جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⴰⵎⵎⴷ ⴱⵏ ⵄⴱⴷⵍⵍⴰⵀ ⴱ ⴼⴰⵙ
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم ظهر المهراز فاس
ⵜⴰⵖⵡⵍⵍⵉⵜ ⵏ ⵜⵣⵔⴼⵜ ⵎⵓⵃⴰ ⵓⵍⵃⵔⵣ ⴼⴰⵙ
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'ordre : 76/2024

Centre des Etudes Doctorales : **Sciences et Techniques et Sciences Médicales**

Formation Doctorale : **Ressources Naturelles, Environnement et Développement**

Discipline : **Chimie**

Spécialité : **Chimie physique et Environnement**

Laboratoire : **Laboratoire d'Ingénierie, d'Electrochimie, de Modélisation et d'Environnement**

Thèse de doctorat

Valorisation des biodéchets par l'élaboration des matériaux catalytiques pour le traitement des polluants organiques : coagulation-floculation, Electro-Fenton, Fenton

Présentée par :

ADACHI Abderrazzak

Soutenue le 21/12/2024 devant le Jury :

Nom et Prénom	Etablissement	Grade	Qualité
Pr. TALEB Mustapha	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	PES	Président
Pr. KAICHOUH Ghizlan	Faculté des Sciences de Rabat-Agdal	MCH	Rapporteur & examinatrice
Pr. TALEB Abdeslam	Faculté des Sciences et Techniques, Mohammedia	PES	Rapporteur & examinateur
Pr. RAIS Zakia	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	PES	Rapporteur & examinatrice
Pr. ELOUTASSI Noureddine	Centre Régional des Métiers de l'Éducation et de la Formation, Fès	PES	Examinateur
Pr. BAHOU Jamila	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	PES	Examinatrice
Pr. LAHKIMI Amal	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	MCH	Directrice de Thèse

Année Universitaire : 2024-2025

Dédicaces

Dédicaces à ceux qui m'ont soutenu dans l'ombre :

À ma mère, source infinie d'amour et de soutien, qui a toujours cru en moi et m'a inspiré à poursuivre mes rêves.

À mon père, modèle de persévérance et de sagesse, dont les conseils éclairés ont illuminé mon chemin académique.

*À ma petite princesse Niema**,** ta présence dans ma vie a rendu chaque moment de ce voyage de recherche plus beau.*

À ma merveilleuse épouse Fatimazahrae, ta compréhension et ton encouragement constant m'ont permis de surmonter tous les défis.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Cette thèse est le fruit de vos sacrifices indénombrables que vous avez consentis pour que je puisse aboutir à mes attentes.

A mes frères,

J'aspire pour vous un avenir radieux et plein de succès sur tout ce que vous entreprendrez durant votre vie personnelle et professionnelle. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma grande affection.

A ma famille et à mes amis,

Je vous dédie ce travail en guise de reconnaissance de votre support, de l'estime et de l'affection que vous m'avez accordé durant toutes ces années et qui ont été à mon égard une force motrice pour aboutir à la réalisation de ce travail.

Merci à tous !

Remerciements

D'emblée, je remercie Dieu de m'avoir donné la force, la sagesse et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail. Sans Sa bénédiction, rien de tout cela n'aurait été possible.

La présente recherche doctorale a été menée conjointement dans deux laboratoires. Tout d'abord, elle a été réalisée au Laboratoire d'Ingénierie, d'Électrochimie, de Modélisation et d'Environnement (LIEME). Par ailleurs, elle s'est également déroulée au Laboratoire de Biotechnologie, Conservation et Valorisation des Ressources Naturelles (LBCVRN) de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, à Fès.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et ma gratitude envers ma directrice de thèse, Madame **LAHKIMI Amal**, professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès. Je souhaite, madame, vous adresser mes remerciements les plus sincères pour vos précieux conseils, vos remarques instructives, vos orientations bien structurées, ainsi que pour la confiance que vous m'avez accordée tout au long de ce projet de thèse. Je suis également reconnaissant pour votre disponibilité et votre soutien constant, qui ont grandement contribué à la réussite de ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon ancien professeur, Monsieur **Mehdi Chaouch**, pour m'avoir constamment motivé au cours de ces années de recherche et pour m'avoir aidé à prendre confiance en moi. Merci infiniment, cher professeur, pour votre soutien, motivation, amitié, ainsi que pour votre générosité, tant intellectuelle qu'humaine.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **ELOUTASSI Noureddine**, professeur au Centre Régional des Métiers de l'Éducation et de la Formation de Fès, pour ses orientations éclairées, ses remarques précieuses, ses encouragements constants, sa disponibilité et sa bienveillance. Sa précieuse contribution a grandement enrichi mon travail de thèse et a été essentielle à son succès.

Ma gratitude est énorme envers Monsieur **TALEB Mustapha**, professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour son accueil au laboratoire LIEME ainsi pour avoir présidé le jury de ma thèse. Je suis très reconnaissant pour son soutien et son engagement à garantir un cadre de travail optimal pour la réalisation de mon projet de recherche.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur **TALEB Abdeslam**, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et d'évaluer ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus chaleureux à Madame **KAICHOUH Ghizlan**, professeur à la Faculté des Sciences de Rabat-Agdal, pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et pour sa précieuse contribution à son évaluation.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame **BAHHOU Jamila**, professeure à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour avoir accepté d'être examinatrice de cette thèse et d'évaluer ce travail, ainsi que de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire (LBCVRN) et de m'avoir accordé sa confiance en me laissant une grande liberté au sein de son laboratoire, en mettant tous les moyens à ma disposition pour réussir mon travail. Veuillez agréer, Madame, l'expression de ma haute considération.

Je remercie vivement Madame **RAIS Zakia**, professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour avoir accepté d'être membre du jury et pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail de thèse.

Un immense merci à mon cher collègue, le docteur **EL OUADRHIRI Faiçal**, pour son aide et son soutien précieux tout au long de mon travail de thèse. Je suis également reconnaissant envers mes collègues du laboratoire LIEME, ainsi qu'envers tous mes amis, pour leur aide et leur encouragement inestimables.

Mes sincères remerciements sont adressés à l'ensemble de mes enseignants de tous les cycles pour leur encadrement et leur appui précieux tout au long de mon parcours universitaire.

Pour conclure, un immense merci à ma famille pour leur amour inconditionnel, leur soutien constant et leurs encouragements sans relâche tout au long de ce voyage académique.

Résumé

Les colorants sont des composés essentiels utilisés dans diverses industries, telles que les textiles, l'imprimerie, les cosmétiques et l'alimentation, pour répondre à l'augmentation démographique et à la modernisation. La plupart de ces colorants sont stables à la photolyse et résistants à la dégradation microbienne, ce qui les rend difficilement biodégradables. Dans cette étude, trois procédés de traitement utilisant des matériaux naturels disponibles au Maroc ont été appliqués pour dépolluer les eaux usées des textiles. Le procédé de coagulation-floculation a montré une efficacité de 90.34 % et de 69.46 % dans l'élimination de la turbidité et de la décoloration des eaux usées textiles, respectivement. De plus, la sciure de bois et la coquille d'amande ont été préparées par la méthode de carbonisation hydrothermale (CHT). Ensuite, les catalyseurs hétérogènes (hydrochar) à base de sciure de bois ont été synthétisés en imprégnant ces hydrochars avec des sels de fer ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), puis en les soumettant à un traitement hydrothermique à 200 °C pendant 3 heures. Le deuxième catalyseur bimétallique a été synthétisé en dopant les ions Fe^{2+} et Cu^{2+} par une méthode de carbonisation hydrothermale, suivie d'une pyrolyse à 500 °C pendant 2 heures. Les performances catalytiques des différents catalyseurs synthétisés ont été évaluées pour la dégradation et l'élimination du méthyl orange (MO) par le procédé de Fenton hétérogène. Les caractéristiques physico-chimiques des divers catalyseurs synthétisés (contenu en fer et en cuivre, texture poreuse, microstructure et morphologie) ont été étudiées et corrélées à leurs performances d'élimination du méthyl orange. Les résultats indiquent que le taux de dégradation du méthyl orange par le procédé Fenton hétérogène est de 98.97 % avec les catalyseurs bimétalliques (FeCu-HC), tandis qu'il atteint 92.45 % avec les catalyseurs monométalliques (5%Fe-HC). De plus, le procédé Electro Fenton, qui utilise deux électrodes (graphite de carbone et acier inoxydable) pour initier des réactions électrochimiques, a permis de dégrader avec succès 94.90 % du colorant méthyl orange. L'application de la conception des plans d'expériences, couplée à la méthodologie de surface de réponse (MSR), a été utilisée avec succès pour étudier les effets des différentes variables et optimiser le taux de décoloration. Les catalyseurs hétérogènes de Fenton (5%Fe@HC, FeCu-HC) ont démontré une excellente stabilité sur plusieurs cycles, avec une faible lixiviation des métaux. Ces résultats suggèrent que le 5%Fe@HC et le FeCu-HC sont deux catalyseurs prometteurs pour la dégradation du méthyl orange, ouvrant ainsi la voie au développement d'autres catalyseurs peu coûteux, rentables et efficaces pour le traitement des eaux polluées.

Mots-clés : Procédés d'oxydation avancée, Catalyseurs hétérogènes, carbonisation hydrothermale, optimisation, méthyl orange.

Abstract

Dyes are essential compounds used in a variety of industries, such as textiles, printing, cosmetics, and food, in response to demographic growth and modernization. Most of these dyes are stable to photolysis and resistant to microbial degradation, making them difficult to biodegrade. In this study, three treatment processes using natural materials available in Morocco were applied to depollute textile wastewater. The coagulation-flocculation process showed efficiencies of 90.34% and 69.46% in removing turbidity and discoloration from textile wastewater, respectively. Additionally, sawdust and almond shell were prepared using the hydrothermal carbonization (HTC) method. Sawdust-based heterogeneous catalysts (hydrochars) were synthesized by impregnating these hydrochars with iron salts ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), followed by hydrothermal treatment at 200 °C for 3 hours. The second bimetallic catalyst was synthesized by doping Fe^{2+} and Cu^{2+} ions using the hydrothermal carbonization method, followed by pyrolysis at 500°C for 2 hours. The catalytic performance of the various synthesized catalysts was evaluated for the degradation and removal of methyl orange (MO) by the heterogeneous Fenton process. The physico-chemical characteristics of the various synthesized catalysts (iron and copper content, porous texture, microstructure, and morphology) were studied and correlated with their methyl orange removal performance. The results indicate that the degradation rate of methyl orange by the heterogeneous Fenton process is 98.97 % with bimetallic catalysts (FeCu-HC), while it reaches 92.45 % with monometallic catalysts (5%Fe-HC). Additionally, the Electro-Fenton process, which uses two electrodes (carbon graphite and stainless steel) to initiate electrochemical reactions, successfully degraded 94.9 % of the methyl orange dye. The application of design of experiments, coupled with response surface methodology, was successfully used to study the effects of different variables and optimize the decolorization rate. Heterogeneous Fenton catalysts (5%Fe@HC, FeCu-HC) demonstrated excellent stability over several cycles, with low metal leaching. These results suggest that 5%Fe@HC and FeCu-HC are two promising catalysts for the degradation of methyl orange, paving the way for the development of other inexpensive, cost-effective and efficient catalysts for the treatment of polluted water.

Keywords: Advanced oxidation processes, heterogeneous catalysts, hydrothermal carbonization, optimization, methyl orange.

Sommaire

Liste des abréviations XI
Liste des figures XII
Liste des tableaux XVII
Articles de recherche publiés XIX
Liste des communications XXI
Introduction générale 1

Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Pollution de l'eau et techniques de traitement 6
2. Polluants réfractaires 6
3. Histoire des colorants 6
3.1. Colorants solubles dans l'eau 8
3.1.1. Colorants acides ou anioniques 8
3.1.2 Colorants basiques ou cationiques 8
3.1.3 Colorants réactifs 9
3.1.4 Colorants directs 10
3.2. Colorants insolubles 11
3.2.1 Colorants dispersés 11
3.2.2 Colorants de cuve 11
3.2.3. Colorants sulfurés 12
3.2.4 Colorants azoïques 13
4. Impacts environnementaux et toxicité des colorants 13
5. Techniques de traitement des effluents aqueux 14
6. Techniques classiques 14
6.1. Techniques physico-chimiques conventionnelles 14
6.2. Techniques d'oxydation classique 16
7. Procédés d'Oxydation Avancée (POA) 16
8. Principes fondamentaux des procédés d'oxydation avancée (POA) 19
8.1. Procédé Electro fenton 21
8.2. Procédé Fenton homogène 23
8.3. Procédé Fenton hétérogène 24
9. Optimisation des paramètres de fonctionnement des procédés d'oxydation avancée .. 25

9.1. pH de solution 25
9.2. Concentration du catalyseur 26
9.3. Concentration en H_2O_2 26
9.4. Concentration des polluants organiques 27
9.5. Température de fonctionnement 28
10. Principaux types de catalyseurs à base de fer 28
10.1. Catalyseurs Fe^{2+}/Fe^{3+} 29
10.2. Catalyseurs à base d'oxydes de fer 30
10.3. Catalyseurs à base de minéraux de sulfure de fer (FexSy) 31
10.4. Catalyseurs de fer zéro valent 31
10.5. Catalyseurs de fer bimétalliques 32
11. Histoire des plans d'expériences 35
12. Intérêt des plans d'expériences 35
13. Énoncé du problème 36
14. Étapes clés de la procédure de la méthode expérimentale 36
15. Modélisation de la conception des plans d'expériences (DoE) 36
16. Types des plans d'expériences 38
16.1. Plans factoriels 38
16.2. Plan composite central 39
16.3. Plan de Box-Behnken 40
16.4. Plans optimaux 41
17. Optimisation par la méthode de surface de réponse 42

Chapitre II : Traitement des eaux usées de textiles par le procédé de coagulation-floculation à l'aide de glands de chêne vert et de cactus : optimisation avec le concept du plan d'expérience

Introduction 45
Matériels et méthodes 46
1. Eaux usées de l'industrie textile 46
2. Expérience de coagulation-floculation 46
3. Préparation des biomatériaux 47
3.1. Préparation d'un biocoagulant et d'un biofloculant à base de cactus 47
3.2. Préparation d'un coagulant à base de glands de chêne vert 48
4. Plan d'expérience 49

Résultats et discussion 50
1. Spectre UV-visible des rejets à traiter 50
2. Effet du jus de cactus 51
3. Effet du pH sur le jus de cactus 52
4. Effet de la dose des deux biocoagulants 52
5. Analyse FTIR 53
6. Microscopie électronique à balayage (MEB) 54
7. Modélisation et analyse des propriétés statistiques du processus 55
8. Réponse en termes de taux d'élimination de la turbidité 57
9. Réponse en termes de taux de décoloration 59
10. Optimisation numérique des modèles 62
Conclusion 66
Chapitre III : Optimisation de l'efficacité de dégradation du méthyl orange en solution aqueuse par le procédé Electro-Fenton
Introduction 68
Matériels et méthodes 69
1. Produits chimiques 69
2. Équipement et procédures électrochimiques 69
3. Plan d'expérience 71
Résultats et discussion 72
1. Effet de la concentration du catalyseur 72
2. Effet du pH de la solution 73
3. Effet du courant appliqué 73
4. Effet des concentrations initiales du colorant 74
5. Effet de la température 75
6. Évolution des spectres UV-visible de la solution du méthyl orange 76
7. Optimisation du plan BBD et modélisation statistique 77
8. Optimisation numérique à l'aide de la fonction de désirabilité 80
9. Comparaison entre le procédé Electro Fenton et la littérature 81
Conclusions 83

Chapitre IV : Synthèse d'un catalyseur efficace dopé au fer (5%Fe@BC) pour l'élimination du méthyl orange par le procédé Fenton hétérogène : application et optimisation

Introduction 85

Matériels et méthodes 86

1. Matériaux 86
2. Préparation du catalyseur par carbonisation hydrothermale (HTC) 86
3. Caractérisation 87
4. Procédure expérimentale 88
5. Plan expérimental 89

Résultat et discussion 89

1. Caractérisation MEB 89
2. Caractérisation FTIR 91
3. Analyse DRX 92
4. Effets des paramètres de fonctionnement 92
   4.1. Effet du dosage du catalyseur sur la dégradation du MO 92
   4.2. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation de MO 93
   4.3. Effet du pH de la solution sur la dégradation de MO 94
   4.4. Effet de la concentration de polluant 95
   4.5. Effet de la température sur la dégradation de MO 96
5. Production des radicaux hydroxyles 96
6. Modélisation statistique et conditions optimales de dépollution 98

Conclusion 105

Chapitres V : Amélioration de l'activation du peroxyde d'hydrogène dans le procédé Fenton hétérogène par la synthèse d'un catalyseur bimétallique codopé au fer et au cuivre (FeCu-HC) : Caractérisation, optimisation du processus

Introduction 108

Matériels et méthodes 109

1. Matériaux et Produits chimiques 109
2. Préparation du catalyseur 110
3. Caractérisation 111
4. Procédé expérimental 112

5. Plan expérimental 113
Résultat et discussion 113
1. Analyse FTIR 113
2. Analyse MEB 114
3. Analyse DRX 116
4. Analyse BET 117
5. Effets des catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés 118
6. Optimisation des conditions de dégradation par modulation statistique 119
7. Fonction de désirabilité utilisée pour l'optimisation numérique 123
8. Production de radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$) 125
9. Réutilisation et stabilité du catalyseur FeCu-HC 126
10. Application sur une solution colorée synthétique 129
10.1. Détermination des longueurs d'onde des absorbances maximales des rejets synthétiques 129
10.2. Test de l'efficacité de dégradation du mélange synthétique 130
Conclusion 130
Conclusion générale 132
Perspectives 136
Références 137

Liste des abréviations

5%Fe@BC : Hydrochar dopé au Fer

AC : Acide Citrique

BBD : Plan d'expérience de Box-Behnken

CCD : Plan central composite

CHT : Carbonisation hydrothermale

DBO_5 : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

DRX : Diffraction des rayons X

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X

EF : Electro-Fenton

FH : Fenton hétérogène

FTIR : Spectre infrarouge à transformée de Fourier

HC : Hydrochar

HOA : Gland de chêne vert

ICP-AES : Spectroscopie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif

I_C : Courant appliqué

MEB : Microscopie électronique à balayage

MO : Méthyl orange

MSR : Méthodologie de surface de réponse

NTU : Turbidité néphélométrie

P@BC : Hydrochar vierge

POA : Procédés d'oxydation avancée

ZVI : Fer zérovalent

Liste des figures

Figure 1: Classification des colorants textiles 7
Figure 2: Mécanisme de décomposition des polluants par des radicaux hydroxyles 18
Figure 3: Oxydation du CCl_4 par ipso-substitution avec les radicaux hydroxyles 19
Figure 4 : Types de procédés d'oxydation avancée 20
Figure 5 : Premier schéma d'une cellule électrochimique utile pour la technologie Electro-Fenton 22
Figure 6: Schéma général des principales réactions impliquées dans la technologie Electro Fenton originale 22
Figure 7 : Mécanisme de réaction du processus hétérogène de Fenton 25
Figure 8 : Synthèse des catalyseurs contenant du fer associé aux différentes valences 29
Figure 9 : Schéma de l'attraction du radical hydroxyle pour la dégradation des polluants organiques 30
Figure 10:Mécanisme de réaction du Fe/Cu/MMT dans la réaction hétérogène de Fenton 34
Figure 11:Distribution des points expérimentaux dans le plan factoriel 39
Figure 12 : Trois types du plan composite centrale 40
Figure 13: Points expérimentaux dans le plan BBD pour k=3 facteurs 41
Figure 14: (a) tracés de Surface de réponse 3D et (b) tracés de contour 2D de deux variables (X_1 et X_2) en fonction de réponse Y 43
Figure 15 : Équipement de test en jarre utilisé dans le processus de coagulation-floculation . 47
Figure 16 : Préparation de poudre et de jus de cactus 48
Figure 17 : Préparation de la poudre de glands de chêne vert 49
Figure 18 : Spectre d'absorption UV-vis des effluents textiles 50
Figure 19: Effet du volume initial de jus de cactus sur la turbidité et l'élimination de la décoloration. Condition expérimentale : V_s=250 mL, pH=5.42, T=35 C° 51
Figure 20: Effet du pH du jus de cactus sur l'efficacité de l'élimination de la turbidité et de la décoloration. Condition expérimentale : Vs=250mL, $V_{Biofloculant}$ =8 mL, T=35C° 52
Figure 21:Étude de l'effet des doses de cactus (a) et des doses de glands de chêne vert (b) sur l'efficacité d'élimination de la turbidité et de la décoloration. Condition expérimentale : pH = 5.42, T = 35 °C, Vs = 250 mL 53
Figure 22 : Spectres FTIR de la poudre de cactus et de la poudre de glands de chêne vert (HOA) 54

