collision between organic material and ·OH, this conducted to increase the efficiency of discoloration [27]. However, the effect is negative for MO (fig.3), this is due to the strong interaction with [H₂O₂]₀ (fig.5) which has a negative effect because its excess in the solution leads to the generation of ·OOH less reactive than ·OH (reactions 8, 9) which strongly and negatively influences the yield.

- Effect of temperature of the solution:

The temperature has a very important positive effect on discoloration efficiency of the three dyes (fig.1- 3). When the temperature increases, the reaction velocity increases between ferrous ions and H₂O₂, this phenomenon causes the generation of hydroxyl radicals [28].

In additional, a higher temperature could provide more energy for the reactive molecules to overcome the activation energy of the reaction [29]. We can observe interactions between temperature and [MB]₀, [CG]₀ (fig.4,6) but for MO, only one interaction with [H₂O₂]₀ can be seen (fig.5). However, carrying out the reaction at a temperature above 45°C may decrease the discoloration yield. Generally, a higher temperature could have an influence on the decomposition of H₂O₂ into water and oxygen.

- Effect of stirring speed

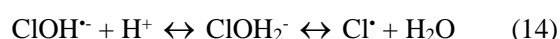
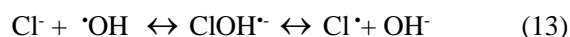
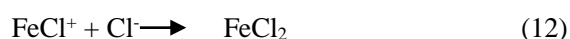
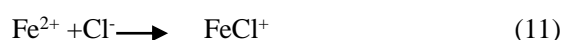
It is observed from figures 1 and 2 that the stirring speed (V) has a negative effect against the elimination of CG and MB, these observations can be explained by the interaction of the effect of the dye concentration and the

temperature (fig.4,6), the both factors neglected the effect of stirring speed.

But when the speed reached 400 rpm, a positive effect on discoloration of MO was observed which can be explained by the strong interaction between $[H_2O_2]_0$ and $[Fe^{2+}]_0$ (fig.5), thus $[H_2O_2]_0$ has a negative effect on the yield and the stirring speed has a positive effect to promote the contact of reactants and also affects the mass transfer between the chemical species.

- Effect of Initial Salt Concentration $[NaCl]_0$

The discoloration of the three dyes mentioned above that $[NaCl]_0$ has no effect on the degradation of CG and MO in the experiment range (fig.1,3), so it can be explained that the addition of a higher concentration of ferrous ions could break the inhibition from chloride ions. It means, there is a strong interaction between $[NaCl]_0$ and $[Fe^{2+}]_0$ (fig.5). On the other hand, the Methylene Blue, has a negative effect when the $[NaCl]_0$ increases from 0 to 496ppm. This is due to the strong interaction between $[Fe^{2+}]_0$ and $[MB]_0$ (fig.4): the interaction of chloride with Fe^{2+} ions can produce complex chemicals according to reactions 11 and 12) or scavenger of hydroxyl radicals (reactions 13,14) [30,31]:



Another interpretation may explain that the interaction between $[NaCl]_0$ and $[MB]_0$ is due to the increased degree of aggregation of the ionic dye in water. Sometimes it is referred as a "common ionic effect" "which can greatly limit the solubility and ionization of dyes and the lower ability of dye molecules to react with hydroxyl radicals [32]. Therefore, the addition of sodium chloride can reduce the electrostatic repulsive forces between the dye anions which increase the tendency for the dye species to aggregate [33].

- Effect of the Nature of the acid used to acidify the solution

Generally the anions Cl^- and SO_4^{2-} commonly coexist with dyes in wastewater. The using of acids like H_2SO_4 enhances the discoloration efficiency of CG and MO solutions (fig. 1,3). On

the other hand, the discoloration of the MB solution is favored by hydrochloric acid (fig.2). However, it is advisable to use sulfuric acid because it corresponds to the iron salt used and this to avoid the formation of complex compounds.

4. CONCLUSION

The results of the eight-factor interactions showed the relation between these parameters, but there was a difference in the degree of influence of the studied effects because it depends on the structure of organic dyes, so each dye has a self structure (types of hydroxyl substituent and their position, the length of the main chain *etc.*), as well as the choice of the limits of the factors that may cause a risk of not showing the effect of factors, if the levels are too close or too far from each other.

ANOVA analysis of variance gave the signification or the non-signification of the factors; the p-value of 0.000 for the three pollutants indicated the good regression of the model. The linear regression was compared between the values of the theoretical efficiency given by the mathematical model and the values of the experimental yield. Indeed, the adjustment was almost perfect as the correlation constant was equal to 0.9861-0.9669 and 0.8414 for the MO, MB and CG respectively.