Figure 23 : Images MEB, (a) poudre de cactus avant traitement, (b) poudre de glands de chêne vert avant traitement, (c) et (d) poudre de cactus et de glands de chêne vert après le processus de coagulation-floculation 55
Figure 24: (a) Diagramme de probabilité normale, (b) Diagramme prédit/réel 59
Figure 25 : (a) Surface de réponse 3D, (b) Diagramme de contours 2D de la réponse en turbidité 59
Figure 26 : (a) Graphique des probabilités normales, (b) Diagramme prédit/réel 61
Figure 27: (a) Surface de réponse en 3D, (b) Diagramme de contours en 2D de la réponse à la décoloration 62
Figure 28 : Graphique des contraintes d'optimisation utilisant la fonction de désirabilité 63
Figure 29 : Eaux usées avant le traitement (a), après le traitement par le procédé de coagulation-floculation (b) 64
Figure 30 : (a) Longueur d'onde maximale, (b) Courbe d'étalonnage à diverses concentrations 70
Figure 31: Montage du procédé Electro-Fenton 70
Figure 32 : Effet de la concentration initiale en Fe^{2+} sur le taux de décoloration. Conditions de réaction : [MO]= 20mg/L, [Na_2SO_4] = 50mM, [Ic]= 100mA, [H_2O_2] = 8.8 mM et pH=3, T=30±0.1°C 72
Figure 33 : Effet du pH initial sur le taux de décoloration. Condition de réaction : [MO]=20mg/L [Na_2SO_4] = 50mM, [I_C]=100mA, [Fe^{2+}] =0.2mM, [H_2O_2] = 8.8mM, T=30±0.1°C 73
Figure 34: Effet de l'intensité du courant sur le taux de décoloration. Condition de réaction : [MO]=20mg/L,[Na_2SO_4] = 50mM, PH=3, [Fe^{2+}] =0.2mM;[H_2O_2] = 8.8mM, T=30±0.1°C 74
Figure 35: Effet des concentrations initiales du colorant sur le taux de décoloration. Conditions de réaction : [Na_2SO_4] = 50mM, I_C=100mA, pH=3, [Fe^{2+}] =0.2mM, [H_2O_2] = 8.8mM, T=30 ± 0.1°C 75
Figure 36 : Effet de la température de la solution sur le taux de décoloration. Conditions de réaction : [MO]=20mg/L, [Na_2SO_4] =50mM, I_C=100mA, pH=3, [Fe^{2+}] =0.2Mm, [H_2O_2] =8.8mM 76
Figure 37 : Spectres d'absorption UV-visible démontrant la progression de la dégradation du MO au cours du temps. Condition de réaction : [Fe^{2+}] = 0.2mM, [Na_2SO_4] = 50mM, [H_2O_2] = 8.8mM, I_C = 100mA, T=30±0.1 °C, pH=3 76
Figure 38: (a) Graphique de probabilité normale. (b) Tracé prédit par rapport au tracé réel .. 79

Figure 39 : (a, b) Tracé en 3D et en 2D montrant la variation de la concentration de [Fe^{2+}] en fonction de [MO]. (C, d) Tracé en 3D et en 2D illustrant l'effet de l'intensité du courant (Ic) en fonction de [Fe^{2+}] sur le taux de décoloration 79
Figure 40: Tracé cubique représente le modèle quadratique en fonction des variations des variables pour la réponse du taux de décoloration 80
Figure 41: Schéma graphique de la préparation d'hydrochar dopé au Fer (5%Fe@BC) 87
Figure 42: Montage utilisé pour la dégradation du Méthyl orange par le procédé Fenton hétérogène 88
Figure 43: Sciure brute (a), hydrochar vierge (b), hydrochar dopé au fer (c), et (d) spectre EDS obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) 90
Figure 44: Cartographie de la distribution des éléments EDS du catalyseur 5%Fe@BC 90
Figure 45: Spectre infrarouge de l'hydrochar vierge P@BC, de l'hydrochar dopé au fer 5%Fe@BC 91
Figure 46: Diagramme DRX de l'hydrochar vierge (P@BC), de l'hydrochar dopé au fer (5%Fe@BC) 92
Figure 47 : Effet de la dose de catalyseur sur la dégradation de MO. Condition expérimentale : [MO]= 20mg.L^{-1}, [H_2O_2] =2 mM, pH=3, T=30 ±2C° 93
Figure 48: Effet de concentration de H_2O_2 sur la dégradation de MO. Condition expérimentale : [MO]= 20 mg. L^{-1}, la dose du catalyseur 0.5g.L^{-1}, pH=3, T=30±2C° 94
Figure 49: Effet de pH sur la dégradation de MO. Condition expérimentale : [MO]= 20mg.L^{-1}, [H_2O_2] =4mM, la dose du catalyseur 0.5g.L^{-1}, T=30±2C° 95
Figure 50: Effet de concentration de polluant sur l'efficacité de la dégradation. Condition expérimentale : [H_2O_2] =4mM, la dose du catalyseur 0.5g.L^{-1}, pH=3, T=30 ±2C° 95
Figure 51: Effet de la Température sur la dégradation de MO. Condition expérimentale [MO]= 20mg.L^{-1}, [H_2O_2] =4mM, la dose du catalyseur 0.5g.L^{-1}, pH=3, T=30±2C° 96
Figure 52: Absorbance de l'acide salicylique à 300 nm lors de l'oxydation de l'acide benzoïque 97
Figure 53: Evolution des spectres d'absorbation UV-visible de la solution MO en fonction du temps 97
Figure 54: Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles du modèle utilisé pour la réponse du taux de décoloration 100
Figure 55 : (a, b) Tracé 3D et contour 2D de surface de réponse pour le taux de décoloration (%) en fonction de A : [MO] et B : masse de catalyseur à C : T= 35°c, (c, d) Tracé 3D et

contour 2D de surface de réponse pour le taux de décoloration (%) en fonction de A et C à B=0.5g/L 101
Figure 56: (a, b) Tracé 3D et contour 2D de surface de réponse pour le taux de décoloration (%) en fonction de C : Température et B : masse de catalyseur à A : [MO] = 45mg.L^{-1}, (c, d) Tracé cubique du modèle quadratique en fonction des trois variables, Tracé 3D et Tracé prédit par rapport au tracé réel 102
Figure 57: Représentation graphique de la fonction de désirabilité pour la solution optimale sélectionnée (D=0.972) en fonction de A= [MO] et B=masse du catalyseur et leurs effets sur la réponse 103
Figure 58: schéma de la préparation des trois catalyseurs : Fe-HC, Cu-HC, et FeCu-HC 111
Figure 59: Montage utilisé dans le procédé Fenton hétérogène 112
Figure 60: Spectres FTIR du hydrochar vierge (HC) et de l'hydrochar Codopé au fer et au cuivre (FeCu-HC) 114
Figure 61 : Image MEB de HC vierge (a), de FeCu-HC codopé par hydrochar (b), (c) images de cartographie EDS de FeCu-HC 115
Figure 62: Analyse EDS de l'hydrochar vierge (a) et de l'hydrochar codopé FeCu-HC (b) .. 115
Figure 63: Diagrammes DRX du biochar vierge (HC) et de l'hydrochar codopé avec du fer et du cuivre FeCu-HC 117
Figure 64:Isothermes de physisorption de N_2 pour (a) les catalyseurs hydrochars (HC), (b) les catalyseurs FeCu-HC codopés 118
Figure 65 : (a) Efficacité de dégradation (%) de la MO par les différents catalyseurs préparés, (b) schéma des réactions de Fenton hétérogènes par le catalyseur FeCu-HC 119
Figure 66:(a) Représentation des résidus normalisés, (b) Représentation des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles du modèle 119
Figure 67 : Surface de réponse 3D illustrant l'impact des trois variables étudiées sur l'efficacité de la dégradation du méthyl orange par le procédé Fenton hétérogène avec le catalyseur FeCu-HC 120
Figure 68: Désirabilité pour l'optimisation du taux de dégradation à l'aide du plan BBD..... 125
Figure 69: (a) Spectres d'absorption UV-Visible de la dégradation de la MO par le catalyseur FeCu-HC pendant le temps de réaction. (b) Dégradation de la MO par le système FeCu-HC/H_2O_2 avec ou sans agent de piégeage ($OH^{\cdot}$) 126
Figure 70: Efficacité de la dégradation du méthyl orange (MO) (%) à travers des cycles consécutifs dans la réaction de Fenton hétérogène avec FeCu-HC. Conditions de réaction

: [MO] =100 mg/L, masse du catalyseur =1.65 g/L, [H_2O_2] = 4 mM, pH = 6, T = 35+2°C 127
Figure 71 : Spectres FTIR du FeCu-HC pour le cycle 1 et le cycle 5 128
Figure 72:Balayage spectral du mélange de solutions de MO et de MV à une concentration de 100 $mg \cdot L^{-1}$ 129
Figure 73:Évolution de la dégradation du mélange synthétique. Conditions de réaction : masse de catalyseur = 1.65 g/L, [mélange] = 100 mg/L, pH = 6, [H_2O_2] = 4 mM, T = 35+ 2°C, t = 60 min 130

Liste des tableaux

Tableau 1: Exemples des colorants acides 8
Tableau 2: Colorants basiques 9
Tableau 3: Colorants réactifs 10
Tableau 4: Colorant direct 10
Tableau 5: Colorants dispersés 11
Tableau 6 : Colorants de cuve 12
Tableau 7 : Colorants de soufre 12
Tableau 8: Liste des propriétés des eaux usées textiles pour cette étude 49
Tableau 9: Facteurs limitant le plan BBD 50
Tableau 10: Modèle de la conception expérimentale et de la réponse 56
Tableau 11: Contraintes d'optimisation utilisant la fonction de désirabilité 56
Tableau 12 : Résultats ANOVA de l'élimination de la turbidité 58
Tableau 13 : Résultats de l'ANOVA pour la réponse à l'élimination de la décoloration 60
Tableau 14: Expériences de vérification dans des conditions optimales 62
Tableau 15: Contraintes d'optimisation utilisant la fonction de désirabilité 63
Tableau 16: Comparaison de divers adsorbants/coagulants utilisés pour l'élimination des polluants organiques 65
Tableau 17: Limites des facteurs du plan BBD 71
Tableau 18 : Matrice expérimentale du plan BDD 77
Tableau 19: Analyse ANOVA et statistiques d'ajustement pour le modèle quadratique 78
Tableau 20: Expériences de vérification dans des conditions optimales 80
Tableau 21: Contraintes d'optimisation pour les facteurs et les réponses 81
Tableau 22: Comparaison des études portant sur le traitement des polluants organiques par différents POAs 82
Tableau 23: Facteur et niveau indépendants utiliser pour la conception de Box -Behnken pour la dégradation du MO 89
Tableau 24: Composition chimique du catalyseur hétérogène 5%Fe@BC 91
Tableau 25: Matrice expérimentale du plan Box-Behnken pour les trois variables indépendantes 98
Tableau 26 : Analyse de variance (ANOVA) et statistique d'ajustement pour le modèle cubique 98
Tableau 27: Contraintes d'optimisation pour les facteurs et les réponses analysées 103
Tableau 28: Tests de vérification dans des conditions optimales 104

Tableau 29: Comparaison de la décoloration de la MO pour différentes méthodes et différents catalyseurs 105
Tableau 30: Propriétés de base du colorant méthyl orange étudiés 110
Tableau 31: Plages expérimentales et niveaux des variables indépendantes 113
Tableau 32: Analyse EDS des concentrations atomiques des éléments présents dans (HC) et (FeCu-HC) 116
Tableau 33: Codes et variables de la matrice BBD et données expérimentales pour l'efficacité de l'élimination de la MO..... 122
Tableau 34: Analyse ANOVA du modèle quadratique pour le taux de dégradation (%)..... 122
Tableau 35: Valeurs expérimentales et prédites pour l'efficacité de la dégradation de la MO (%) dans des conditions optimales..... 124
Tableau 36: Objectifs et Contraintes pour l'optimisation numérique des trois objectifs sélectionnés en fonction de désirabilité (Désirabilité = 1.00)..... 124
Tableau 37: Lixiviation du Fe et du Cu après 5 cycles de recyclage 128
Tableau 38 : Comparaison de la dégradation de la matière organique par le procédé Fenton hétérogène utilisant différents catalyseurs dans diverses conditions optimales 128

Articles de recherche publiés

Adachi, A., El Ouadrhiri, F., Abdu Musad Saleh, E., Moussaoui, F., Althomali, R.H., El Bourachdi, S., Husain, K., Faris, A., Hassan, I., Azzaoui, K., Hammouti, B., Lahkimi, A., 2024. Enhancing hydrogen peroxide activation in heterogeneous Fenton reaction by codoping hydrochar with iron and Copper. Arab. J. Chem. 17, 105862. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105862

Adachi, A., El Ouadrhiri, F., El Manssouri, I., Moussaoui, F., El Bourachdi, S., Lahkimi, A., 2023a. Removal of Dyes by Adsorption Process Using Date Pits as Material Environmentally Friendly. Ecol. Eng. Environ. Technol. 24, 181–193. https://doi.org/10.12912/27197050/171494

Adachi, A., El Ouadrhiri, F., Kara, M., El Manssouri, I., Assouguem, A., Almutairi, M.H., Bayram, R., Mohamed, H.R.H., Peluso, I., Eloutassi, N., Lahkimi, A., 2022. Decolorization and Degradation of Methyl Orange Azo Dye in Aqueous Solution by the Electro Fenton Process: Application of Optimization. Catalysts 12, 1–12. https://doi.org/10.3390/catal12060665

Adachi, A., El Ouadrhiri, F., Saleh, E.A.M., Althomali, R.H., Kassem, A.F., Ibtissam, E.M., Moharam, M.M., Husain, K., Eloutassi, N., Lahkimi, A., 2023b. Iron-doped catalyst synthesis in heterogeneous Fenton like process for dye degradation and removal: optimization using response surface methodology. SN Appl. Sci. 5. https://doi.org/10.1007/s42452-023-05543-0

Adachi, A., Soujoud, R., El Ouadrhiri, F., Tarik, M., Hmamou, A., Eloutassi, N., Lahkimi, A., 2023c. Cactus and Holm Oak Acorn for Efficient Textile Wastewater Treatment by Coagulation-Flocculation Process Optimization Using Box-Benhken Design. J. Ecol. Eng. 24, 315–328. https://doi.org/10.12911/22998993/162784

El Bourachdi, S., Moussaoui, F., Ayub, A. raza, El Amri, A., El Ouadrhiri, F., **Adachi, A.**, Bendaoud, A., Idrissi, A.M., Lahkimi, A., 2025. DFT theoretical analysis, experimental approach, and RSM process to understand the congo red adsorption mechanism on Chitosan@Graphene oxide beads. J. Mol. Struct. 1321, 140090. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140090

El Mansouri, I., Lahkimi, A., El Outassi, N., **Adachi, A.,** Bekkari, H., 2023. Use of a New BioFlocculent Extracted from Moroccan Cactus in the Treatment of Polyphenol-Laden Waste by the Flocculation Coagulation Process. Ecol. Eng. Environ. Technol. 24, 51–62. https://doi.org/10.12912/27197050/163123

El Ouadrhiri, F., Abdu Musad Saleh, E., Husain, K., **Adachi, A.**, Hmamou, A., Hassan, I.,

Mostafa Moharam, M., Lahkimi, A., 2023a. Acid assisted-hydrothermal carbonization of solid waste from essential oils industry: Optimization using I-optimal experimental design and removal dye application. Arab. J. Chem. 16. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104872

El Ouadrhiri, F., **Adachi, A**., Mehdaoui, I., Moussaoui, F., Fouad, K., Lhassani, A., Chaouch, M., Lahkimi, A., 2024. Optimization of hydrochar production from almond shells using response surface methodology, artificial neural network, support vector machine and XGBoost. Desalin. Water Treat. 317, 100154. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100154

El Ouadrhiri, F., Althomali, R.H., **Adachi, A**., Abdu Musad Saleh, E., Husain, K., Lhassani, A., Hassan, I., Mostafa Moharam, M., Kassem, A.F., Chaouch, M., Ali Oturan, M., Lahkimi, A., 2023b. Nitrogen and phosphorus co-doped carbocatalyst for efficient organic pollutant removal through persulfate-based advanced oxidation processes. J. Saudi Chem. Soc. 27. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2023.101648

El Ouadrhiri, F., Elyemni, M., **Adachi, A**., Hmamou, A., Bendaoud, A., Chaouch, M., Lahkimi, A., 2022. Investigation of the Physico-Chemical Quality of the Wastewater in Fez City (Morocco) Using a Multivariate Statistical Method. Ecol. Eng. Environ. Technol. 23, 15–25. https://doi.org/10.12912/27197050/152142

Hmamou, A., Kara, M., Khomsi, M. El, Saleh, A., Al Kamaly, O., Bendaoud, A., El Ouadrhiri, F., **Adachi, A**., Tlemcani, S., Eloutassi, N., Lahkimi, A., 2023. Comparative Study on the Total Phenolics, Total Flavonoids, and Biological Activities of Papaver rhoeas L. Extracts from Different Geographical Regions of Morocco. Appl. Sci. 13. https://doi.org/10.3390/app13042695

Moussaoui, F., El Ouadrhiri, F., Saleh, E.A.M., El Bourachdi, S., Althomali, R.H., Kassem, A.F., **Adachi, A.,** Husain, K., Hassan, I., Lahkimi, A., 2024. Enhancing hydrochar production and proprieties from biogenic waste: Merging response surface methodology and machine learning for organic pollutant remediation. J. Saudi Chem. Soc. 28, 101920. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2024.101920 H

Elmansouri, I., Lahkimi, A., Kara, M., Hmamou, A., Mouhri, G. El, Assouguem, A., Chaouch, M., Alrefaei, A.F., Kamel, M., Aleya, L., Abdel-Daim, M.M., Eloutassi, N., **Adachi, A**., Bekkari, H., 2022. Wastewater Using Almond Shell Powder: Experimental and Optimization Study. Catalysts 12, 1535. https://doi.org/10.3390/catal12121535

Liste des communications

❖ Liste des communications orales

- **ADACHI Abderrazzak**, El OUDRHIRI Faiçal, ElOUTASSI Noureddine, LAHKIMI Amal. L'utilisation potentielle de coagulants et floculants naturels dans le traitement des eaux usées de textiles. The 6th Internaltional conference on materials & Envirenement. Faculty of sciences Mekenes, december 19-20-2022.
- **ADACHI Abderrazzak**, El OUDRHIRI Faiçal, ElOUTASSI Nourddine, LAHKIMI Amal. Elimination du colorant azoïque en solution aqueuse par un procédés d'oxydation avancées .3rd International congress of process Engineering for sustainable Development, université Hassan 1er Settat, le 29th june 2022.
- **ADACHI Abderrazzak**, El OUDRHIRI Faiçal, EL MANSSOURI Ibtissame, ElOUTASSI Noureddine, LAHKIMI Amal. La dégradation des polluants organiques par un procédés d'oxydation avancées (Electro Fenton) : étude de l'évolution et optimisation. 1er congrès international sur les ressources naturelles : recherche et stratégies pour un développement durables, Faculté des sciences et techniques de Fés,le 26 au 28 mai 2022.
- **ADACHI Abderrazzak**, El OUDRHIRI FaiçaL, ElOUTASSI Noureddine, LAHKIMI Amal. Contribution à l'étude de l'élimination des micropolluants des rejets de textiles. Le comité scientifique de la rencontre nationale sur les ressources naturelles de la région de Séfrou dans sa troisième édition organisée sous le thème " L'agriculture écologique et l'environnement au service du développement durable ». Séfrou le 28-11-2021.
- **ADACHI abderrazzak**, TALEB Mustapha, ElOUTASSI Nourddine, LAHKIMI Amal. Optimisation des paramètres des coagulations floculations pour l'élimination de la turbidité et la décoloration des eaux usées de textiles. 1er congrès International des ressources naturelles et environnement. Le comité d'organisation du 1er congre national des ressources naturelles et environnement. Faculté polydisciplinaire de Taza.Taza,le 16/11/2023.
- Anouar Hmamou, El-Mehdi El-Assri, Ahmed Bendaoud, Faiçal El Ouadrhiri, **Abderrazzak Adachi**, Mostafa El Khomsi, Noureddine Eloutassi, Amal Lahkimi. Antioxidantactivity of Papaver rhoeas L. extracts. La 5ème édition du congrès international des études sur l'eau et l'environnement (ci3e'23) du 09 au 11 mars 2023 à Al-Hoceima, Maroc.

- Anouar Hmamou, Mostafa El Khomsi, Ahmed Bendaoud, Faiçal El Ouadrhiri, **Adachi Abderrazzak**, El-Mehdi El-Assri, Mohammed Kara, Noureddine Eloutassi, Amal Lahkimi. Phenolic content and antimicrobial activity of Papaver rhoeas L. extracts. The 6th International Conference on Materials and Environment (ICME6-2022) 19 & 20 December 2022, Faculty of Sciences, Meknes, Morocco.
- Faiçal El Ouadrhiri, **Abderrazzak. Adachi**, Abdelhadi. Lhassani, Abdelilah. Bayout, Anouar Hmamou, Ahmed Bendaoud, Mehdi. Chaouch, Mehmet Ali. Oturan, Amal. Lahkimi. N, P co-doped carbocatalyst from olive stone obtained by catalytic hydrothermal carbonization for persulfate-based advanced oxidation processes. 3er international: separative techniques facing the challenges of sustainable development.

❖ **Liste des communications affichées**

- **ADACHI Abderrazzak**, El OUDRHIRI Faical, EL MANSSOURI Ibtissame, ElOUTASSI Noureddine, LAHKIMI Amal. Etude de dégradation des colorants de textiles par les procédés d'oxydation avancée. 1er congrès international sur les ressources naturelles : recherche et stratégies pour un développement durables. A la faculté des sciences et Technologie de Fés, du 26au 28 mai 2022.
- **ADACHI Abderrazzak**, MOUSSAOUI Fatima, EL BOURACHDI Soukaina, El OUADRHIRI FaiçaL, LAHKIMI Amal. Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts-based Almond shell. International Symposium on Materials, Environmental Sciences, and Hygiene (ISMESH). Higher school of technology, university sidi Mohammed ben Abdallah Fez, on May 7-8,2024.
- **ADACHI Abderrazzak**, MOUSSAOUI Fatima, EL BOURACHDI Soukaina, El OUADRHIRI FaiçaL, LAHKIMI Amal. Removal of dyes by adsorption process using datpits as material Environmentally friendly. International Symposium on Materials, Environmental Sciences, and Hygiene (ISMESH). Higher school of technology, university sidi Mohammed ben Abdallah Fez,on May 7-8,2024.
- Ahmed Bendaoud, Tarik Moubchir, Anouar Hmamou, **Abderrazak Adachi**, Noureddine Eloutassi, Amal Lahkimi. Enzymatic treatment of mixture of forestry, medicinal and aromatic plant waste in the Fez- Meknes region, Morocco. The 6th International Conference on Materials and Environment (ICME6-2022) 19 & 20 December 2022, Faculty of Sciences, Meknes, Morocco.

Introduction générale

L'eau est une ressource indispensable pour toutes les activités humaines. Cependant, la pollution de l'eau est devenue une grave préoccupation environnementale ces dernières années en raison de la croissance constante de la population mondiale, de la production industrielle intensive et des pratiques agricoles (L. Li et al., 2022). Cela a entraîné un manque d'eau potable, un environnement de vie détérioré et un développement économique limité (Semlalia, 2007).On estime que 80 % de la population mondiale fait face à une menace sérieuse pour sa sécurité hydrique, en l'occurrence, la quantité d'eaux usées déversées à travers le monde ne cesse d'augmenter chaque année (Scanlon et al., 2023). Depuis 1960, le Maroc a déployé des efforts considérables pour mobiliser son potentiel hydraulique afin de répondre à la croissance démographique et de soutenir son développement économique et social (Kajeiou et al., 2023). Parallèlement à la poursuite des efforts de mobilisation et à la maîtrise de la demande, le potentiel hydraulique limité oblige le Maroc à recourir à des ressources non conventionnelles. Notamment, l'utilisation des eaux usées traitées pour l'irrigation est cruciale afin d'améliorer la gestion des ressources en eau. En outre, l'expérience du Maroc dans ce secteur a confirmé la viabilité des projets de réutilisation (Mahi, 2009). Cependant , seulement 25 % des eaux usées sont traitées dans des stations d'épuration, laissant une grande partie des rejets polluer les ressources en eau ("Rapport mondial des Naations Unie sur la mise en valeur des ressources en eau 2023.Unesco," 2023).Dans ce contexte, une des solutions pour atténuer ce problème consiste, d'une part, à gérer de manière optimale les ressources en eau et, d'autre part, à traiter les eaux usées pour les réutiliser après leur dépollution.

Aujourd'hui, les chercheurs travaillent constamment à améliorer les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées en utilisant des matériaux moins coûteux et respectueux de l'environnement. Ils cherchent également à développer de nouvelles technologies innovantes et plus efficaces, basées sur de nouveaux matériaux, de manière simple et rentable. L'objectif ultime est d'utiliser des ressources renouvelables comme précurseurs pour la dépollution de l'eau. Néanmoins, pour relever les défis chimiques et matériels associés aux diverses méthodes de purification de l'eau, le développement de biomatériaux à base de carbone sera essentiel pour assurer la durabilité de la production de matériaux futurs destinés au traitement des eaux usées. Dans le cadre de la conception de nouveaux matériaux, la nature offre une source d'inspiration et un vaste éventail de possibilités pour synthétiser des matériaux fonctionnels, notamment en utilisant des matières premières telles que la biomasse (Koopmans, 2006). Il est essentiel de souligner l'importance de la production de nouveaux matériaux à partir

de la biomasse et des biomatériaux afin de répondre aux défis liés à la durabilité. Bien que certaines propriétés des biomatériaux limitent leur utilisation directe comme matière première dans le traitement des eaux usées (Libra et al., 2011).Les biodéchets présentent des avantages significatifs, notamment leur disponibilité en grandes quantités et à faible coût. Ainsi, des technologies de prétraitement peuvent être mises en œuvre pour améliorer les propriétés et les caractéristiques des biodéchets, permettant leur transformation en matériaux fonctionnels et homogènes (Won et al., 2022). Plusieurs méthodes pour convertir la biomasse en matériaux carbonés avec une teneur en carbone plus élevée que celle de la biomasse d'origine incluent la pyrolyse, la gazéification et la carbonisation hydrothermale (Isikgor and Becer, 2015).

Dans ce contexte, la carbonisation hydrothermale (CHT) pourrait jouer un rôle important dans la valorisation des déchets organiques et des résidus de biomasse. Bien que le premier concept de HTC remonte au début du XX^{e} siècle pour comprendre le mécanisme de la coalification naturelle, ce n'est que ces dix dernières années que la CHT a acquis une attention significative au sein de la communauté scientifique (Wang et al., 2018). La carbonisation hydrothermale est un processus thermochimique se produisant dans de l'eau sous-critique dans des conditions relativement douces, avec une température de réaction généralement maintenue dans une plage d'environ 180 à 250 °C et une pression comprise entre 10 et 50 bars (Xiao et al., 2012). Dans ces conditions de température et de pression, l'eau liquide se comporte à la fois comme un réactif et un solvant/milieu réactionnel pour la biomasse, entraînant sa dégradation par des réactions chimiques hétérogènes, notamment la déshydratation, l'hydrolyse, l'aromatisation et la polymérisation. Le résultat est une phase solide riche en carbone (appelée hydrochar), un sous-produit liquide et une phase gazeuse riche en CO_2.

L’hydrochar (HC) peut être utilisé dans une variété d’applications telles que l’agriculture (par exemple, comme amendement du sol), la production d’énergie (par exemple, dans la Co-combustion avec des combustibles fossiles traditionnels (Gao et al., 2019), comme adsorbant (El Ouadrhiri et al., 2021a), et comme catalyseur dopé par des métaux pour la purification de l'eau (El Ouadrhiri et al., 2023; Fu et al., 2021).Une fois que le comportement et les caractéristiques de l’hydrochar sont identifiés dans des conditions de laboratoire soigneusement contrôlées, les futures recherches pourraient se concentrer sur l'utilisation de l’hydrochar à grande échelle dans des applications réelles. De plus, d'autres méthodes visant à améliorer les propriétés physico-chimiques de l’hydrochar devraient être étudiées plus en profondeur, car les études menées jusqu’à présent montrent que l’activation améliore considérablement sa capacité à éliminer les contaminants de l’eau.

Le but de cette thèse est de développer et d'optimiser des procédés innovants par l'application de la méthodologie de surface de réponse pour le traitement des eaux usées en utilisant des biomatériaux locaux et des biocatalyseurs synthétisés, tout en valorisant les déchets biogéniques. La recherche vise à offrir des solutions pratiques et durables pour le traitement des eaux usées, en mettant l'accent sur des matériaux respectueux de l'environnement et facilement disponibles. De plus, la portée de cette thèse couvre l'exploration de divers procédés de traitement des eaux usées, y compris la coagulation-floculation avec des biomatériaux, le procédé Electro-Fenton avec des électrodes spécifiques, ainsi que le procédé Fenton hétérogène basé sur la synthèse de catalyseurs dopés avec du fer et du cuivre à partir de biodéchets locaux. Les applications de ces procédés dans des scénarios réels seront également examinées.

Dans ce contexte, les hypothèses générales suivantes guideront cette étude :

Hypothèse 1 : Les biomatériaux tels que le gland de chêne vert et le cactus sont des agents efficaces de coagulation-floculation et peuvent améliorer la qualité des eaux usées traitées par rapport aux agents conventionnels.

Hypothèse 2 : Le procédé Electro-Fenton utilisant des électrodes en carbone graphite et en acier inoxydable est plus efficace pour la dégradation des polluants organiques comparé aux méthodes traditionnelles.

Hypothèse 3 : Les catalyseurs synthétisés à partir de sciure de bois possèdent des propriétés physico-chimiques favorables pour l'adsorption et la dégradation des contaminants dans les eaux usées.

Hypothèse 4 : Les catalyseurs bimétalliques à base de cuivre et de fer montrent une synergie qui améliore significativement l'efficacité du traitement des polluants organiques par rapport à l'utilisation de catalyseurs monométalliques.

Afin de vérifier ces hypothèses, les objectifs suivants ont été fixés :

- Évaluer l'efficacité de biomatériaux locaux, tels que le gland de chêne vert et le cactus, dans le procédé de coagulation-floculation pour le traitement des eaux usées textiles.
- Optimiser le procédé Electro-Fenton pour la dégradation des polluants organiques en utilisant des électrodes en carbone graphite et en acier inoxydable.
- Synthétiser des catalyseurs à partir de sciure de bois dopée à 5 % en poids de fer et évaluer leur performance dans la dégradation des polluants organiques.

- Développer des catalyseurs bimétalliques issus de coquilles d’amande codopés au Fer et au cuivre, et examiner leur efficacité dans la dégradation du méthyl orange.

Chapitre 1 sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants de textile, leur impact environnemental et les généralités sur les méthodes de traitement des eaux usées avec un accent particulier sur les procédés d’oxydation avancée (POA).

Chapitre 2 étudie l'efficacité des biomatériaux locaux en tant qu'agents de coagulation et floculation dans le traitement des eaux usées textiles. Les performances des biomatériaux seront comparées à celles des agents de coagulation traditionnels, en examinant divers paramètres opérationnels pour optimiser le processus.

Chapitre 3 se concentre sur l'optimisation du procédé Electro-Fenton pour la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées. Les performances des électrodes en carbone graphitent et en acier inoxydable seront évaluées, et les conditions opérationnelles optimales seront déterminées.

Chapitre 4 porte sur la transformation de la sciure de bois en catalyseurs efficaces pour le traitement des polluants organiques. La caractérisation des catalyseurs synthétisés et l'évaluation de leur performance dans la dégradation des contaminants seront incluses.

Chapitre 5 examine le développement de catalyseurs bimétalliques codopés au Fer et au cuivre. L'efficacité de ces catalyseurs dans la dégradation du méthyl orange sera évaluée, avec un accent particulier sur leur synergie et leurs avantages par rapport aux catalyseurs monométalliques.

En somme, cette thèse vise à fournir des solutions innovantes et écologiques pour le traitement des eaux usées, tout en valorisant les ressources locales et en abordant les défis environnementaux.

Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Pollution de l’eau et techniques de traitement

L'eau est une ressource vitale pour l'humanité, mais la demande en eau potable et la production d'eaux usées continuent de croître année après année. La pollution de l'eau, autrefois négligée, est désormais un problème pressant. Les normes de qualité de l'eau, de plus en plus strictes, encouragent la recherche et le développement de nouvelles technologies de traitement. Avec l'expansion et la diversification des activités industrielles, le traitement des eaux usées devient de plus en plus complexe. Ce chapitre propose une définition du terme "polluant réfractaire" et examine l'impact des colorants sur l'environnement et la santé humaine. Il présente ensuite les principales méthodes de traitement de ces polluants, en mettant l'accent sur les processus d'oxydation avancée. Enfin, la dernière section explore les catalyseurs solides utilisés dans le procédé Fenton hétérogène et leurs applications dans les systèmes de traitement continus.

2. Polluants réfractaires

Le terme "polluant réfractaire" fait référence à une substance ou un composé chimique qui résiste de manière significative aux méthodes classiques de traitement ou de dégradation. Ces substances persistent dans l'environnement sur une période prolongée et peuvent être difficilement éliminées ou décomposées, même avec l'utilisation de méthodes de traitement avancées. Les polluants récalcitrants représentent souvent des défis majeurs en matière de gestion environnementale en raison de leur persistance et de leur impact potentiel sur la santé humaine et les écosystèmes (Seyssiecq et al., 2017). De nombreux polluants organiques, notamment ceux émis par les industries, ne se dégradent pas facilement (Katsoyiannis and Samara, 2004). Ces polluants sont qualifiés de récalcitrants. Un composé est qualifié de récalcitrant ou persistant lorsque son élimination biologique est très lente voire impossible à réaliser. De nombreuses substances chimiques récalcitrantes sont des xénobiotiques d'origine synthétique, bien que tous les xénobiotiques ne présentent pas nécessairement des caractéristiques récalcitrantes. La plupart des colorants textiles ont des structures complexes, étant principalement d'origine synthétique et possédant une nature récalcitrante (Oros et al., 2004).

3. Histoire des colorants

Depuis les débuts de l'humanité, les colorants ont joué un rôle essentiel dans de nombreux aspects de notre vie quotidienne, allant de la peinture à la teinture du papier, de la peau et des vêtements, entre autres. Jusqu'à la première moitié du 19ème siècle, les colorants utilisés étaient principalement d'origine naturelle. Des pigments inorganiques comme l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient largement employés, tandis que dans l'industrie textile, on recourait

surtout à des colorants naturels organiques, dérivés principalement de plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. L'avènement de la teinture textile a marqué une transformation majeure dans l'industrie, avec la découverte en 1856 par William Henry Perkin de la première teinture synthétique, la "mauveine", qui a jeté les bases de l'industrie moderne de la teinture synthétique. À ce jour, plus de 7 x10^5 tonnes de colorants synthétiques sont produits annuellement, offrant une palette de plus de 10 000 couleurs structurellement distinctes (Revankar and Lele, 2007). Les colorants textiles sont des substances organiques qui absorbent les rayonnements lumineux dans le domaine du spectre visible, puis réfléchissent ou dispersent ces rayonnements, ce qui entraîne à son tour la mort des matériaux de manière durable (Lim et al., 2010). Le colorant se compose principalement de deux composants clés, l'un est constitué de chromophores, c'est-à-dire qu'il est composé du groupe atomique et contient différents groupes fonctionnels tels que : $O=(C_6H_4)=O$,-CO-N=N- , $-NO_2$ et il est principalement responsable de la teinture des tissus et le second est les auxochromes qui contiennent de nombreux groupes fonctionnels tels - SO_3H, $-NH_3$,-OH et -COOH qui non seulement introduisent le chromophore, mais augmentent l'affinité des fibres pour la couleur et diminuent la solubilité dans l'eau en donnant ou en en levant des électrons (Srinivasan and Viraraghavan, 2010). Les colorants sont classés en deux classes en fonction de leur solubilité dans l'eau (voir Figure 1) : un colorant soluble tel qu'un colorant acide ou anionique, un colorant basique ou cationique, un colorant réactif et un colorant direct. Colorants insolubles tels que le dispersé, la cuve, le soufre et les azoïques (Berradi et al., 2019).

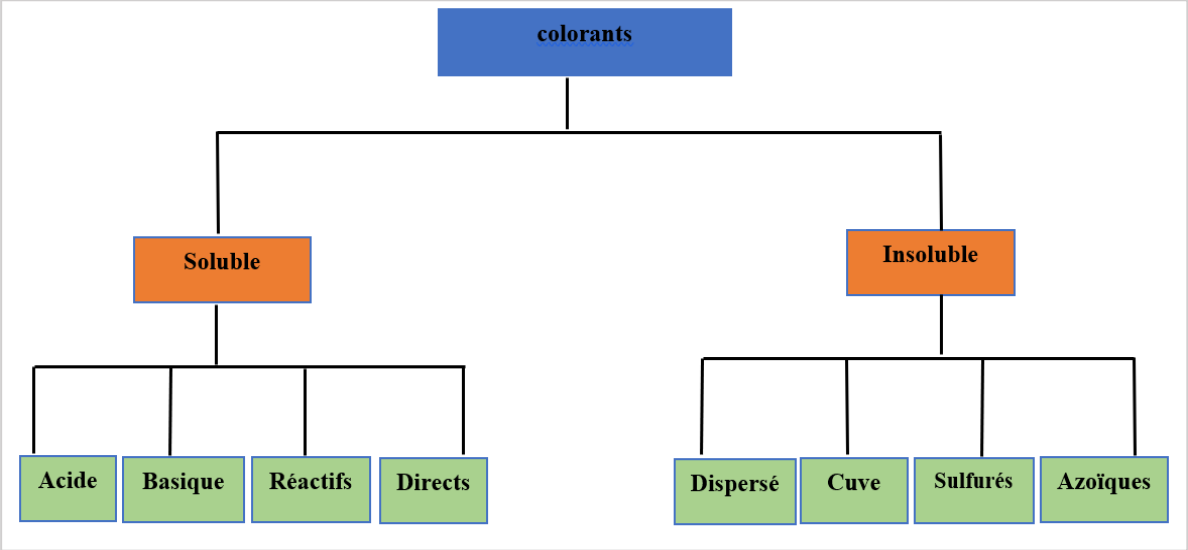


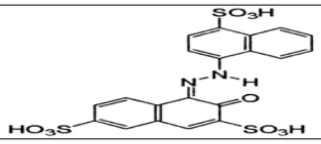
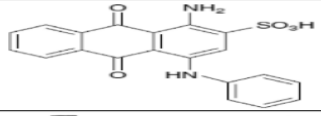
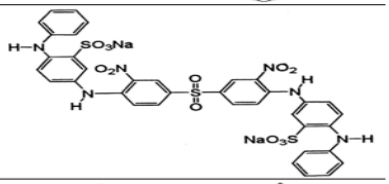
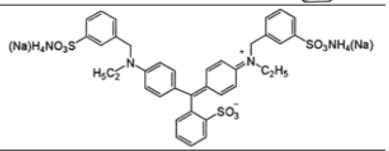
Figure 1: Classification des colorants textiles

3.1. Colorants solubles dans l'eau

3.1.1. Colorants acides ou anioniques

Le colorant qui effectue le processus de teinture dans une solution aqueuse à pH acide (pH de 2 à 6) est connu sous le nom de colorant acide. Ces colorants sont appliqués sur des fibres hydrophiles comme la laine, le coton et le nylon. Ces colorants consomment environ 30 à 40 % de l'utilisation totale des colorants (Miladinova et al., 2016). Les colorants anioniques sont classés comme ceux contenant des groupes acides sulfoniques ou ceux capables de se solubiliser dans une solution alcaline. Ces colorants sont également classés en fonction de leurs groupes chromophores tels que les colorants azoïques, anthraquinones, xanthènes, triarylméthanes et diphenylamines (Wen et al., 2011).

Tableau 1: Exemples des colorants acides

Dye	C.I. No.	Class	Chemical structure
C.I. Acid Red 27	C.I.16185	Azo	
C.I. Acid Blue 25	C.I.62055	Anthraquinone	
C.I. Acid Brown13	C.I.10410	Diphenylamine	
C. I Acid Blue 9	C.I.42090	Diphenylamine	

3.1.2 Colorants basiques ou cationiques

La mauve de Perkin est le premier colorant synthétique qui appartient à la classe de base des colorants. Quelques autres exemples parmi les premiers colorants synthétiques de la classe de base sont le magenta et le vert malachite. Ces colorants sont dérivés de bases organiques et s'ionisent dans l'eau pour former des cations colorés, c'est pourquoi on les appelle colorants basiques ou colorants cationiques. En général, les colorants cationiques sont commercialisés sous forme de sels, généralement des chlorures, mais souvent aussi sous forme d'oxalates ou même de doubles sels contenant du chlorure de zinc. L'intensité et la luminosité sont les propriétés remarquables de ces colorants. Aucune autre classe de colorants ne peut égaler les

teintes obtenues avec certains colorants basiques. Les colorants basiques appartiennent à différentes classes chimiques, énumérées dans le tableau 2 :

-Diphénylméthane ou cétone-imine, par exemple le C.I. Basic Yellow 2

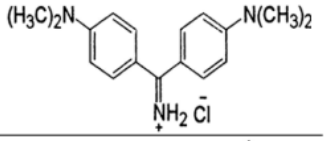
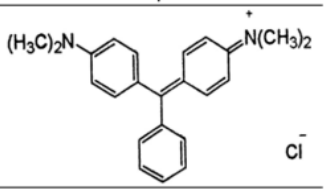
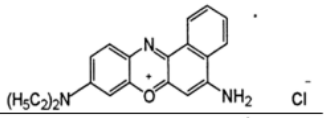
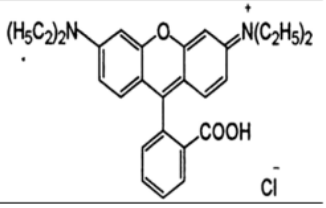
-Triarylméthane, par exemple C.I. Basic Green 4 et C.I. Basic Violets 3

-Oxazine, par exemple C.I. Basic Blue 12

-Azine, par exemple C.I. Basic Red 5

-Xanthène, par exemple C.I. Basic Violet 10.

Tableau 2: Colorants basiques

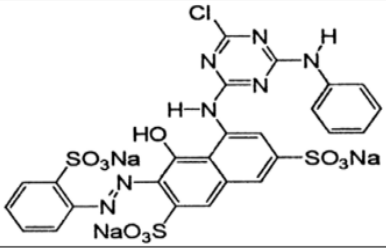
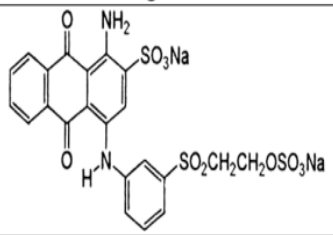
Dye	Common name	C.I. No.	Class	Chemical structure
C.I. Basic Yellow 2	Auramine O	C.I.41000	Diphenylmethane	
C.I. Basic Green 4	Malachite Green	C.I.42000	Triarylmethane	
C.I. Basic Blue 12	Nile Blue	C.I.51180	Oxazine	
C.I. Basic Violet 10	Rhodamine B	C.I.45170	Xanthene	

3.1.3 Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont des colorants anioniques solubles qui sont liés de manière covalente au substrat de fibres, ce qui facilite la teinture du coton et de la laine. Un électrolyte tel que le NaCl ou le Na_2SO_4 est appliqué pour faciliter le transfert du colorant vers la fibre. Tout groupe capable de réagir avec des sites de fibres, tels que des groupes ($OH^{\cdot}$) liés en simple liaison dans la fibre de cellulose et des groupes OH, SH et NH_2 liés en simple liaison dans la laine, est un groupe réactif potentiel à intégrer dans un colorant réactif. Le colorant réactif diffuse à l'intérieur de la fibre, ce qui renforce la fixation du colorant sur les fibres (A. Khatri et al., 2014). Les premiers colorants réactifs disponibles dans le commerce pour le coton dépendaient du groupe réactif dichloro-s-triazine. Pour améliorer les niveaux de réactivité, les groupes réactifs les plus couramment utilisés sont le difluorochloropyrimide, la trichloropyrimidine,

l'aminochloro-s-triazine,l'aminofluoro-s-triazine, le sulfatoéthylsulfone, la dichloroquinoxaline et la dichlorotriazine(Khatri et al., 2015). Le tableau 3 présente quelques exemples de colorants réactifs(Z. Khatri et al., 2014).