The concentrations of hydrogen peroxide and Fe^{2+} , pH and temperature are the most important factors to promote the efficiency of the reaction (p-value was very strongly significant for these three dyes). However, the key factor for the Fenton reaction was the $[H_2O_2]_0$, because it had an effect of interaction with all the factors. The variation of this concentration varies the effect of the other factors and the efficiency of the reaction: it is the origin of the hydroxyl radicals, however, more H_2O_2 may conduct to reduce the degradation of the pollutant, this is the case of MO oxidation. The application of the Plackett-Burman design (PBD) had proven to be an efficient and rapid method to identify the most critical factors that influence the degradation of the three dyes, their interaction, and the quality of the Fenton process.

References

- [1] Fenton, H. J. H.; Jackson, H. J., *J. Chem. Soc., Trans.*,1899, 75 (0), 1–11.
- [2] Fenton, H. J. H.; Jones, H. O., *J. Chem. Soc., Trans.*,1900, 77 (0), 69–76.
- [3] Li, Wuyang ,Xu, Lejin,(2019), *Acta .Chim.Sinica* ,2019,77,705-716.DOI: 10.6023/A190 30073.
- [4] Su, S., Liu, Y., Liu, X., Jin, W., & Zhao, Y.,*Chemosphere*,2019,218,83-92. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.098.
- [5] N. J. Durai, G. V. T. Gopalakrishna et al.,*The Royal Society of Chemi. Adv.*2020,,10,3916–3925.DOI: 10.1039/c9ra09415f.
- [6] A. Elhalil, H. Tounsadi et al., *Water Resources and Industry*,2016,15, 41–48. [http://dx.doi.org/ 10.1016/j.wri.2016.07.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002).
- [7] Jian-H. Sun, Sheng-Peng Sun et al.,*Dyes and Pigments* ,2007,74 , 647-652.
- [8] Sillanpää, M., Ncibi, M. C., & Matilainen, A.,*Journal of Envi. Management*,2018,208,56–76. doi:10.1016/j.jenvman.2017 .12.009
- [9] Khue, D. N., Lam, T. D.et al., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,2014, 20, 1468–1475. doi:10.1016/j.jiec.2013.07.033
- [10] Oh, S.-Y., Yoon, H.-S., Jeong, T.-Y., & Kim, S. D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*,2015, 9, 928–937. doi:10. 1002/jctb.4658.
- [11] D.Gheraout, N.Elboughdiri, & S.Ghareba, *Open Access Library Journal*,2020 7: e6045. [https://doi.org /10.4236 /oalib.1106045](https://doi.org/10.4236/oalib.1106045).
- [12] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, G. Sekaran , *Desalination*,2011, 281, 438–445 .
- [13] D. Hermosilla, N. Merayo, A. Gascó, Á. Blanco, *Environmental Science and Pollution Research*, 2015,22 , 168–191.
- [14] Ma, C., Feng, S., Zhou, J., et al. *Applied Catalysis B: Envir.*, 2019,259,118015. . doi:10.1016/j.apcatb. 2019.118015.
- [15] M. Munoz,Z.M de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, 2015. *Appl.Catal.B Environ.*176–177, 249–265,[http://dx.doi. org/10.1016/ j.apcatb .2015 .04.003](http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb .2015 .04.003).
- [16] X.Pan, S.Cheng, T.Su, et al.,*Colloids and Surfaces B:Biointerface*,2019,,181,226-233. doi:10.1016/j. colsurfb.2019.05.048.
- [17] N.Esmaeili,P. Mohammadi, M. Abbaszadeh &H. Sheibani, *International Journal of Hydrogen Energy*,2019, 44,23002-23009. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.07.025.
- [18] Antony, J. , *Design of Experiments for Engineers and Scientists*,2014, 19–32. doi:10.1016/b978-0-08-099417-8.00003-1 .
- [19] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, *Microchemical journal*,2005, 80 , 159-164.
- [20] J.Ge, J.Qu.,*Applied Catalysis. B: Env.*,2004,1.47,133-140.[doi.org/10.1016 /j.apcatb.2003 .08 .001](http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.08.001).
- [21] A.M. Joglekar, A.T. May, *Cereal Foods World* ,1987,32 ,857–868.
- [22] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross,*J.Phys. Chem*,1988, pp. 513-886.
- [23] V. Kavitha, K. Palanivelu, *Water Research*, 2005,vol. 39, pp. 3062-3072.
- [24] W. Luo, M.E. Abbas, L.Zhu, K. Deng, H.Tang.,*analyticachimicaacta* ,2008,629 , 1–5.[doi:10.1016/ j.aca.2008.09.009](http://doi.org/10.1016/j.aca.2008.09.009).
- [25] N.A.Youssef, S. A. Shaban, F. A. Ibrahim, A. S. Mahmoud ,*Egyptian Journal of Petroleum*, 2016,25,317-321.[http://dx.doi.org/10.1016/j. ejpe.2015.07.017](http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.017).
- [26] S.Hashemian,M.Tabatabaee, (2012a), *Journal of Chemistry*,2012a,2013, 6.[http://dx.doi.org/10. 1155 /2013/509097](http://dx.doi.org/10.1155/2013/509097).
- [27] S.Hashemian, *J. of Chemistry*, 2013b, V. 2013,1-7.[http://dx.doi.org/10.1155/2013 /809318](http://dx.doi.org/10.1155/2013/809318).
- [28] D. R. de Souza, E. T. F. Mendonc,a Duarte, G. et al.,*Journal of Photochemi. and Photobiology A*,2006, vol. 179, no. 3, pp. 269–275.
- [29] H.-Y. Xu, M. Prasad, and Y. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 2009,165, 1186–1192. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.108.
- [30] Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak,W., Agüera, A., Malato, S., *Environ. Sci. Technol.*2009, 43, 1185 1191.
- [31] Bacardit, J., Stotzner, J., Chamarro, E., Esplugas, S., *Ind. Eng. Chem.Res.*2007, 46, 7615 7619.[https://doi.org/ 10.1021/ie070154o](https://doi.org/10.1021/ie070154o).
- [32] Y.Dong, J. Chen, C. Li, H. Zhu, *Dyes and Pigments*, 2007,73, 261-268. doi:10.1016/j.dyepig. 2005.12.007.
- [33] El-Fass MM, Badawy NA, El-Bayaa AA, Moursy NS., *Bulletin of the Korean Chemical Society*,1995,16, 458-61.