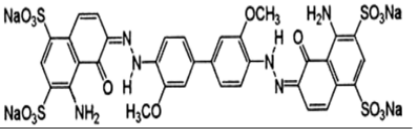
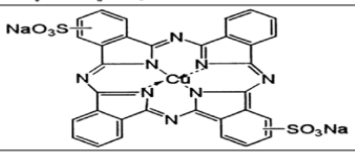
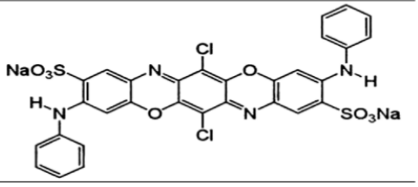
Tableau 3: Colorants réactifs

Dye	C.I. No.	Class	Chemical structure
C.I. Reactive Red 3	C.I.18159	Azo	
C.I. Reactive Blue 19	C.I. 61200	Anthraquinones	

3.1.4 Colorants directs

Les colorants directs sont appliqués sur la rayonne, le lin, les fibres cellulosiques et peuvent également être utilisés pour teindre la laine et la soie. Ces colorants sont faiblement liés aux molécules de la fibre. Ainsi, après avoir été appliqués sur les tissus, ils ne sèchent pas rapidement. Ces colorants sont utilisés à des températures comprises entre 79,4 °C et 93,3 °C(Lorimer et al., 2001). Les colorants directs ne peuvent être lavés qu'à froid car ils manquent de propriété fixative. L'un des avantages des colorants directs est leur prix le moins cher par rapport à tous les autres colorants(R Ananthashankar, 2013). Quelques exemples de colorants directs sont répertoriés dans le Tableau 4 (Lorimer et al., 2001).

Tableau 4: Colorant direct

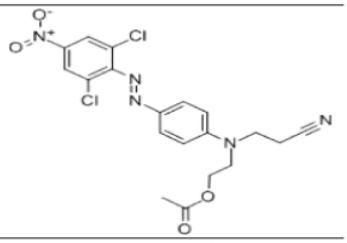
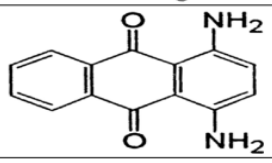
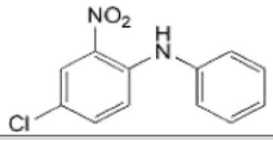
Dye	C.I. No.	Class	Chemical structure
C.I. Direct Blue 1	C.I.24410	Azo	
C.I. Direct Blue 86	C.I.74180	Phthalocyanine	
C.I. Direct Blue 106	C.I.51300	Triphenodioxazine	

3.2. Colorants insolubles

3.2.1 Colorants dispersés

Le colorant dispersé, tel que défini par la Society of Dyers and Colorists (Royaume-Uni), est un colorant largement insoluble dans l'eau, conçu pour être associé à des fibres présentant des propriétés hydrophobes telles que le polyester ou l'acétate de cellulose. Ce type de colorant n'est pas ionique, ce qui le rend facilement volatil, tandis que ses vapeurs sont fortement absorbées par les fibres hydrophobes. Le tableau 5 répertorie quelques exemples de colorants dispersés, tels que le C.I. Disperse Yellow 13 pour les acétates et le nylon, le C.I. Disperse Violet 1 pour l'acétate, le nylon et le polyester, le C.I. Disperse Blue 56 pour les fibres de polyester, le C.I. Disperse Orange 30 pour l'acétate et le triacétate, et le C.I. Disperse Blue 183 pour le polyester.

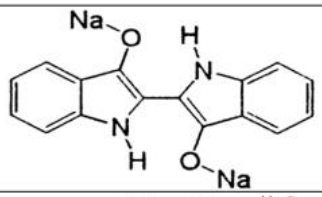
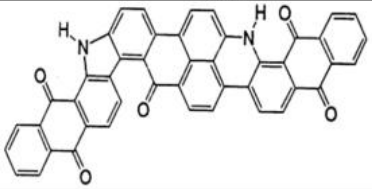
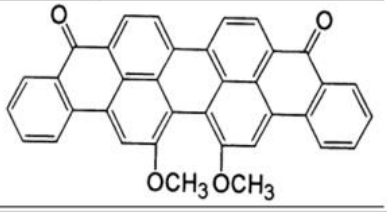
Tableau 5:Colorants dispersés

Dye	C.I. No.	Class	Chemical structure
C.I. Disperse Orange 30	C.I.11119	Azo	
C.I. Disperse Violet 1	C.I.61100	Anthraquinones	
C.I. Disperse Yellow 26	C.I.10348	Nitrodiphenylamine	

3.2.2 Colorants de cuve

Les colorants de cuve, également connus sous le nom de colorants réactifs, sont une classe de colorants utilisés dans l'industrie textile pour teindre les fibres naturelles telles que le coton, la laine et la soie. Ces colorants sont connus pour leur excellente solidité de couleurs, ce qui signifie qu'ils ont une résistance élevée à la décoloration lorsqu'ils sont soumis à des lavages, à la lumière du soleil ou à d'autres agents décolorants(Burkinshaw and Son, 2010). Le colorant de cuve naturel le plus important est l'indigo ou l'indigotine, obtenu à partir de la plante Indigofera. Le tableau 6 présente quelques exemples de colorants de cuve (Hihara et al., 2002; Sirianuntapiboon and Chairattanawan, 2006).

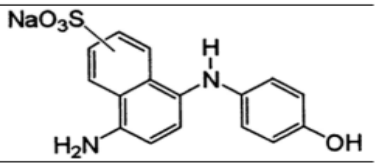
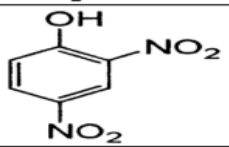
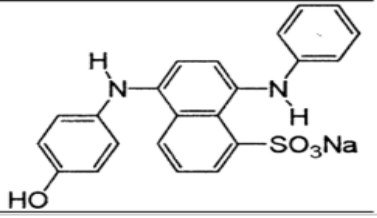
Tableau 6 : Colorants de cuve

Dye	C.I. No.	Class	Chemical structure
C.I. Vat Blue 1	C.I.73001	Indigo class	
C.I. Vat Black 25	C.I.69525	Anthraquinones	
C.I. Vat Green 1	C.I.59825	Violanthrone	

3.2.3. Colorants sulfurés

La première teinture soufrée a été mise au point en 1873 par Croissant et Bretonnière. En 1966, les colorants soufrés représentaient 9,1 % de la production totale de colorants aux États-Unis, dont 15,8 % étaient destinés à être utilisés sur les fibres cellulosiques (Ferreira et al., 2004) . À l'échelle mondiale, la production était estimée entre 110 000 et 120 000 tonnes par an. Les colorants au soufre appartiennent à la catégorie des colorants de cuve. Ils sont des colorants de poids moléculaire élevé obtenus par la sulfuration de composés organiques (Stolte and Sumi, 2001). Ces colorants ont été classés en quatre groupes tels que le soufre, le leuco soufre, les colorants soufrés solubilisés et condensés (Zinatloo-ajabshir and Salavati-niasari, 2016). Le tableau 7 énumère les exemples de colorants soufrés (Mahmoodi et al., 2010).

Tableau 7 : Colorants de soufre

Dye	C.I. No.	Chemical structure
C.I. Sulfur Blue 15	C.I.53540	
C.I. Leuco Sulfur Black1	C.I.53185	
C.I. Sulfur Green 3	C.I.53570	

3.2.4 Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont les colorants les plus largement utilisés dans l'industrie textile, représentant environ 60 à 70 % de tous les colorants utilisés dans la production textile(Sinha et al., 2018). Ils appartiennent à la plus grande famille de colorants textiles, constituant la majorité des colorants utilisés dans cette industrie. Ces colorants se caractérisent par la présence du groupe fonctionnel (-N = N-) qui relie deux radicaux alkyle ou aryle, pouvant être symétriques ou asymétriques, et peuvent être azoïques ou non azoïques. En fait, ils représentent environ 70 % de la production mondiale annuelle de colorants synthétiques (Berradi et al., 2019).Environ 60 à 70 % des colorants azoïques sont toxiques et cancérigènes en raison de leur structure chimique qui les rend résistants à la biodégradabilité. Parmi les 896 colorants azoïques dont la structure chimique est répertoriée dans la base de données des colorants textiles, 426 d'entre eux (soit 48 %) peuvent générer au moins l'une des 22 amines aromatiques réglementées dans l'Union européenne, telles que répertoriées à l'annexe XVII de REACH (Registration, Evaluation, Authorisation, and Restriction of Chemicals). Environ 7 % à 8 % des colorants azoïques sont interdits par les réglementations gouvernementales en raison de leur capacité à libérer des amines aromatiques cancérigènes, notamment la benzidine et la 3,3'-diméthylbenzidine. Parmi ces colorants interdits figure le Direct Black 38 (DB38), un colorant azoïque classé comme cancérigène pour l'homme en raison de sa transformation en benzidine par des processus biologiques. La biodégradation des colorants azoïques peut produire des sous-produits d'amines qui sont potentiellement dangereux et cancérigènes (Semião et al., 2020).

4. Impacts environnementaux et toxicité des colorants

On estime que le secteur de l'industrie textile est le plus grand générateur d'eaux usées colorées. Environ 20 % du colorant utilisé pour la teinture des fibres textiles n'est pas fixé et est rejeté dans les eaux usées, entraînant ainsi un niveau élevé de pollution (Senthivelan et al., 2016). Cependant, les dommages environnementaux ne dépendent pas uniquement de la quantité de colorant déversée ; ils dépendent également du mélange des colorants avec d'autres substances, toutes ayant des propriétés toxiques qui composent l'effluent industriel (Clarke and Anliker, 1980). Les eaux usées colorées, contenant parfois des colorants, visibles à l'œil nu (<1 ppm) , rejetées dans les masses d'eau de surface ou souterraines, entraînent une diminution de la concentration d'oxygène dissous dans l'eau, augmentent les valeurs des paramètres physico-chimiques et biologiques tels que la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène (DBO), les solides dissous totaux (TDS), l'azote total (TN), le phosphore total (PTF), et les composés organiques non biodégradables (Ardila-Leal et al.,

2021). D'autre part, les eaux usées ont un pH très fluctuant et contiennent des métaux lourds tels que le chrome (Cr), l'arsenic (As), et le zinc (Zn) (Berradi et al., 2019). En général, les colorants synthétiques ne sont pas biodégradables en raison de leurs propriétés chimiques et de leur structure, ce qui a des effets néfastes sur l'environnement. La plupart des colorants synthétiques sont récalcitrants, cancérigènes et toxiques pour les écosystèmes (Aghaie-Khouzani et al., 2012). D'autre part, l'impact négatif des colorants peut être amplifié biologiquement, générant des taux élevés de contamination à des niveaux trophiques élevés. Cependant, la toxicité de chaque colorant doit être évaluée individuellement, car les dommages qu'ils causent dépendent de la structure et de la concentration d'exposition, Cela signifie que les colorants peuvent persister longtemps (environ 50 ans ou plus) dans l'environnement (Ferraz et al., 2011). La persistance des colorants est étroitement liée à leur réactivité chimique, indiquant que les composés insaturés présentent une persistance moindre par rapport aux composés saturés. De plus, la persistance des composés aromatiques augmente proportionnellement au nombre de substitutions chimiques et halogènes. Cette tendance s'applique également à la persistance des colorants, soulignant l'importance d'évaluer la dégradation des colorants individuellement ainsi qu'en combinaison (Liu et al., 2021). Les effets négatifs et la persistance de colorants comme le méthyl orange (MO) soulignent la nécessité de développer et d'appliquer des techniques d'assainissement respectueuses de l'environnement.

5. Techniques de traitement des effluents aqueux

La rareté croissante de l'eau douce, la prise de conscience croissante des risques et des conséquences associés à la croissance démographique, à l'expansion des activités industrielles, à l'utilisation croissante de composés organiques synthétiques et au lancement de nouveaux produits de consommation tels que les colorants, les détergents, les pesticides et les plastiques, ont stimulé les efforts des communautés en faveur de la préservation et de la protection de l'environnement. Ainsi, afin de restaurer ou d'améliorer la qualité de vie, l'attention s'est portée sur les scientifiques de l'environnement, qui sont confrontés au défi de développer des méthodes de dépollution plus efficaces et mieux adaptées. Les premières méthodes développées dans cette optique sont souvent désignées sous le terme de techniques conventionnelles.

6. Techniques classiques

6.1. Techniques physico-chimiques conventionnelles

L'adsorption est une technique qui permet de transférer le polluant de la phase liquide vers une phase solide. En effet, la phase solide (adsorbant) possède des propriétés spécifiques pour adsorber les molécules polluantes. Parmi les adsorbants déjà utilisés pour la dépollution des

eaux usées, le charbon actif semble être le plus efficace grâce à sa grande capacité d'adsorption des composés organiques (Adeyemo et al., 2017). Cependant, l'adsorption sur charbon actif n'est efficace que pour certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs) et dans une certaine gamme de pH (Khenifi et al., 2007). Toutefois, l'adsorption ne résout pas le problème ; elle ne fait que déplacer la pollution d'une phase à une autre, ce qui pose ensuite un autre problème environnemental (Simi et Azeeza, 2010). De même, les procédés membranaires permettent de retenir en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores de la membrane, produisant ainsi un perméat purifié et un concentrat contenant les impuretés minérales et organiques. Par exemple, l'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Le procédé de coagulation-floculation est utilisé comme prétraitement ou comme traitement principal des eaux usées (Li et al., 2017). Il a suscité un intérêt croissant dans le secteur industriel grâce à sa simplicité d'utilisation, son efficacité élevée et son faible coût (Huang et al., 2020). Ce processus se déroule en trois étapes fondamentales : la déstabilisation des particules, leur agglomération et la formation de flocs. Les performances de la coagulation-floculation dépendent fortement des types de coagulants et floculants employés (Huang et al., 2015). L'ajout de coagulants ou de floculants dans les eaux usées modifie leur état physique en déstabilisant les particules chargées et en favorisant leur agglomération (Jianfeng Li et al., 2018). Selon leur composition, ces substances peuvent être classées en plusieurs catégories :

- **Coagulants inorganiques** : tels que le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique, le chlorure de polyaluminium et le chlorure d'aluminium polysilicate.
- **Floculants synthétiques organiques** : comme le polyacrylamide et ses dérivés.
- **Floculants naturels** : notamment l'amidon, le Chitosane, la cellulose, d'autres polysaccharides, ainsi que des floculants microbiens.

Bien que des coagulants et floculants respectueux de l'environnement aient été développés, ceux utilisés aujourd'hui demeurent majoritairement chimiques en raison de leur coût réduit et de leur grande efficacité. Cependant, les coagulants et floculants chimiques génèrent des sous-produits qui peuvent être nocifs pour la santé humaine et l'environnement. Par conséquent, il est crucial de développer des coagulants et floculants abordables, fiable et présentant une capacité cationique élevée pour résoudre ces problèmes. Au cours des quatre dernières décennies, la recherche s'est progressivement orientée vers la production de coagulants et

floculants naturels, renouvelables et non toxiques, offrant une alternative durable et respectueuse de l'environnement.

6.2. Techniques d'oxydation classique

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. Cependant, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Bien que ces techniques soient adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables aux effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité pouvant entraîner la mort des microorganismes, ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues devant être retraitées, ce qui entraîne un coût supplémentaire au procédé. Lorsque les eaux usées contiennent des micropolluants toxiques, persistants et non biodégradables, les procédés biologiques et physico-chimiques restent inefficaces, et l'oxydation chimique s'impose. Les techniques d'oxydation chimique permettent d'oxyder partiellement ou totalement les matières organiques, les germes vivants, les bactéries et les métaux tels que le fer ou le manganèse. Ainsi, des agents oxydants tels que le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ozone (O_3) sont principalement utilisés. Cependant, l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques émergents. En effet, les colorants étant conçus pour résister à la dégradation, ils sont stables chimiquement, non biodégradables, toxiques et cancérigènes (Turhan et al., 2012). D'une part, les techniques classiques de traitement telles que l'adsorption (El Ouadrhiri et al., 2021b), la coagulation (El Mansouri et al., 2023) et la filtration (Métivier-Pignon et al., 2003) sont moins adaptées parce qu'elles déplacent la pollution d'une phase à une autre et nécessitent un retraitement ultérieur des concentrats. D'autre part, le traitement biologique (Paprowicz et Słodczyk, 1988) est limité en raison de la grande stabilité des colorants, induisant une faible minéralisation, ainsi que la formation de quantités importantes de boues à retraiter, ce qui augmente le coût du procédé. Dans certains cas, l'oxydation chimique classique reste insuffisante, soit en raison de sa lenteur cinétique, soit parce que certains polluants sont réfractaires, ou encore parce que l'oxydation est partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Pour pallier ces limites, les technologies émergentes d'oxydation avancée, toutes basées sur la formation in situ d'espèces radicalaires oxydantes ($OH^{\cdot}$), ont été développées.

7. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Pour améliorer les méthodes actuelles de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ainsi que pour remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces dans l'élimination des

contaminants organiques, inorganiques et microbiens, les chercheurs se sont tournés vers les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), apparus dans les années 1970. Ces méthodes connaissent actuellement une croissance significative dans le domaine des technologies environnementales. En comparaison avec d'autres approches, la plupart des POA nécessitent généralement moins de réactifs et sont plus faciles à automatiser. De nombreuses études en laboratoire ont démontré de manière concluante l'efficacité des POA dans le traitement de divers types d'effluents.

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des méthodes de traitement des eaux usées qui utilisent des réactions d'oxydation pour éliminer les contaminants présents dans les effluents. Ces procédés impliquent généralement l'utilisation de radicaux hydroxyles ($HO^{\cdot}$) ou d'autres agents oxydants puissants pour décomposer les polluants organiques et inorganiques en produits finaux moins nocifs.

- **Mécanisme d'action des radicaux hydroxyles**

Le radical hydroxyle ($OH^{\cdot}$) est une entité chimique formée par la rupture homolytique d'une liaison covalente. Cette caractéristique lui confère une grande réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques, inorganiques et bactériens. Il s'agit d'une espèce hautement réactive caractérisée par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} s. En général, le mécanisme d'action du radical hydroxyle dépend de la nature du substrat polluant : structure aliphatique ou aromatique, saturée ou insaturée, présence éventuelle de groupements activant et/ou désactivant, etc. Néanmoins, les réactions d'oxydation des substances organiques par les radicaux hydroxyles en milieu aqueux sont principalement interprétées selon quatre modes d'action différent.

- ✓ **Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)**

Les radicaux hydroxyles peuvent créer des sites radicalaires sur les substrats organiques en abstrayant des atomes d'hydrogène. Cela permet à l'oxygène d'attaquer ces sites et de provoquer une rupture homolytique de la liaison C-H :

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad (1)$$

Le radical $R^{\bullet}$ formé peut réagir avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde $ROO^{\bullet}$; ensuite suivra une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH (Buxton et al., 1988):

$$R^{\bullet} + O2 \rightarrow ROO^{\bullet} \quad (2)$$

$$ROO^{\bullet} + n(O_2 / HO^{\bullet}) \rightarrow xCO_2 + y\ H_2O \ (3)$$

✓ **Addition électrophile à des liaisons insaturées (hydroxylation)**

Les radicaux hydroxyles (OH·) attaquent facilement les sites à forte densité électronique, comme le montre la figure 2, en particulier les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes, à travers les réactions suivantes :

$$ArH + HO^{\bullet} \rightarrow HOArX^{\bullet} \quad (4)$$

$$HOArX^{\bullet} + n(O_2/\ HO^{\bullet}) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \ (5)$$

En revanche, pour les cycles aromatiques en particulier, les substituants ont un rôle crucial dans l'orientation du site d'attaque(Emmi and Takacs, 2008). Les règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique permettent de prédire les sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques. En effet, le caractère électrophile prononcé du radical hydroxyle favorise une réaction rapide avec les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons, produisant ainsi des composés hydroxylés en positions ortho ou para comme sous-produits ou intermédiaires. Par exemple, avec le phénol, qui a été largement étudié, on observe la formation de pyrocathécol ou d'hydroquinone. Ces produits hydroxylés sont ensuite attaqués par les radicaux libres, conduisant à des composés avec un degré d'hydroxylation plus élevé. La réaction suivante entraîne l'ouverture du cycle aromatique, et finalement la formation des principaux produits, notamment des acides carboxyliques tels que l'aldéhyde formique, l'acide maléique, l'acide cétomalonique, l'acide oxalique, et l'acide formique, etc. (Vel Leitner and Doré, 1997).

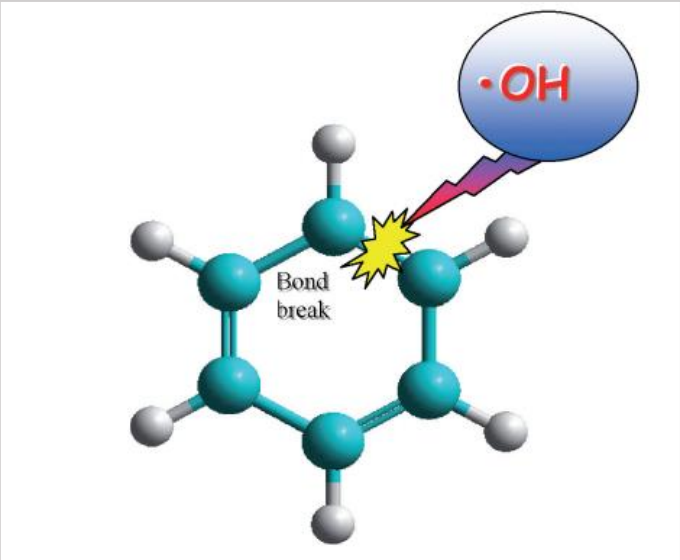


Figure 2: Mécanisme de décomposition des polluants par des radicaux hydroxyles

✓ **Substitution ipso sur des molécules organiques perhalogénées**

Ce mode d'action des radicaux hydroxyles a récemment été mis en évidence (Oturan et al., 2018). Il concerne l'oxydation des atomes de carbone portant des halogènes. Par exemple, le mécanisme illustré à la figure 3 a été proposé pour l'oxydation du CCl_4.

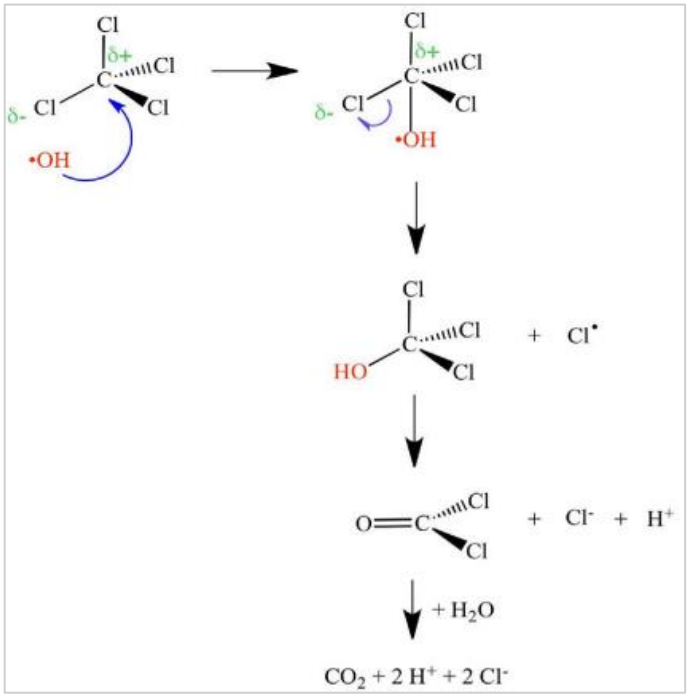


Figure 3: Oxydation du CCl_4 par ipso-substitution avec les radicaux hydroxyles

- ✓ **Transfert d'électrons (oxydo-réduction)**

Ce phénomène est mis en jeu lorsque la molécule polluante possède des substituants halogènes ou un encombrement stérique qui empêche les attaques nucléophiles. Dans ce cas, le transfert d'électrons génère des radicaux organiques qui donneront des radicaux hydroxyles par addition de dioxygène, initiant ainsi des réactions en chaîne de dégradation oxydative jusqu'à la minéralisation totale du polluant organique.

$$RX + HO^{\bullet} \rightarrow RX^{\bullet +} + HO^{\bullet} \quad (6)$$

$$RX^{\bullet +} + n(O_2/HO^{\bullet}) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \quad (7)$$

8. Principes fondamentaux des procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont considérés comme des technologies de traitement propre, non sélectif, et responsables de la destruction des composés dans les phases liquide et gazeuse, ainsi que de leur adsorption dans des matrices solides. Ils sont responsables de la génération d'espèces oxygénées hautement réactives, en particulier le radical hydroxyle($OH^{\cdot}$), capables de dégrader partiellement ou totalement les composés organiques (Pliego et al., 2015).Après le fluor, le radical hydroxyle présente le potentiel standard de

réduction le plus élevé (E^0 = 2,81 V), est très réactif (il a une courte durée de vie) et réagit avec la plupart des molécules sans présenter de sélectivité. Les Procédés d'oxydation avancée sont classés en fonction de la phase active (homogène ou hétérogène) et de la méthode de génération du radical $HO^{\cdot}$ (Chimique, photochimique, sonochimique ou électrochimique) (Pliego et al., 2015). Par exemple, on trouve des procédés d'oxydation avancée (POA) qui reposent sur la photolyse (UV, UV/H_2O_2), l'ozonation (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2, O_3/H_2O_2/UV), la réaction de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2/UV) ou la sonolyse (US, US/H_2O_2). Parmi les différents POA connus, la présente étude met l'accent sur ceux basés sur la réaction de Fenton (appelés ici procédés de Fenton), en particulier lorsqu'ils sont appliqués au traitement des effluents textiles. Les procédés de Fenton et d'autres réactions qui y sont liées impliquent généralement des ions fer comme catalyseurs dans la décomposition des peroxydes (généralement H_2O_2) en espèces radicalaires de l'oxygène (Nidheesh et al., 2013). Cette réaction a été découverte il y a plus d'un siècle, en 1894, lorsque H. J. H. Fenton a signalé l'oxydation catalytique de l'acide tartrique en présence de sels ferreux et de H_2O_2. Les POAs peuvent également être classés en procédés homogènes et hétérogènes, selon qu'ils se déroulent dans une seule phase ou qu'ils utilisent un catalyseur hétérogène en tant que support du catalyseur métallique.

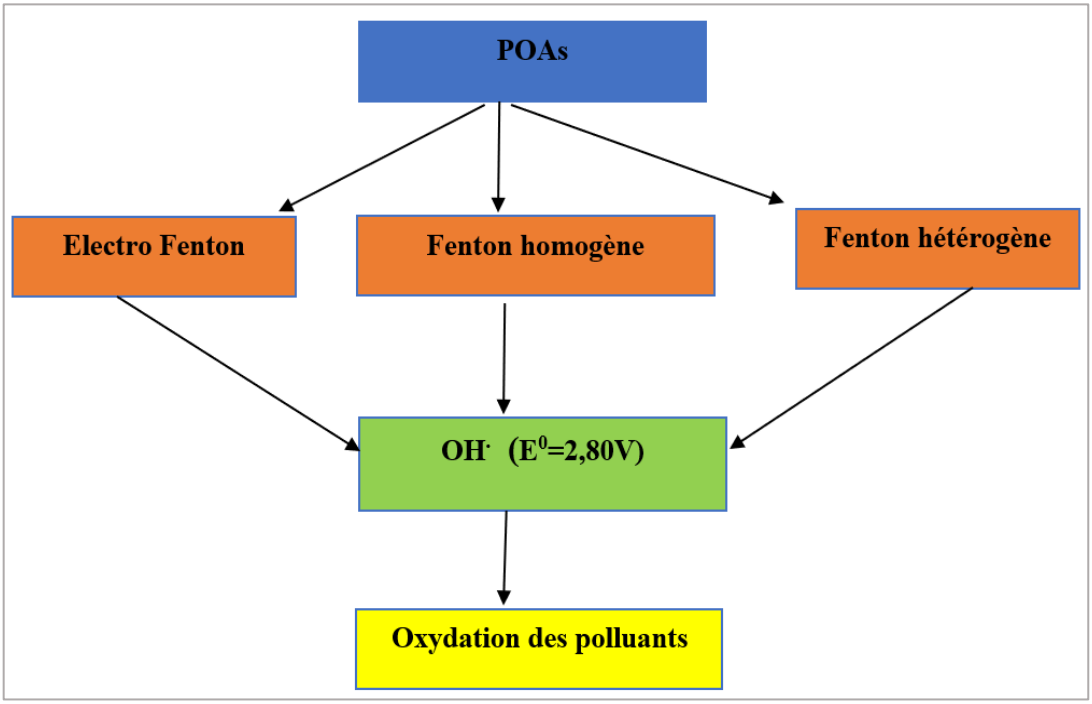


Figure 4 : Types de procédés d'oxydation avancée

8.1. Procédé Electro fenton

L'électro-Fenton (EF) est un processus d'oxydation avancée (POA) utilisé pour le traitement des eaux usées. Il consiste en la génération électrochimique in situ de H_2O_2 en présence d'un catalyseur de Fenton pour produire indirectement des radicaux ($OH^{\cdot}$) grâce à la réaction de Fenton(Casado, 2019) la réaction (2). Le procédé Electro Fenton permet la minéralisation de presque tous les polluants organiques en milieu aqueux en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O) et en espèces inorganiques à température ambiante et à pression atmosphérique, ce qui le qualifie comme une incinération à froid. Par conséquent, l'Electro Fenton permet le traitement des effluents contenant des substances toxiques, non biodégradables ou persistantes qui ne peuvent pas être oxydées par des procédés conventionnels. Étant donné que l'électricité peut être obtenue à partir de sources d'énergie propres et que l'électro Fenton n'utilise pas de réactifs dangereux, cette méthode est considérée comme respectueuse de l'environnement (Casado, 2019). La première étude sur la génération électrochimique du réactif de Fenton a été appliquée à la minéralisation d'effluents aqueux de phénol dans une cellule divisée (Sasase et al., 1985); obtenant une efficacité de courant maximale de 60% à pH =3. Le peroxyde d'hydrogéné (H_2O_2) peut être produit par une réduction à deux électrons de l'oxygène à un potentiel cathodique approprié sur des électrodes spécifiques telles que le graphite(Mohammad et al., 2020), la fibre de carbone activée, le feutre de carbone, le graphène, le composite de nanotubes de carbone, et l'électrode de diffusion de gaz (Zarei et al., 2019). Les réactions qui se produisent peuvent être exprimées comme suit :

$$\mathbf{O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2} \qquad (1)$$

$$\mathbf{Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^-} \qquad (2)$$

Le premier brevet d'un procédé et d'un dispositif Electro Fenton utiles a été déposé par Casado et al. en Espagne en 1994, puis dans d'autres pays (Gimenez et al., 2001). Dans cette nouvelle version (figure 5), l'oxygène est directement diffusé dans les cathodes électrolytiques des cellules (2) et réduit en peroxyde d'hydrogène et/ou en radicaux hydroxyles à l'interface cathode/eau sans dissolution préalable dans le milieu aqueux. Ce système permet de dépasser les limites que la faible solubilité de l'O_2 dans l'eau impose à l'équation (1) dans des conditions ordinaires, augmentant les densités de courant cathodique applicables d'au moins deux ordres de grandeur. La cellule non divisée est composée d'une anode (1) et de compartiments (4), qui sont alimentés en oxygène ou en air. Les eaux usées circulent dans les compartiments (5). La cathode est une électrode en carbone poreuse, de préférence une électrode de diffusion de gaz carbone-PTFE (GDE), imperméable à l'eau et similaire à

celles utilisées dans les piles à combustible. Cependant, contrairement aux électrodes de pile à combustible, cette cathode carbone-PTFE ne contient aucun catalyseur en métal précieux (par exemple Pt), ce qui favoriserait la réduction préjudiciable de l'oxygène à l'eau par 4 électrons.

Les anodes sont de préférence des électrodes stables et chimiquement inertes fabriquées à partir de métaux et/ou d'oxydes métalliques, tels que le titane platiné (Ti/Pt), le PbO_2, le SnO_2 dopé ou les anodes en titane revêtu de RuO_2/IrO_2 (anodes dimensionnellement stables, DSA®). Un schéma réactionnel global avec les principales réactions est présenté dans la Figure 6. La réaction anodique produit également des radicaux ($OH^{\cdot}$) Par oxydation de l'eau, ainsi que de dioxygène qui pourrait être recyclé vers les compartiments cathodiques (4).

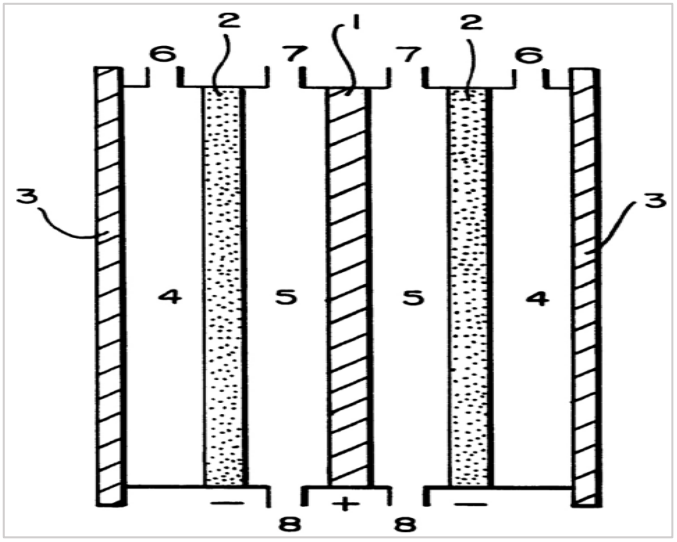


Figure 5 : Premier schéma d'une cellule électrochimique utile pour la technologie Electro-Fenton

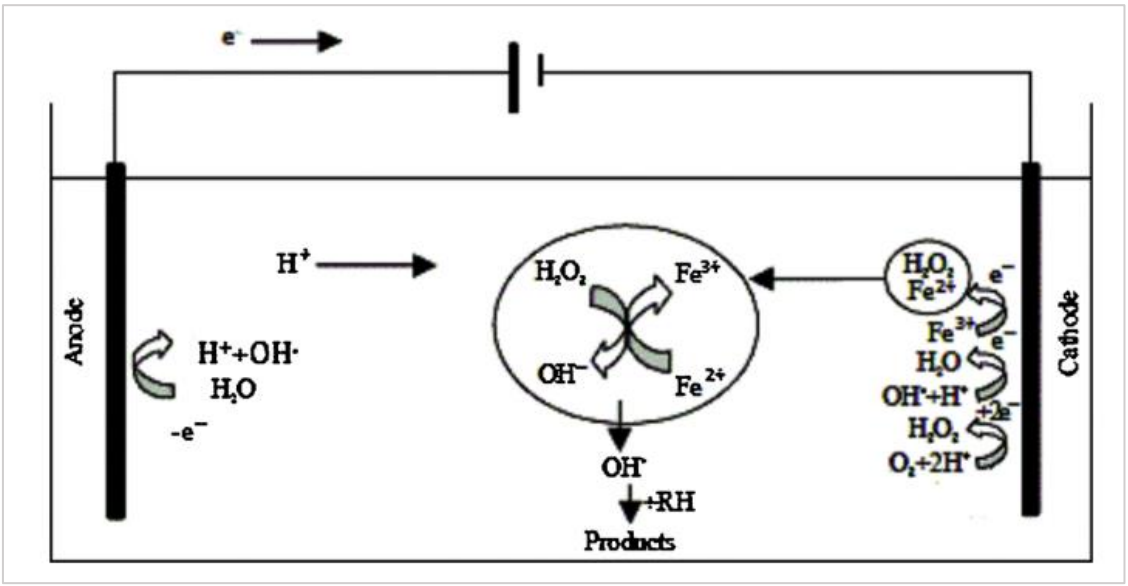


Figure 6: Schéma général des principales réactions impliquées dans la technologie Electro Fenton originale

Dans le processus Electro fenton avec H_2O_2 électrogénéré (Figure 6), les radicaux ($OH^{\cdot}$) Provenant à la fois des sources anodiques et cathodiques travaillent ensemble pour oxyder en profondeur les polluants organiques présents dans les eaux usées, principalement par abstraction d'atomes d'hydrogène (produisant de l'eau) ou par addition des radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$) a des liaisons multiples et à des radicaux intermédiaires (hydroxylation). Le résultat de ces étapes successives d'oxydation est la formation d'acides organiques à chaîne courte (par exemple, l'acide oxalique) qui sont relativement stables par rapport à une oxydation ultérieure par les radicaux ($OH^{\cdot}$), notamment en présence d'ions complexant Fe^{3+}(Brillas et al., 2000). Finalement, une minéralisation complète est atteinte (Casado et al., 2005).

8.2. Procédé Fenton homogène

La réaction de Fenton homogène a été signalée pour la première fois en 1894 par H.J.H. Fenton (Fenton, 1894). Il a démontré que les ions ferreux favorisent fortement l'oxydation de l'acide malique par H_2O_2. Par la suite, il a suggéré que le mélange de H_2O_2 et d'un sel ferreux, depuis appelé le "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une variété de composés organiques. D'autre part, la réaction de H_2O_2 et d'autres cations tels que Fe^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+} et Cu^{2+} au lieu de Fe^{2+} est appelée une "réaction de type Fenton. Le Fenton classique est avantageux car le fer (Fe) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sont écologiquement inoffensifs, l'activation du H_2O_2 se produit à température ambiante et à pression atmosphérique, et les temps de réaction sont relativement courts. Cependant, la réaction dépend fortement du pH et le maintien du pH proche de l'optimum de 3 nécessite de grandes quantités d'acide, dont la neutralisation ultérieure conduit à la formation de boues. De plus, de grandes quantités de Fe et de H_2O_2 sont nécessaires pour maintenir l'activité du système. Par conséquent, au cours de la dernière décennie, des études basées sur de nouvelles formes de génération de radicaux ($OH^{\cdot}$**)** Réactifs, telles que le processus hétérogène de type Fenton, ont reçu une attention croissante. Dans les mécanismes généralement acceptés de la réaction de Fenton, les radicaux hydroxyle sont produits par l'interaction du H_2O_2 avec des sels ferreux (Pereira and Oliveira, 2012):

$$\mathbf{Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-}} \quad \mathbf{(1)}$$

Le Fe^{3+} peut réagir avec le H_2O_2 dans la réaction dite de Fenton.

$$\mathbf{Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow FeOOH^{2+} + H^{+}} \quad \mathbf{(2)}$$

$$\mathbf{FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet}} \quad \mathbf{(3)}$$

$$\mathbf{Fe^{3+} + HOO^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+}} \quad \mathbf{(4)}$$

Bien que Fe^{2+} serve de catalyseur dans le processus de Fenton, il est bien établi que le taux de réaction des ions Fe^{2+} régénérés à partir de Fe^{3+} (réaction 2, pour laquelle k se situe dans la plage de 0,01 à 0,001 L/mol·s) est très lent par rapport au taux de réaction dans la réaction 1 (k=76 L/mol·s). Une plus grande concentration d'ions Fe^{2+} peut améliorer le taux de décomposition des polluants organiques en raison de la plus grande quantité de radicaux hydroxyles produits par la réaction 1. Des métaux de transition autres que le fer peut également catalyser les réactions mentionnées ci-dessus, par exemple le cuivre (Cu). Le système réactionnel utilisant le cuivre comme catalyseur de Fenton suit en réalité un cheminement similaire à celui du fer et est donc également appelé réaction de type Fenton (Yip et al., 2005). L'importance de la contribution relative du processus hétérogène par rapport au processus homogène est un autre problème important pour déterminer si la dégradation est due à l'oxydation par des radicaux issus de la rupture de H_2O_2 catalysée par le catalyseur solide à base de fer ou par des ions Fe en solution qui ont été lixiviés à partir du catalyseur solide dans une solution acide. Comme cela a déjà été indiqué, la lixiviation du Fe à partir des catalyseurs solides est fortement influencée par le pH, la température, les produits intermédiaires, etc., ce qui rend difficile la prédiction de la contribution homogène.

8.3. Procédé Fenton hétérogène

Afin de surmonter les inconvénients du processus de Fenton homogène, qui est limité à une plage de pH de travail étroite et produit une grande quantité de boue de fer, le processus de Fenton hétérogène a été largement étudié. Le catalyseur Fe^{2+} du système de Fenton homogène est remplacé par un catalyseur solide contenant des composants catalytiques actifs dans le système de Fenton hétérogène, de sorte que les réactions catalytiques de Fenton se produisent au site actif à la surface du catalyseur solide, empêchant la lixiviation des ions de fer, élargissant la plage de pH de travail et réduisant la production de boue de fer (Liu et al., 2017; Zhang et al., 2014). Les résultats montrent que la lixiviation des ions fer dans le système hétérogène de Fenton est extrêmement faible et que ses concentrations sont bien inférieures à la limite légale de 2 mg/L imposée par les directives de l'union européenne (Y. Wang et al., 2015).Les principales raisons de fenton hétérogène sont les suivantes : des espèces de fer présentant une activité catalytique sont immobilisées sur certains supports tels que la zéolite (Karthikeyan et al., 2016), l'argile (Bel Hadjltaief et al., 2014) ,le graphène (Guo et al., 2013), et le charbon activé par la méthode hydrothermique et d'autres méthodes de préparation (Gu et al., 2013). Les effets protecteurs des supports empêchent les espèces de fer de se dissoudre dans la solution, ce qui réduit la perte d'espèces de fer .de plus, La structure et la composition du catalyseur de

Fenton hétérogène facilitent le transfert d'électrons du donneur d'électrons vers Fe^{3+}, accélérant la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}, ce qui permet la circulation efficace de Fe^{3+} et Fe^{2+} sur le catalyseur de Fenton hétérogène(M. Zhang et al., 2019). Le mécanisme de réaction du processus hétérogène de Fenton est illustré à la figure 7.