Table A1

Plackett-Burman design matrix of CG discoloration in uncoded units.

Run	[H ₂ O ₂] ₀	[Fe ²⁺] ₀	[CG] ₀	T	V	pH	[NaCl] ₀	Acid	Y _{exp}	Y _{theo}
1	6.12	2.23	73.5	45	400	2	233.8	H ₂ SO ₄	34.60	45.558
2	102	7.26	73.5	17	400	4	0	H ₂ SO ₄	86.84	100.000
3	102	2.23	73.5	17	0	2	233.8	H ₂ SO ₄	76.46	65.567
4	102	2.23	73.5	17	0	2	233.8	H ₂ SO ₄	76.46	65.567
5	6.12	7.26	73.5	45	0	4	233.8	HCl	84.72	84.608
6	102	7.26	16.54	45	400	2	233.8	HCl	79.27	82.916
7	102	7.26	16.54	45	400	2	233.8	HCl	79.27	82.916
8	6.12	7.26	73.5	45	0	4	233.8	HCl	84.52	84.608
9	102	2.23	16.54	17	400	4	233.8	HCl	79.4	75.839
10	102	7.26	16.54	45	0	2	0	H ₂ SO ₄	99.14	95.494
11	102	7.26	16.54	45	0	2	0	H ₂ SO ₄	99.14	95.494
12	102	2.23	73.5	45	0	4	0	HCl	99.46	99.682
13	6.12	2.23	16.54	17	0	2	0	HCl	18.18	32.752
14	6.12	7.26	73.5	17	400	2	0	HCl	60.58	46.053
15	6.12	7.26	16.54	17	0	4	233.8	H ₂ SO ₄	73.33	73.342
16	102	2.23	16.54	17	400	4	233.8	HCl	79.57	75.839
17	6.12	2.23	16.54	45	400	4	0	H ₂ SO ₄	79.3	68.407
18	6.12	2.23	16.54	17	0	2	0	HCl	18.27	32.752
19	102	2.23	73.5	45	0	4	0	HCl	99.88	99.682
20	6.12	7.26	73.5	17	400	2	0	HCl	60.58	46.053
21	102	7.26	73.5	17	400	4	0	H ₂ SO ₄	87.54	100.000
22	6.12	7.26	16.54	17	0	4	233.8	H ₂ SO ₄	73.33	73.342
23	6.12	2.23	16.54	45	400	4	0	H ₂ SO ₄	79.3	68.407
24	6.12	2.23	73.5	45	400	2	233.8	H ₂ SO ₄	34.73	45.558