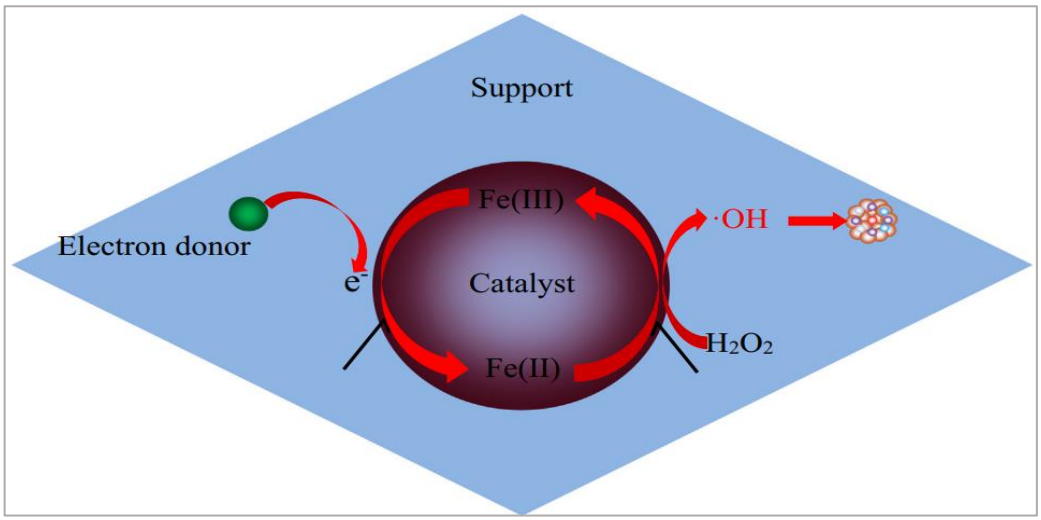


Figure 7 : Mécanisme de réaction du processus hétérogène de Fenton

9. Optimisation des paramètres de fonctionnement des procédés d'oxydation avancée

Les conditions opérationnelles, telles que le pH des eaux usées, la concentration du catalyseur, la quantité de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et la concentration des polluants organiques, ont fait l'objet d'une étude approfondie en raison de leur impact significatif sur l'efficacité des processus de traitement des polluants organiques réfractaires, tels que le processus de Fenton et ses variantes d'optimisation. Ainsi, il est crucial d'optimiser ces paramètres afin d'atteindre la meilleure performance d'élimination tout en minimisant les coûts économiques. Dans cette section, plusieurs stratégies d'optimisation de ces paramètres sont présentées de manière systématique, basées sur une analyse détaillée de la littérature scientifique disponible.

9.1. pH de solution

La dégradation des polluants organiques par le processus de Fenton conventionnel est très sensible au pH des eaux usées. À de faibles valeurs de pH, l'effet de piégeage du radical ($OH^{\cdot}$) par H^+ devient plus fort , ce qui entraîne une diminution de la capacité d'oxydation du processus de Fenton (Martínez et al., 2011). Lorsque le pH est élevé, l'hydrolyse et la précipitation du Fe^{3+} dans la solution deviennent plus fortes, ce qui entraîne une diminution de la capacité catalytique du Fe^{3+} (Ifelebuegu and Ezenwa, 2011).Par conséquent, les polluants organiques présents dans les eaux usées ne peuvent pas être traités efficacement par le procédé conventionnel de Fenton à pH faible et élevé. En d'autres termes, il existe toujours une plage

de pH optimale pour la dégradation des polluants organiques. (Wang et al., 2014a) ont étudié l'effet du pH des eaux usées sur la dégradation du MB par un système de Fenton hétérogène (Wang et al., 2014b). Et la plage de pH optimale était de 2 à 5, au-delà de laquelle le taux de dégradation du MB a fortement diminué. Zhai et al. (2018) ont déterminé que la plage de pH optimale pour la dégradation des eaux usées d'extraction de gaz naturel par procédé photo-Fenton était de 3 à 6 (Ma et al., 2017). Dans l'étude réalisée par Wang et al. (2015), la plage de pH optimale pour la dégradation de l'atrazine par le procédé électro-Fenton a été élargie à 4-10 en raison de Na6TPP comme électrolyte (Wang et al., 2015). Toutefois, il convient de noter que le même type de processus d'optimisation Fenton a également des plages de pH optimales différentes pour la dégradation des polluants organiques en raison des différentes conditions expérimentales telles que la composition et la structure des catalyseurs, le type et la concentration des polluants organiques.

9.2. Concentration du catalyseur

Les différents processus d'optimisation de Fenton suivent un mécanisme d'oxydation similaire : Fe^{2+} catalyse la décomposition de H_2O_2 pour produire le radical ($OH^{\cdot}$) hautement oxydant, capable de dégrader la plupart des polluants organiques persistants. Par conséquent, la présence de Fe^{2+} en tant que catalyseur est un paramètre très important qui affecte l'efficacité de dégradation des polluants organiques. En général, l'efficacité de dégradation des polluants organiques augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} (Wang et al., 2014a). Pourtant, le Fe^{2+} ne peut pas être ajouté sans aucune limitation. L'excès de Fe^{2+} augmente non seulement les coûts d'exploitation et la production de boues de fer, mais renforce également l'effet de piégeage des radicaux ponctuels par le Fe^{2+} (équation 1) (Panizza and Cerisola, 2009), ce qui a un effet négatif sur la dégradation des polluants organiques. Afin d'obtenir une élimination maximale des polluants organiques, l'étude de la concentration optimale en Fe^{2+} peut être une question compliquée mais importante, qui peut être déterminée expérimentalement.

$$\mathbf{Fe^{2+} + OH^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}} \qquad \mathbf{(1)}$$

9.3. Concentration en H_2O_2

La réaction entre le Fe^{2+} et le H_2O_2 pour générer des radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$) est similaire à l'effet de la concentration en Fe^{2+} sur la dégradation des polluants organiques par divers processus d'optimisation Fenton. De ce fait, la concentration en H_2O_2 est également un paramètre crucial qui influe sur l'efficacité de la dégradation des polluants organiques. En général, l'efficacité de la dégradation des polluants organiques augmente avec la concentration

de H_2O_2 (Xiaohu Li et al., 2018) . Cependant, l'ajout de H_2O_2 ne peut pas être illimité. L'excès de H_2O_2 augmente non seulement les coûts opérationnels, mais renforce également l'effet de piégeage du radical $OH^{\cdot}$ Par H_2O_2 (Equation.) (Hu et al., 2018), ce qui a un effet négatif sur la dégradation des polluants organiques. Afin d'obtenir une élimination maximale des polluants organiques, la concentration optimale en H_2O_2 doit être examinée. Par exemple, les travaux de Ramirez et al. (2007) ont montré que l'efficacité optimale de dégradation de l'orange II pouvait être obtenue à 6 mM de H_2O_2 dans le processus hétérogène de Fenton, alors qu'une augmentation supplémentaire de la concentration en H_2O_2 jusqu'à 48 mM n'entraîne pas d'augmentation mais une diminution de l'efficacité de la dégradation (Pe et al., 2007). En outre, il convient de noter que dans l'électro-Fenton et ses processus d'optimisation, le H_2O_2 peut être généré par la réduction électrochimique de l'O_2 fourni par les pompes. Donc, le débit d'air affecte la production de H_2O_2, ce qui affecte indirectement la dégradation des polluants organiques. Les recherches montrent qu'un débit d'air élevé peut être bénéfique pour la dégradation des polluants organiques. Cependant, un débit d'air extrêmement élevé peut entraîner une diminution de l'accumulation de H_2O_2, perturber le transfert de masse entre les électrodes et augmenter la consommation d'énergie des pompes, ce qui a un effet négatif sur la dégradation des polluants organiques. Il est donc important, pour la dégradation des polluants organiques, de fixer un débit d'air optimal.

$$\mathbf{H_2O_2 + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot}}$$

9.4. Concentration des polluants organiques

Les polluants organiques persistants peuvent être dégradés par le radical hautement oxydant OH• formé par la réaction de H_2O_2 avec Fe^{2+}. Les recherches montrent qu'il existe une différence significative dans la dégradation des eaux usées ayant différentes charges organiques. Par conséquent, la concentration de polluants organiques est un paramètre important qui affecte l'efficacité de dégradation des polluants organiques. La plupart des processus d'optimisation de Fenton peuvent obtenir une efficacité de dégradation élevée avec une faible concentration de polluants organiques. De plus, l'augmentation de la concentration initiale de polluants organiques entraîne toujours une diminution de l'efficacité de dégradation et prolonge le temps de dégradation. Par exemple, dans l'étude menée par García-Rodríguez et al. (2016), l'effet de la concentration initiale de MG sur le pouvoir oxydant des processus hétérogènes d'électro-Fenton et de photoélectron-Fenton a été étudié (García-Rodríguez et al., 2016). Le temps nécessaire pour obtenir une décoloration totale a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale de MG. En outre, une conclusion similaire peut être tirée des travaux

de Poulopoulos et al. (2008). Pour une concentration initiale de 150 mg/L, le 2-chlorophénol était totalement décomposé en 15 minutes par le processus de photo-Fenton (Poulopoulos et al., 2008). Néanmoins, pour une concentration initiale de 3000 mg/L, le taux de dégradation n'était que de 90% en 150 minutes. La raison de ce phénomène pourrait être la diminution de H_2O_2 et Fe^{2+} au fur et à mesure de la réaction, ce qui était insuffisant pour dégrader les polluants organiques à haute concentration.

9.5. Température de fonctionnement

La température joue un rôle important dans la dégradation des polluants. Dans le procédé de Fenton, la vitesse de réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} augmente avec une augmentation de la température conduisant à la formation d'un plus grand nombre de radicaux hydroxyles, ce qui entraîne à son tour une efficacité de dégradation accrue (Chakinala et al., 2009). Sun et al. (Sun et al., 2007a) ont rapporté que la constante de vitesse de dégradation de la p-nitroaniline augmentait de près de 100 % avec une augmentation de la température de 20 à 30 °C, tandis que Kavitha et Palanivelu (Kavitha et Palanivelu, 2005) ont rapporté que l'étendue maximale de dégradation des crésols se produisait à une température de fonctionnement de 30 °C en utilisant la chimie conventionnelle de Fenton. il est donc important d'établir la température optimale de fonctionnement pour la dégradation du polluant étudié, car les vitesses cinétiques dépendront fortement de la réactivité du polluant avec les radicaux hydroxyles générés (Joshi et Gogate, 2012). Lin and Lo, (1997) ont rapporté une température optimale de 30 °C, tandis que Rivas et al. (2001) ont rapporté que l'efficacité de dégradation n'est pas affectée même lorsque la température est augmentée de 10 à 40 °C. Si la température de réaction est susceptible de dépasser 40 °C en raison de la nature exothermique, il est recommandé de refroidir. L'utilisation efficace de peroxyde d'hydrogène diminue en raison de la décomposition accélérée du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène.

10. Principaux types de catalyseurs à base de fer

Les catalyseurs à base de fer sont divers et exercent des activités variées en fonction de leur valence, comme le montre la figure 8. Six types de catalyseurs à base de fer sont présentés ci-dessous (Ruan et al., 2021) :

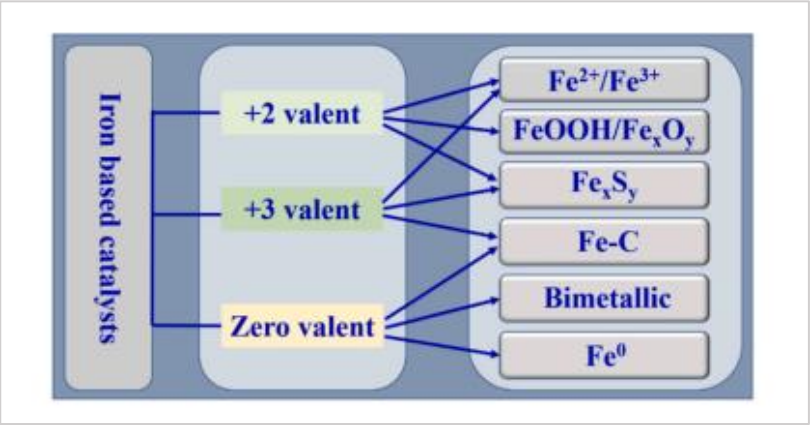


Figure 8 : Synthèse des catalyseurs contenant du fer associé aux différentes valences

10.1. Catalyseurs Fe^{2+}/Fe^{3+}

Les ions ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}) sont largement présents lorsque le fer est dissous dans une solution acide. Le Fe^{2+} peut être trouvé dans une atmosphère réductrice. Il peut être rapidement oxydé en Fe^{3+} en perdant un électron. L'électron perdu par le Fe^{2+} se combine avec H_2O_2, générant le radical hydroxyle, comme indiqué dans l'équation (1). Le Fe^{2+} est connu sous le nom de réactif de Fenton dans la réaction de Fenton, qui a été proposée pour la première fois par Fenton en 1894. De plus, le Fe^{3+} peut être recyclé en Fe^{2+} en présence d'un électron. Cependant, d'autres réactions complexes peuvent se produire dans la solution aqueuse en raison des divers rapports Fe^{2+}/H_2O_2.

$$\mathbf{Fe^{2+}+H_2O_2+H^+ \rightarrow Fe^{3+}+ H_2O+OH\cdot} \quad \mathbf{(1)}$$

$$\mathbf{Fe^{2+}+OH\cdot \rightarrow Fe^{3+}+ HO^-} \quad \mathbf{(2)}$$

$$\mathbf{H_2O_2+OH\cdot \rightarrow H_2O + HO_2\cdot} \quad \mathbf{(3)}$$

Selon ces réactions mentionnées ci-dessus, la génération du radical hydroxyle est déterminé par la valeur du pH et le rapport Fe^{2+}/H_2O_2. Le radical hydroxyle peut être généré de préférence dans une solution acide, ce qui permet une dégradation efficace des polluants organiques comme montre la Figure 9 (Ruan et al., 2021).

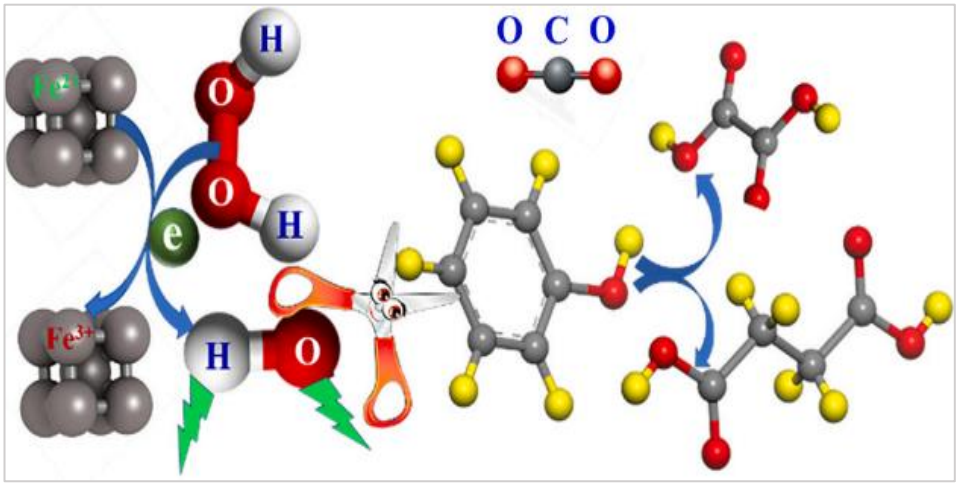


Figure 9 : Schéma de l'attraction du radical hydroxyle pour la dégradation des polluants organiques

De plus, le radical hydroxyle est piégé lorsque le Fe^{2+} ou le H_2O_2 est en excès, comme décrit dans les équations (2) et (3), ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de dégradation (Neyens et Baeyens, 2003). Le rapport molaire Fe^{2+}/H_2O_2 est le facteur déterminant dans la réaction de Fenton. Étant donné que le Fe^{2+} est converti en Fe^{3+} dans la réaction de Fenton, le recyclage du Fe^{3+} en Fe^{2+} est essentiel pour une activité catalytique durable. MoO_2 joue un rôle de cocatalyseur en améliorant le cycle Fe^{3+}/Fe^{2+} après l'explosion des sites actifs de Mo^{4+}(Shen et al., 2019). Diverses approches ont été proposées pour promouvoir le cycle Fe^{3+}/Fe^{2+} afin d'améliorer la réaction de Fenton. La réduction électrochimique du Fe^{3+} peut entraîner le recyclage du Fe^{3+}/Fe^{2+}. Ce processus est connu sous le nom de processus Electro-Fenton. Les approches Electro-Fenton comprennent le processus Fered-Fenton (Huang et al., 2018). Cela signifie que le recyclage du Fe^{3+} en Fe^{2+} assure l'activité catalytique durable de la réaction de Fenton(Qiang et al., 2003).

10.2. Catalyseurs à base d'oxydes de fer

Bien que le cycle Fe^{2+}/Fe^{3+} présente une activité catalytique considérable dans le traitement des eaux usées, les ions Fe^{2+}/Fe^{3+} se trouvent généralement en phase liquide, ce qui entraîne une perte d'activité catalytique. Ce problème peut être surmonté en immobilisant l'ion fer sur une phase solide pour former une réaction catalytique hétérogène. Les oxydes de fer sont largement présents dans la nature et existent sous 16 phases différentes (Lai et al., 2021). Ils ont une faible toxicité, sont chimiquement inertes et présentent une biocompatibilité avec l'environnement (Kumar et Gupta, 2005). Les oxydes de fer tels que FeO (wüstite), Fe_3O_4 (magnétite), Fe_2O_3 (hématite (α-Fe_2O_3), maghémite (γ-Fe_2O_3)), α-FeOOH (goethite) ont été largement trouvés (Xu et al., 2012). Récemment, des oxydes de fer présentant des propriétés nouvelles et respectueuses de l'environnement, notamment des nanoparticules et des nanoparticules supportées, ont été

largement synthétisés en tant qu'adsorbants, catalyseurs et supports. En général, les propriétés des nanoparticules sont déterminées par leur distribution de taille, leur phase cristalline, leur morphologie, ainsi que leurs propriétés magnétiques et de surface. De nombreux efforts ont été déployés pour développer de nouvelles nanoparticules avec des structures et des propriétés chimiques diverses.

10.3. Catalyseurs à base de minéraux de sulfure de fer (FexSy)

Sulfures de fer (Fe_xS_y) peuvent être des minéraux naturels ou des sulfures de fer synthétiques. Les sulfures de fer sont largement présents sous diverses formes (Lai et al., 2021). Ils existaient dans différentes configurations géométriques, notamment cubique, orthorhombique, hexagonale, tétragonale et monoclinique. La pyrite et la pyrrhotite sont les deux minéraux naturels les plus répandus dans le sulfure de fer, et la mackinawite nanocristalline a été largement synthétisée en laboratoire (Yang et al., 2017). Généralement, les oxydes/hydroxydes de fer peuvent réagir avec les sulfures en présence de bactéries réductrices de sulfate (SRB) dans des conditions anoxiques pour former de la pyrite et de la pyrrhotite (Arbor, 2007). On peut les trouver dans les sédiments. Toutefois, la mackinawite bien cristallisée est très active et instable, ce qui est rarement observé dans les sédiments. Elle est souvent convertie en pyrite et en pyrrhotite. La mackinawite bien cristallisée est généralement synthétisée par précipitation de solutions de Fe^{2+} avec des solutions de sels de sulfure à un pH contrôlé dans un environnement anoxique.

10.4. Catalyseurs de fer zéro valent

Le fer à valence zéro (ZVI) est un réactif efficace pour la réduction de divers contaminants environnementaux tels que les ions métalliques et les composés organiques halogénés dans l'eau et les eaux usées, à pression et température ambiantes (Huang et al., 2012). L'élimination des contaminants par l'utilisation de ZVI n'est ni une réduction purement chimique/électrochimique, ni un processus d'adsorption purement physique (He et al., 2015). Le processus peut en fait inclure des voies interfaciales complexes telles que la dissolution, l'adsorption, la réaction redox et la précipitation, qui peuvent se produire simultanément ou séquentiellement sur la surface du fer (Wang et al., 2018). Le ZVI est fréquemment employé seul comme réducteur, mais en présence de H_2O, d'oxygène dissous et, surtout, de H_2O_2, il devient une source efficace d'espèces oxydantes puissantes telles que les radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$) (9,46). Le ZVI n'est pas stable dans des conditions ambiantes et se transforme en Fe^{2+} par réaction avec l'eau, l'oxygène dissous, ou les deux (équations 1-2). Également, il peut facilement s'oxyder en présence de H_2O_2 dans le cadre du processus ZVI-Fenton (Équation (3)). Les ions

ferreux produits par l'oxydation du ZVI (Équations 1-3) participent ensuite à la formation de radicaux libres (principalement OH·, équation 4). Ces radicaux sont responsables de la dégradation des impuretés organiques et inorganiques dans l'eau et les eaux usées, entraînant leur transformation et, éventuellement, la minéralisation des substances organiques (équation (5)) (Jing et al., 2016).

$$Fe^{0}_{(s)} + 2H_2O_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2g)} + 2OH^{-}_{(aq)} \quad (1)$$

$$Fe^{0}_{(s)} + O_{2g)} + 2H \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \quad (2)$$

$$Fe^{0}_{(s)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \quad (3)$$

$$Fe^{2+}_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} + {\cdot}OH \quad (4)$$

$${\cdot}OH + \text{composés réfractaires} \rightarrow H_2O + CO_2 + \text{composés inorganiques} \quad (5)$$

Rosales et al. Ont, par exemple, synthétisé du ZVI à partir de sels de fer en utilisant des extraits de plantes comme agents réducteurs (rooibos, verveine citronnelle et camphre) pour réaliser la dégradation Fenton des colorants dans les eaux usées. Selon leurs résultats, le ZVI synthétisé avec du rooibos a éliminé 90 % des colorants en 60 minutes lors de la réaction Fenton (Rosales et al., 2017).Wu et al. Ont étudié l'activité du ZVI supporté sur kaolinite (ZVI-K) pour la dégradation Fenton du nitrobenzène. Les résultats ont montré que le ZVI-K pouvait éliminer efficacement le nitrobenzène de l'eau (92 % de dégradation dans des conditions expérimentales optimales) à des valeurs de pH allant jusqu'à 7,2. Ils ont proposé que, dans la première phase du traitement, la dégradation était due à la réduction du nitrobenzène par le ZVI-K, suivie d'une réaction Fenton hétérogène. Dans la seconde phase, la réaction Fenton homogène s'est produite en présence de Fe lixivié, avec une amélioration de la dégradation grâce à l'effet synergique entre la réaction Fenton et la réduction par le ZVI-K.

10.5. Catalyseurs de fer bimétalliques

En plus des catalyseurs à base de fer, le cuivre peut également activer H_2O_2 pour générer des radicaux (OH·). Les catalyseurs à base de cuivre ont suscité un intérêt croissant dans les réactions hétérogènes de type Fenton en raison de leur capacité à décomposer efficacement le H_2O_2. Dans le mécanisme de génération de radicaux libres dans les systèmes hétérogènes contenant du cuivre, H_2O_2 réagit avec Cu^{2+} pour générer Cu^{+}, qui forme ensuite l'intermédiaire (Cu^{2+}-•OH). Cette espèce intermédiaire agit comme un générateur de radicaux libres qui attaque les composés organiques. Le mécanisme de la réaction est illustré dans les équations 1 à 4, où la surface du catalyseur est représentée par S et la molécule organique par RH. Le mécanisme

de génération de radicaux libres dans les systèmes hétérogènes contenant du cuivre est présenté ci-dessous :

$$Cu^{2+}+H_2O_2 \rightarrow S\text{-}Cu^{+}+HO_2^{\bullet}+H^{+} \quad (1)$$

$$S\text{-}Cu^{+}+H_2O_2 \rightarrow S\text{-}Cu^{2+}+{}^{\bullet}OH+OH^{-} \quad (2)$$

$$S\text{-}(Cu^{2+}\text{-}{}^{\bullet}OH)+RH \rightarrow S\text{-}Cu^{2+}+R^{\cdot}+H_2O \quad (3)$$

$$S\text{-}Cu^{+}\text{—}ROOH \rightarrow S\text{-}Cu^{2+}+RO^{\bullet}+OH^{-} \quad (4)$$

(Khanikar and Bhattacharyya, 2013) ont imprégné de la montmorillonite avec du Cu (II) et préparé un catalyseur de Cu (II)-montmorillonite par calcination à 723 K pendant 6 heures. Avec l'ajout de H_2O_2, ce catalyseur a permis l'oxydation de trois dérivés chlorophénoliques. Les auteurs (Tepmatee et Siriphannon, 2016) ont ajouté une solution de Cu^{2+} de différentes concentrations à de la montmorillonite intercalée d'hydroxyaluminium séchée, suivie d'une calcination à 500 °C pour préparer de la montmorillonite pilier alumine dopée au cuivre. Le CuO post-imprégné a occupé l'intercouche interne et la surface externe des Cu-Al/pill-MMTs (montmorillonite pilier alumine dopée au cuivre). Les ions Cu^{2+} lixiviés du CuO dans les Cu-Al/pill-MMTs pouvaient catalyser la dégradation du RO16 à la fois en interne et sur la surface des Cu-Al/pill-MMTs. Les ions Cu^{2+} favorisaient également la décomposition du H_2O_2 en espèces oxydantes puissantes. L'effet synergique de la radiation UV et des ions Cu^{2+} lixiviés dans les Cu-Al/pill-MMTs facilitait la décomposition rapide du H_2O_2 et du H_2O en ($^{\bullet}OH$), entraînant une décoloration et une minéralisation plus rapides des molécules de Réactive Orange 16 (RO16).De plus, Les chercheurs (Tepmatee et Siriphannon, 2016) ont introduit du Cu^{2+} dans une suspension de montmorillonite pilier alumine et l'ont soumise à un traitement par ultrasons à haute puissance, suivi d'une calcination à 500 °C pour obtenir de la montmorillonite pilier alumine dopée au cuivre (Cu-Al/pill-MMT). La présence de CuO dans les Cu-Al/pill-MMT a significativement amélioré son efficacité d'élimination du carbone organique total (COT) car le CuO agit comme un catalyseur hétérogène pour la décomposition du H_2O_2. On pense que le Cu^{2+} est lixivié du CuO et réagit avec le H_2O_2 pour former des espèces oxydantes puissantes. Dans la première étape, le H_2O_2 se décompose avec le Cu^{2+} pour générer des radicaux peroxydes d'hydrogène ($HOO^{\cdot}$) et Cu^{+}. Ensuite, l'intermédiaire Cu^{+} réagit davantage avec le H_2O_2 pour produire Cu^{2+} et $^{\bullet}OH$. Dans la deuxième étape, l'intermédiaire Cu+ généré peut réagir avec le H_2O_2 pour faciliter le cycle de réaction. Plus la concentration de $^{\bullet}OH$ est élevée dans le système Cu-Al/MMT/H_2O_2/UV, plus le taux d'oxydation catalytique du Réactive Orange 16 (RO16) est rapide. Par rapport aux oxydes monométalliques, les oxydes bimétalliques présentent une réactivité et une stabilité supérieures. Des études récentes ont

montré que le chargement simultané de Cu et de Fe dans la montmorillonite peut former un effet synergique et améliorer encore les performances catalytiques des réactifs Fenton hétérogènes à base de montmorillonite (Hurtado et al., 2019). Fe/Cu-MMT a une plus grande surface spécifique et une structure de pores abondante. Les cations métalliques à sa surface peuvent absorber efficacement les polluants cibles. Les cations métalliques présents à la surface peuvent adsorber efficacement les polluants ciblés. Cette combinaison de processus d'adsorption physique et chimique constitue une base solide pour la catalyse hétérogène de Fenton. Ensuite, le H_2O_2 réagit avec Fe^{3+}, Cu^{2+} et les particules d'oxyde métallique pour générer des radicaux réactifs. La forte dispersion des particules d'oxyde métallique de Fe et de Cu augmente efficacement le nombre de sites actifs, améliorant ainsi l'activité catalytique de l'activation du H_2O_2. De surcroît, en raison du potentiel d'oxydo-réduction standard plus élevé de Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,77 V) par rapport à Cu^{2+}/Cu^{+} (0,16 V), Fe^{3+} et Cu^{2+} peuvent être régénérés dans la réaction ($Cu^{+} + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$). La coexistence des cycles redox de Fe^{3+}/Fe^{2+} et de Cu^{2+}/Cu^{+} favorise le transfert d'électrons à l'interface de la montmorillonite (MMT), facilitant ainsi la production de radicaux plus réactifs et améliorant la performance catalytique de l'ensemble du système (Wang et Tang, 2021). Du reste, le cuivre possède des propriétés acides de Lewis, capables de créer un microenvironnement acide localisé grâce à son interaction avec les espèces de fer. Lors de l'utilisation de photocatalyseurs bimétalliques Fe-Cu, cet effet permet d'élargir la plage de pH du système grâce à ce microenvironnement acide localisé (Wei et al., 2019). Le mécanisme de réaction possible du Fe/Cu-MMT dans les réactions hétérogènes de Fenton est illustré dans la Figure 10.

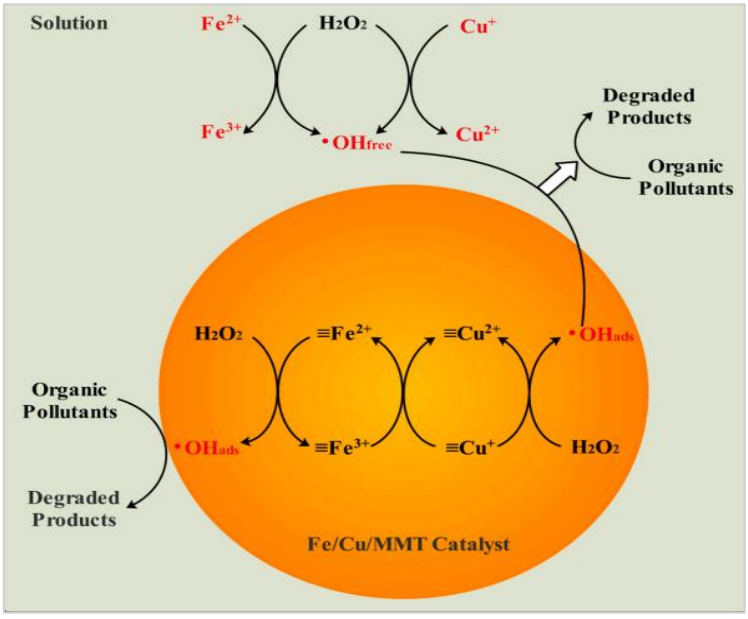


Figure 10:Mécanisme de réaction du Fe/Cu/MMT dans la réaction hétérogène de Fenton

11. Histoire des plans d’expériences

La méthode des plans d'expériences a été inventée par Ronald A. Fisher dans les années 1920 et 1930 à la Rothamsted Experimental Station, une station de recherche agricole située à 25 miles au nord de Londres (Telford, 2007). Dans son premier livre sur la conception des expériences, Fisher a montré comment des conclusions valides pouvaient être tirées efficacement d'expériences avec des fluctuations naturelles telles que la température, les conditions du sol et les précipitations, c'est-à-dire en présence de variables parasites. Les variables parasites connues provoquent généralement des biais systématiques dans les groupes de résultats (par exemple, des variations d'un lot à l'autre). Bien que la méthode des plans d'expériences ait d'abord été utilisée dans un contexte agricole, elle a été appliquée avec succès dans le domaine militaire et industriel depuis 1940. Besse Day, travaillant au Laboratoire d'expérimentation navale des États-Unis, a utilisé les plans d'expériences pour résoudre des problèmes tels que la cause des mauvaises soudures dans un chantier naval pendant la Seconde Guerre mondiale. George Box, employé par Imperial Chemical Industries avant de venir aux États-Unis, est un des principaux développeurs des procédures de conception expérimentale pour l'optimisation des procédés chimiques. W. Edwards Deming a enseigné les méthodes statistiques, y compris les plans d'expériences, aux scientifiques et ingénieurs japonais au début des années 1950.En s’inspirant de la norme ISO 3534-3, Les plans d'expériences visent à organiser des expériences valides et efficaces, permettant d'obtenir des résultats quantitatifs fiables pour guider la prise de décision.

12. Intérêt des plans d’expériences

Les avancées en sciences et technologie dépendent largement des réponses aux questions posées par la nature. Ces réponses résultent le plus souvent d’une analyse des observations expérimentales obtenues par une approche méthodologique rigoureuse. Ainsi, aucune solution ne peut être trouvée sans recourir à l'expérimentation physique ou numérique. L'expérimentation représente l'un des principaux moyens pour acquérir ou améliorer les connaissances, mais elle doit être optimisée afin de garantir la fiabilité des données obtenues avec un nombre minimal d'essais. C'est précisément ce que vise la méthode des plans d'expériences. Les plans d'expériences jouent un rôle crucial dans la recherche et l'industrie en répondant aux exigences de compétitivité des entreprises : ils facilitent l'amélioration de la qualité et la réduction des coûts. Ils sont appliqués dans divers contextes tels que les études techniques pour définir les spécifications et tolérances, l'optimisation des processus, l'analyse

des méthodes de fabrication, les essais de mise au point, les tests d'endurance et les expériences en laboratoire.

13. Énoncé du problème

Vous devez aborder un problème complexe impliquant de multiples paramètres susceptibles d'affecter le système étudié. La performance visée est caractérisée par une ou plusieurs réponses. Ce type de problème peut être conceptualisé comme une boîte noire que l'on cherche à "éclairer" afin de mieux comprendre son fonctionnement et d'optimiser ses performances. La démarche adoptée est expérimentale : les informations sur le phénomène observé sont obtenues à partir d'essais planifiés à l'avance.

14. Étapes clés de la procédure de la méthode expérimentale

Il existe une interdépendance essentielle entre l'objectif visé et la conception du plan d'expériences (ou en anglais Design of Experiment (DoE)). Toutefois, les étapes de la démarche du DoE se déroulent généralement dans un ordre similaire, à savoir :

- ✓ Définition des objectifs et des réponses souhaitées
- ✓ Choix d'un plan d'expérience approprié (plein, fractionnaire, factoriel, etc.)
- ✓ Identification les facteurs susceptibles d'influencer les réponses
- ✓ Définition du domaine d'expérimentation
- ✓ Définition du modèle empirique à utiliser
- ✓ Construction du plan d'expériences à réaliser en laboratoire
- ✓ Expérimentation
- ✓ Analyse globale des résultats des essais trouvés dans le plan utilisé
- ✓ Analyse mathématique et statistique des résultats des essais du modèle réalisé
- ✓ Analyse graphique du modèle
- ✓ Validation et confirmation du modèle et des informations obtenus

15. Modélisation de la conception des plans d'expériences (DoE)

Pour résoudre un problème, celui-ci peut être conceptualisé où "Y" représente la variable d'intérêt, que nous définissons comme la réponse à déterminer. Cette réponse est influencée par plusieurs variables (ζ_1, ζ_2, ζ_3, ...), que nous identifions comme facteurs. Modéliser signifie trouver une fonction (f) telle que définie ci-dessous dans l'équation :

$$\mathbf{Y = f\ (\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \ldots \zeta_k) + \varepsilon}$$

Où $\boldsymbol{\varepsilon}$ représente l'erreur statistique, qui inclut les autres sources de variabilité non prises en compte dans f, notamment l'erreur de mesure sur la réponse. Habituellement, ε est supposée suivre une distribution normale avec une moyenne de zéro E(ε) = 0 et une variance σ^2, comme défini par l'équation **: E (y)=$\boldsymbol{\eta}$ = E (f ($\boldsymbol{\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \ldots \zeta_k}$) + E ($\boldsymbol{\varepsilon}$)) = f ($\boldsymbol{\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \ldots \zeta_k}$)**

Comme les variables indépendantes "$\boldsymbol{\zeta_k}$" ont des unités de mesure différentes, il est plus pratique de les transformer en variables codées "$\boldsymbol{X_k}$" sans dimension. Par conséquent, la véritable fonction de réponse d'intérêt peut être écrite comme suit :

$$\boldsymbol{\eta} = \mathbf{f\ (X_1, X_2, X_3, \ldots X_k)}$$

En fonction du nombre d'entrées et de la variation de la sortie, un modèle de premier ordre (équation 3.4) ou de second ordre (équation 3.5) est utilisé pour adapter les variables indépendantes à la réponse. Le modèle du second ordre est de loin le modèle préféré dans la MSR en raison de sa flexibilité et de la facilité de détermination de ses coefficients de régression (**ββii**) (Draper, 1997).

$$\boldsymbol{\eta} = \beta_0 + \sum_{i=1}^{K}(\beta_i X_i) + \sum_{i=1}^{K-1}\sum_{j=1}^{K}(\beta_{ij} X_i X_j) + \boldsymbol{\varepsilon}$$

$$\boldsymbol{\eta} = \beta_0 + \sum_{i=1}^{K}(\beta_i X_i) + \sum_{i=1}^{K}\left(\beta_{ii} X_i^2\right) + \sum_{i=1}^{K-1}\sum_{j=1}^{n}(\beta_{ij} X_i X_j) + \boldsymbol{\varepsilon}$$

Les coefficients de régression du modèle choisi sont déterminés à l'aide de la méthode des moindres carrés, qui consiste à trouver le vecteur des estimateurs des moindres carrés, b, qui minimise la somme des erreurs carrées "$\boldsymbol{L}$", comme indiqué ci-dessous :

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{n}\left(\varepsilon_i^2\right) = \boldsymbol{\varepsilon}^T \times \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{(y - X \times \beta)^T (y - X \times \beta)}$$

L'équation 3.6 est minimale lorsque sa dérivée est nulle. Ainsi, après calcul et simplification, le vecteur des moindres carrés est donné comme suit :

$$\boldsymbol{b} = (\boldsymbol{X^T X})^{-1} + \boldsymbol{X^T Y}$$

Le choix du plan d'expérience est l'étape la plus critique qui affecte à la fois la précision du modèle mathématique et le coût de la construction de la surface de réponse. Généralement, dans la conception de plans d'expériences (DoE), les diverses techniques de choix des meilleures combinaisons de variables indépendantes ou paramètre dans l'espace de conception (les intervalles de ces variables) pour maximiser la quantité d'informations en utilisant le plus petit nombre d'essais (Karam, 2004).

16. Types des plans d'expériences

Dans la littérature, il existe différentes façons de choisir le plan d'expérience adéquat selon les exigences techniques de chaque cas et l'objectif visé de cette conception. Généralement, la méthodologie DoE/MSR répond à 4 objectifs principaux listés ci-dessous :

- ✓ Pour identifier les facteurs les plus influents parmi un grand nombre de variables sur un résultat particulier, il est nécessaire de réaliser un plan de criblage (ou screening design en anglais). Cette méthode permet aux chercheurs de cibler les variables pertinentes pour des études ultérieures.
- ✓ Si l'on souhaite connaître les effets principaux des facteurs ainsi que leurs interactions sur la réponse d'intérêt, il est nécessaire d'élaborer un plan factoriel (PF). Celui-ci peut être complet (PFC) ou fractionnaire (PFF), en fonction des contraintes techniques liées au nombre d'expériences.
- ✓ Si l'on souhaite optimiser un procédé et déterminer les conditions optimales pour un problème donné, on utilise des plans de surface de réponse tels que le plan central composite (CCD), le plan de Box-Behnken (BBD), ou le plan de criblage définitif (DSD), entre autres.
- ✓ Si nous avons une composition ou un mélange de composants et souhaitons optimiser la proportion des composants du mélange pour une réponse d'intérêt, il est essentiel d'utiliser un plan de mélange.

De plus, cette méthodologie permet de concevoir des expériences dans des conditions particulières afin de maximiser les informations extraites. À condition que le modèle fonctionne correctement et que l'ajustement des données expérimentales soit adéquat, elle peut également être utilisée pour prédire le comportement du système dans différentes conditions. Étant donné que les procédés de dégradation des polluants organiques sont influencés par plusieurs facteurs, les plans expérimentaux connus et les plus utilisés sont présentés et discutés ci-dessous :

16.1. Plans factoriels

Les plans factoriels forment la base de tous les plans expérimentaux les plus courants. Leur principe est simple : explorer toutes les interactions possibles entre les différents niveaux des facteurs. Ce qui donne $\boldsymbol{L^k}$ points expérimentaux pour k facteurs avec L niveaux. Les plans factoriels permettent d'évaluer l'effet de chaque facteur sur la réponse indépendamment, c'est-à-dire qu'ils sont orthogonaux. De plus, chaque combinaison de facteurs apparaît le même nombre de fois, caractérisant ainsi les plans équilibrés. Cette conception est efficace avec un

minimum de deux et un maximum de cinq facteurs indépendants, car elle requiert un grand nombre d'expériences (Sarabia et Ortiz, 2009). Pour les problèmes impliquant 4 et 5 facteurs, le nombre d'expériences nécessaires est respectivement de 81 et 243. Ainsi, le plan factoriel 3^K n'a eu qu'une application limitée en méthodologie de surface de réponse (MSR)(Khuri et Mukhopadhyay, 2010). Cependant, ce nombre élevé d'expériences est dû au fait que la conception considère toutes les interactions possibles entre les facteurs. D'autre part, les plans factoriels à deux niveaux (2^K) sont les plus couramment utilisés en raison de leur adaptabilité aux facteurs qualitatifs et quantitatifs, de leur exigence en termes de nombre d'expériences plus faible par rapport aux plans factoriels à niveaux multiples (>2), et de leur efficacité comparable à celle de plans plus sophistiqués comme le plan central composite (CCD) (Witek-krowiak et al., 2014). Une représentation graphique du plan factoriel et de ses points forts est présentée dans la figure 11.

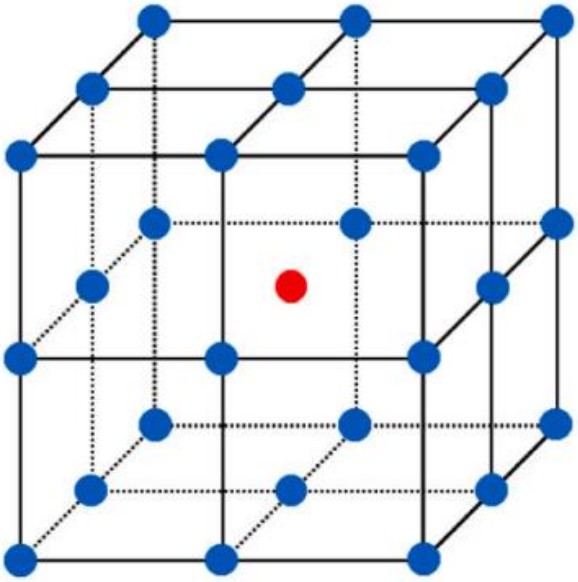


Figure 11:Distribution des points expérimentaux dans le plan factoriel

16.2. Plan composite central

Le plan composite central (PCC) est le plan de second ordre le plus populaire, introduit par Box et Wilson (Montgomery, 2013). Les plans composites centraux sont composés de trois éléments principaux : (i) un plan factoriel complet (2K), (ii) une conception additionnelle, souvent un plan en étoile où 2K points expérimentaux sont placés à une distance α du centre, appelés points axiaux, et (iii) les points centraux. Les valeurs de $\boldsymbol{\alpha}$, dépendent du nombre de variables et peuvent être calculées par $\left(\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{2}^{\frac{(\mathbf{K}-\mathbf{p})}{\mathbf{4}}}\right)$ pour deux, trois et quatre variables, elles sont, respectivement, 1.41, 1.68 et 2.00. En outre, les points axiaux offrent une plus grande flexibilité

à la conception expérimentale pour estimer la courbure (Yılmaz and Şahan, 2020). Ainsi, le nombre total d'essais expérimentaux (N) dans le plan CC est calculé comme suit : $\mathbf{N=2^K+2K+1.}$ Ce plan nécessite un nombre d'essais expérimentaux inférieur à celui du PF. En revanche, le plan CC permet des prédictions de haute qualité concernant les effets d'interaction linéaire et quadratique des paramètres qui influencent le processus. Selon la disposition des points axiaux, le CC peut être classé en trois types : CCC (composite central circonscrit), CCI (composite central inscrit) et CCF (composite centré sur la face), comme illustré dans la figure 12. Le choix du type de CCD approprié est crucial pour comparer la zone d'opération avec la zone d'intérêt (Cavazzuti, 2013).