Table A2

Plackett-Burman design matrix of MO discoloration in un-coded units

Run	[H ₂ O ₂] ₀	pH	[Fe ²⁺] ₀	[MO] ₀	T	V	[NaCl] ₀	Acid	Y _{exp}	Y _{theo}
Ord	mg/l		mg/l	mg/l	°C	rpm	mg/l		%	%
1	1	2	6	28	45	0	496	H ₂ SO ₄	53.16	54.7371
2	1	4	2	8	20	400	496	H ₂ SO ₄	79.96	78.1179
3	10	4	6	8	45	400	0	H ₂ SO ₄	93.05	98.4496
4	10	4	2	28	45	0	496	HCl	8.60	11.1654
5	10	2	6	8	20	0	496	H ₂ SO ₄	64.56	63.3579
6	1	4	6	28	20	400	496	HCl	38.54	40.5621
7	1	2	6	28	45	0	496	H ₂ SO ₄	53.87	54.7371
8	10	2	6	8	20	0	496	H ₂ SO ₄	64.60	63.3579
9	1	2	2	28	45	400	0	H ₂ SO ₄	80.19	79.1529
10	1	4	6	8	45	0	0	HCl	66.07	60.8554
11	10	4	2	28	20	0	0	H ₂ SO ₄	8.76	6.4496
12	10	2	2	8	45	400	496	HCl	94.82	92.4896
13	10	4	2	28	20	0	0	H ₂ SO ₄	8.80	6.4496
14	1	4	6	28	20	400	496	HCl	39.09	40.5621
15	1	2	2	8	20	0	0	HCl	44.88	50.1796
16	1	4	2	8	20	400	496	H ₂ SO ₄	79.77	78.1179
17	10	4	6	8	45	400	0	H ₂ SO ₄	93.25	98.4496
18	10	2	6	28	20	400	0	HCl	55.48	50.2179
19	1	2	2	8	20	0	0	HCl	44.88	50.1796
20	1	2	2	28	45	400	0	H ₂ SO ₄	80.56	79.1529
21	10	2	2	8	45	400	496	HCl	94.82	92.4896
22	1	4	6	8	45	0	0	HCl	66.24	60.8554
23	10	2	6	28	20	400	0	HCl	48.45	50.2179
24	10	4	2	28	45	0	496	HCl	9.07	11.1654

Table A3

Plackett-Burman design matrix of MB discoloration in un-coded units.

Run	[H ₂ O ₂] ₀	pH	[Fe ²⁺] ₀	[MB] ₀	T	V	[NaCl] ₀	Acid	Y _{exp}	Y _{theo}
Ord.	mg/l		mg/l	mg/l	°C	rpm	mg/l		%	%
1	1(-1)	4	0.2	2	17	400	496	H ₂ SO ₄	7.20	8.455
2	14(+1)	4	2	2	45	400	0	H ₂ SO ₄	97.11	94.211
3	14(+1)	4	0.2	10.42	17	0	0	H ₂ SO ₄	40.60	50.085
4	14(+1)	2	0.2	2	45	400	496	HCl	18.73	28.155
5	1	4	2	10.42	17	400	496	HCl	43.50	42.480
6	14	2	2	10.42	17	400	0	HCl	24.75	25.320
7	14	4	2	2	45	400	0	H ₂ SO ₄	97.70	94.211
8	1	2	2	10.42	45	0	496	H ₂ SO ₄	28.25	35.730
9	1	4	2	2	45	0	0	HCl	99.13	100.000
10	14	2	0.2	2	45	400	496	HCl	18.73	28.155
11	14	2	2	10.42	17	400	0	HCl	23.60	25.320
12	14	4	0.2	10.42	45	0	496	HCl	96.37	86.945
13	14	2	2	2	17	0	496	H ₂ SO ₄	15.27	7.920
14	14	4	0.2	10.42	45	0	496	HCl	60.58	46.053
15	1	4	2	2	45	0	0	HCl	99.13	100.000
16	1	4	0.2	2	17	400	496	H ₂ SO ₄	7.42	8.455
17	1	2	0.2	2	17	0	0	HCl	2.60	0.000
18	1	2	0.2	2	17	0	0	HCl	2.60	0.000
19	1	2	0.2	10.42	45	400	0	H ₂ SO ₄	26.44	19.105
20	1	2	2	10.42	45	0	496	H ₂ SO ₄	28.46	35.730
21	14	2	2	2	17	0	496	H ₂ SO ₄	15.32	7.920
22	1	4	2	10.42	17	400	496	HCl	43.75	42.480
23	1	2	0.2	10.42	45	400	0	H ₂ SO ₄	26.52	19.105
24	14	4	0.2	10.42	17	0	0	H ₂ SO ₄	40.72	50.085