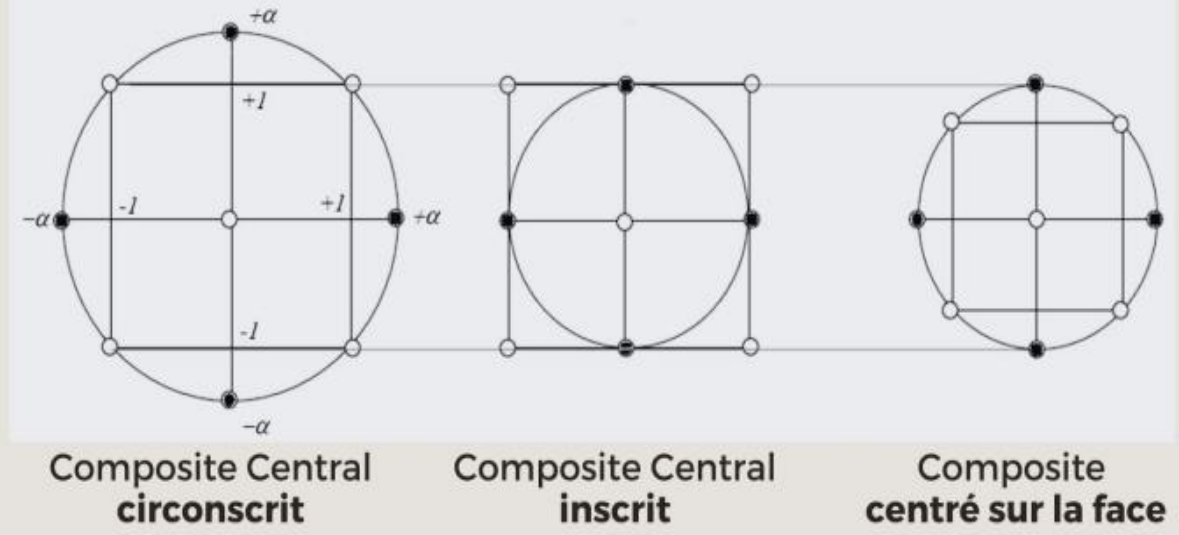


Figure 12 : Trois types du plan composite centrale

16.3. Plan de Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken (BBD) est un plan quadratique indépendant et rotatif sans points factoriels ou factoriels fractionnels intégrés où les combinaisons de variables se trouvent au milieu des bords de l'espace variable et au centre (Maran et al., 2013). Le plan BBD est donc plus économique, en particulier lorsqu'il s'agit de grands nombres d'essais et est légèrement plus efficace en main-d'œuvre que le plan CCD et beaucoup plus efficace en main-d'œuvre que le plan Factoriel (moins d'expériences dans le laboratoire). Toutefois, pour décrire avec précision les effets linéaires, quadratiques et d'interaction, le polynôme de second ordre doit être utilisé dans la modélisation dans ce plan. Dans ce cas, tous les facteurs sont ajustés uniquement à trois niveaux (-1,0,+1) (Bezerra et al., 2008). Le nombre des essais expérimentaux dans le plan BBD, pour un nombre donné (k) des facteurs étudiés, est égal à $\mathbf{N=2K^2+2K+1}$. La figure 13 montre l'emplacement des treize points expérimentaux dans un plan de Box-Behnken à trois facteurs.

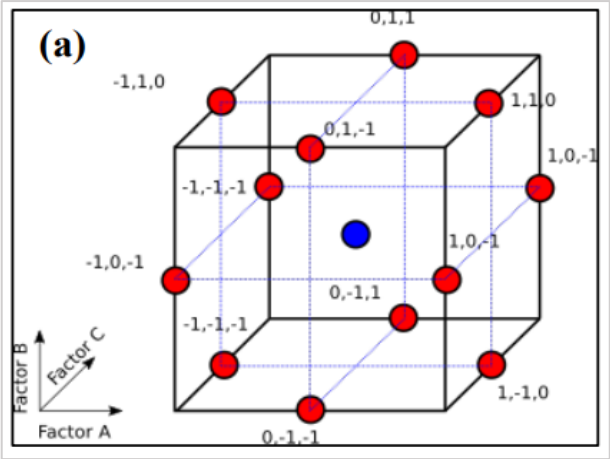


Figure 13: Points expérimentaux dans le plan BBD pour k=3 facteurs

Cependant, les BBD ne couvrent pas de manière optimale l'espace expérimental. Par conséquent, l'étude des combinaisons de facteurs dans leurs conditions extrêmes (comme le sommet de la figure 13) n'est pas possible. De plus, ils ne peuvent être utilisés que pour ajuster un modèle quadratique avec un maximum de trois niveaux par facteur (Ramaraj and Unpaprom, 2019). Cette conception expérimentale a été appliquée pour l'optimisation de plusieurs processus dans différents domaines (Román-Ramírez and Marco, 2022). Toutefois, son application en chimie analytique reste beaucoup moins fréquente comparée à la conception composite centrale.

16.4. Plans optimaux

La conception expérimentale optimale est fréquemment utilisée dans des domaines tels que l'ingénierie, la chimie, la biologie et l'économie. L'objectif est de comprendre les relations entre différentes variables et leur impact sur un résultat spécifique (Smucker et al., 2018). La conception expérimentale optimale peut être appliquée à divers contextes expérimentaux, y compris les expériences en laboratoire, les essais sur le terrain et les études cliniques. Elle implique de choisir la taille de l'échantillon, le nombre et le type de variables à mesurer, les conditions expérimentales, les traitements, ainsi que les méthodes de collecte et d'analyse des données. Cette approche vise à optimiser la précision des résultats, minimiser les coûts de l'expérience, ou maximiser les informations obtenues. Il existe plusieurs types de plans expérimentaux optimaux, dont le plan D-optimale, le plan A-optimale, le plan E-optimale et le plan I-optimale. Néanmoins, le choix du type de plan optimal à utiliser dépend des objectifs et des contraintes spécifiques de l'expérience, ainsi que du modèle statistique utilisé et des caractéristiques des données. Les plans I-optimaux sont souvent utilisés dans des situations où l'objectif est d'estimer les paramètres d'un modèle statistique aussi précisément que possible.

Ils sont particulièrement utiles dans les situations où le nombre de paramètres est faible par rapport à la taille de l'échantillon, car cela permet une estimation plus précise des paramètres.

17. Optimisation par la méthode de surface de réponse

La méthodologie de surface de réponse (MSR) a été développée par Box et ses collaborateurs dans les années 1950 (Bruns, R.E.Scarminio, P., Borrega, M., Svedsrom, 2006). Le terme "surface de réponse" provient de la représentation graphique générée après l'ajustement du modèle mathématique, et son utilisation a été largement adoptée dans les textes sur la chimiométrie (Montes et al., 2008). La MSR (méthodologie de surface de réponse) est un ensemble de techniques statistiques et mathématiques utiles pour développer, améliorer et optimiser les processus. Elle permet de déterminer et de représenter la relation de cause à effet entre les réponses et les variables de contrôle d'entrée influençant les réponses sous forme d'une hypersurface bidimensionnelle ou tridimensionnelle.

Dans la littérature, la méthodologie DoE/MSR a été utilisée dans le domaine du traitement des eaux usées par différents procédés d'oxydation avancée pour déterminer comment les conditions des procédés affectent le taux d'élimination et de dégradation des polluants organiques. Par exemple, (Kang et al., 2023) ont étudié l'importance et l'interdépendance de la combinaison de l'alpha-amylase avec la concentration des ions Fe^{2+} et le dosage du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la réponse du taux de réduction de la déshydratation CST en utilisant un plan factoriel à trois variables et trois niveaux (+1, 0, -1), avec des points centraux répétés. L'équation de régression quadratique résultant de l'ajustement des données est représentée par l'équation suivante :

$$\mathbf{R\ (\%) = 0.8465 + 0.0132A + 0.0672B + 0.0958C + 0.0091AB - 0.0045AC + 0.0292BC - 0.0528A^2 - 0.0579B^2 - 0.1066C^2}$$

(Zuli Pratiwi et al., 2024) ont appliqué l'approche DoE/MSR pour étudier la dégradation de l'amoxicilline par le procédé d'oxydation avancée (POA), en développant un modèle où les variables d'entrée expérimentales étaient le pH de la solution (X_1), la concentration initiale d'amoxicilline (X_2), la concentration de H_2O_2 (X_3), et la réponse était le taux de dégradation de l'amoxicilline (%) (Y_1). La DoE/MSR a été réalisée en utilisant un plan composite central (PCC) couplé à la méthodologie de surface de réponse. Cette procédure implique l'utilisation d'un modèle à deux niveaux avec 2^k points combinés à 2k points axiaux et n passages au centre (les tests ont été effectués à l'emplacement central (0, 0, 0)). Le plan CCD est utile dans le MSR car elle fournit une distribution uniforme des points expérimentaux, ce qui améliore la précision de l'ajustement ultérieur du modèle.

Un avantage de la méthodologie DoE/MSR est que les équations d'ajustement validé peuvent être représentées graphiquement soit par un tracé tridimensionnel 3D (surface de réponse) ou bidimensionnel 2D (contour) (figure 14), ce qui améliore l'information visuelle sur la réponse analysée en fonction des variables du procédé de dégradation de polluants organiques, permettant ainsi une meilleure compréhension de l'analyse locale.

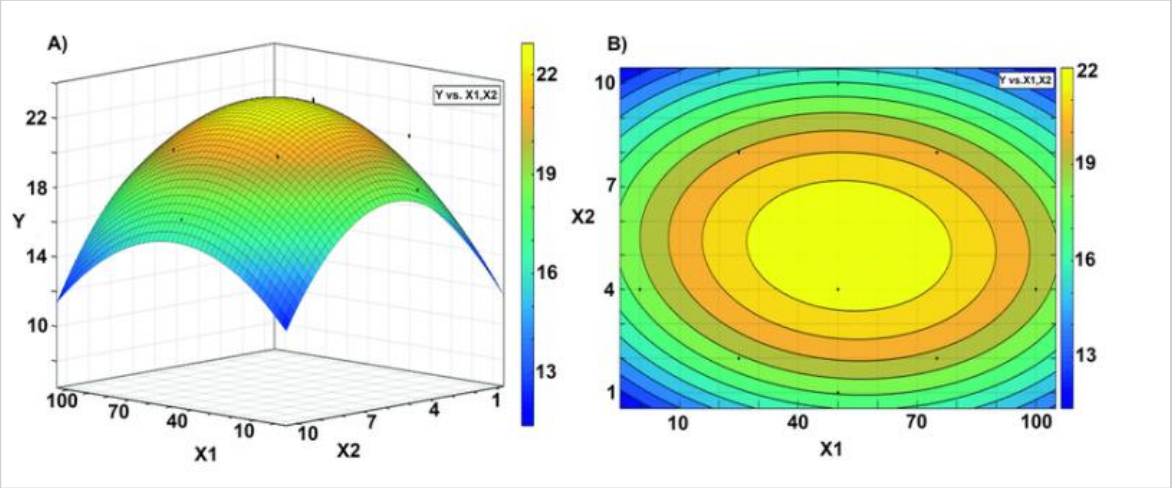


Figure 14: (a) tracés de Surface de réponse 3D et (b) tracés de contour 2D de deux variables (X_1 et X_2) en fonction de réponse Y

Chapitre II : Traitement des eaux usées de textiles par le procédé de coagulation-floculation à l'aide de glands de chêne vert et de cactus : optimisation avec le concept du plan d'expérience

Introduction

Les eaux usées textiles générées par les différentes phases du traitement des textiles contiennent des contaminants qui peuvent être nocifs pour l'environnement naturel s'ils ne sont pas correctement traités (Pandey et al., 2007). Les impacts négatifs de ces rejets comprennent l'eutrophisation, la mortalité de la vie aquatique, notamment les poissons, les plantes et les animaux, ainsi que la contamination des eaux souterraines par des contaminants qui s'infiltrent à travers le sol (Georgiou et al., 2003; Merzouk et al., 2010). Une méthode couramment utilisée pour réduire la turbidité et la couleur des effluents liquides consiste à utiliser des coagulants et des floculants chimique (Teh et al., 2016). Cependant, ces produits chimiques peuvent laisser des résidus dans l'eau traitée qui peuvent avoir un impact sur la santé humaine (Saratale et al., 2011). Par exemple, le processus de coagulation-floculation, qui utilise principalement des matériaux à base d'aluminium et produit beaucoup de boues dangereuses, peut entraîner des problèmes de pollution environnementale secondaire (Divakaran et Pillai, 2002; Flaten, 2001). Des recherches ont montré que le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium résiduels peuvent également contribuer au développement de la maladie d'Alzheimer (Campbell, 2002). L'utilisation de coagulants et de floculants d'origine naturelle provenant de plantes et d'arbres peut constituer une solution à ces problèmes, car le concept d'utilisation de plantes spécifiques pour le traitement de l'eau n'est pas nouveau. Ces dernières années, de nombreuses études ont été publiées sur divers matériaux végétaux pouvant servir de coagulants naturels, tels que le Moringa olivera (Liew et al., 2006), le haricot commun (Phaseolus vulgaris) (Antov et al., 2010) et les graines de Nirmali (Strychnos potatorum) (Raghuwanshi et al., 2002). D'autres coagulants et floculants naturels, appelés coagulants et floculants organiques, peuvent être dérivés d'animaux (comme le chitosan et les crustacés) (Bakshi et al., 2020; Mohd Yunos et al., 2017) de micro-organismes (comme les champignons, les algues et les bactéries) (Abu Hasan et al., 2021; Rebah et al., 2018; Vijayaraghavan et Shanthakumar, 2016). L'utilisation de biocoagulants pourrait permettre le développement d'une méthode de traitement de l'eau durable et respectueuse de l'environnement en utilisant des ressources végétales disponibles localement, peu coûteuses et renouvelables (Choy et al., 2014). De plus, étant donné qu'ils peuvent être cultivés, récoltés et transformés localement, les coagulants naturels génèrent des boues qui ne sont pas nocives pour l'environnement ou la santé humaine (Sharma et al., 2006) et peuvent être traités biologiquement ou utilisés comme stabilisant du sol en raison de leur non-toxicité (Narasiah et al., 2002).

Cette étude vise à éliminer les polluants des eaux usées textiles en utilisant des biocoagulants et biofloculants naturels. Les objectifs de l'étude étaient : i) d'évaluer l'efficacité du processus de coagulation-floculation dans le traitement des eaux usées textiles ; ii) d'étudier l'effet de la dose de cactus, de la dose de glands de chêne vert, du volume de jus de cactus et du pH sur le traitement des eaux usées textiles ; iii) d'optimiser l'élimination de la turbidité et de la décoloration en utilisant le plan de Box-Behnken en combinaison avec la méthodologie de la surface de réponse (MSR). Les résultats de cette étude fournissent des indications utiles pour améliorer l'efficacité du processus de coagulation-floculation dans l'élimination de la turbidité et de la décoloration des eaux usées textiles.

Matériels et méthodes

1. Eaux usées de l'industrie textile

Dans cette étude, les échantillons d'eaux usées textiles nous ont été aimablement fournis par l'usine MULTIWACH à Fès, située dans le quartier Sidi Ibrahim. Les échantillons ont été prélevés le 28 mars 2022 à l'entrée de l'usine de traitement, qui reçoit les eaux usées d'un mélange de différentes étapes et unités de finition. Certains paramètres ont été mesurés sur le terrain (pH, conductivité, oxygène dissous et température), tandis que d'autres ont été mesurés en laboratoire selon des méthodes standard (Baird et al., 2017). Les paramètres des eaux usées textiles brutes sont répertoriés dans le Tableau 8. Les échantillons ont été collectés dans des bouteilles en polypropylène, transportés réfrigérés et stockés à 4°C jusqu'à l'analyse (Torres et al., 2019).

2. Expérience de coagulation-floculation

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude étaient des réactifs analytiques de qualité. Pour l'étude du procédé de coagulation-floculation, un équipement de Jar Test (modèle Phipps & Bird, Richmond, USA) a été utilisé. Cet appareil peut accueillir jusqu'à 6 béchers d'une capacité maximale de 1000 mL, comme le montre la Figure 15. Les béchers contenaient 250 mL d'eaux usées textiles. Un turbidimètre (AL450T-IR) a été utilisé pour quantifier la turbidité, et les résultats ont été représentés en unités de turbidité néphélométries (NTU). Le pH des eaux usées textiles a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre (HANNA-instruments-HI98128). Pour déterminer l'absorbance, un spectrophotomètre UV-visible a été utilisé (UV-205, HJD501). Le processus a commencé par un mélange (250rpm) pendant 1min pour briser le biocoagulant et déstabiliser les particules colloïdales. Ensuite, 15 minutes de mélange lent (30 tr/min) pour mettre en contact les particules déstabilisées et créer de gros flocs (Amran et al.,

2021). Le surnageant a été récolté à 3cm sous la surface de l'échantillon après 30 minutes de formation de flocs et filtré à travers du papier filtre Wattman pour évaluer la réduction de la turbidité et la décoloration avant d'autres analyses. La température ambiante (25±1°C) a été utilisée pour toutes les expériences. L'efficacité de la coagulation-floculation a été évaluée à l'aide de la formule suivante (Choudhary et al., 2019; Bhatia et al., 2007) :

$$\textbf{Taux d'élimination de la turbidité (\%)} = \frac{T_0 - T_f}{T_0} \times 100$$

Où T_0 représente la turbidité initiale et T_f représente la turbidité finale qui est mesurée à l'aide de l'appareil turbidimètre (AL450T-IR).

La réduction de l'absorbance (A) à la longueur d'onde de 662 nm, comme indiqué dans la Figure 18, a été utilisée pour mesurer la décoloration des eaux usées textiles. L'expression suivante a été utilisée pour déterminer le pourcentage de décoloration (Hameed et al., 2016; Moghazy, 2017) :

$$\textbf{Taux de décoloration (\%)} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100$$

L'absorbance initiale et l'absorbance finale de la solution sont respectivement A_0 et A_f.

Les résultats de chaque expérience ont été répétés en double (la précision est fixée à +5%) et les valeurs moyennes sont indiquées.

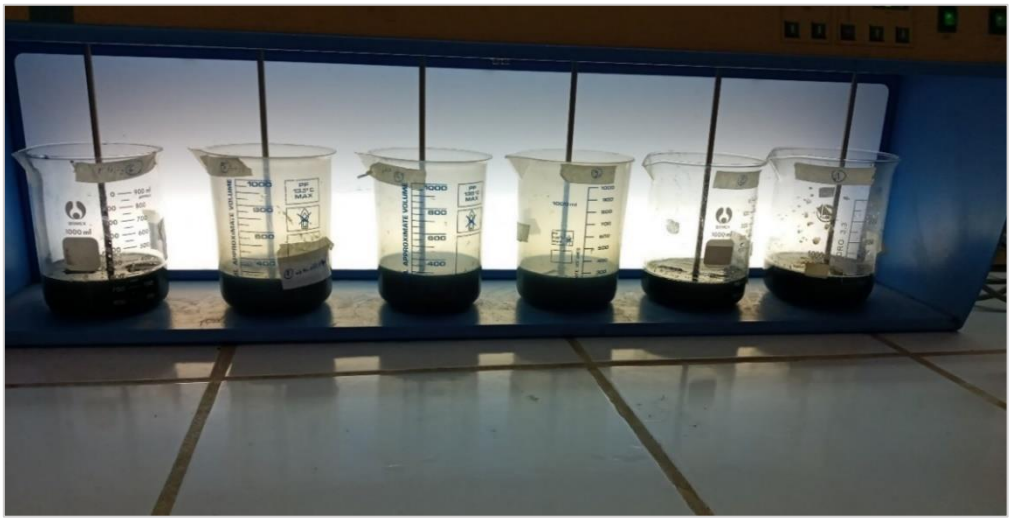


Figure 15 : Équipement de test en jarre utilisé dans le processus de coagulation-floculation

3. Préparation des biomatériaux

3.1. Préparation d'un biocoagulant et d'un biofloculant à base de cactus

Les cladodes de cactus, collectées dans la région d'Ain Cheggag près de Fès, ont été soigneusement lavées à l'eau pour éliminer les impuretés. Elles ont ensuite été coupées en

bandes de 1 cm de large, puis séchées à 60 °C pendant 24 heures (Barka et al., 2013). Les bandes de cladodes obtenues ont été broyées à l'aide d'un broyeur, puis tamisées pour atteindre une taille de particules de 0.2mm. La poudre ainsi obtenue a été stockée dans un conteneur.

Le biofloculant liquide que nous avons utilisé dans nos expériences est extrait du cladodes de cactus (Taa et al., 2016). Avec précaution, les cladodes sont d'abord nettoyés à l'eau du robinet, puis rincées à l'eau purifiée. Ensuite, elles sont délicatement découpées en petits morceaux à l'aide d'un couteau de cuisine, après avoir soigneusement retiré leur peau (Adjeroud et al., 2015). Les parties de cladodes de cactus ont été broyées à l'aide d'un mixeur domestique. Ensuite, 20 g de ces parties broyées ont été ajoutées à 200 mL d'eau purifiée et agitées afin d'obtenir une solution homogène. Enfin, l'extrait aqueux visqueux a été passé à travers un tamis de 1 mm pour éliminer les grosses particules. Le résultat final est un liquide visqueux, miscible à l'eau, de nature polymérique et ionique et de couleur verte (Ennawaoui et al., 2022).

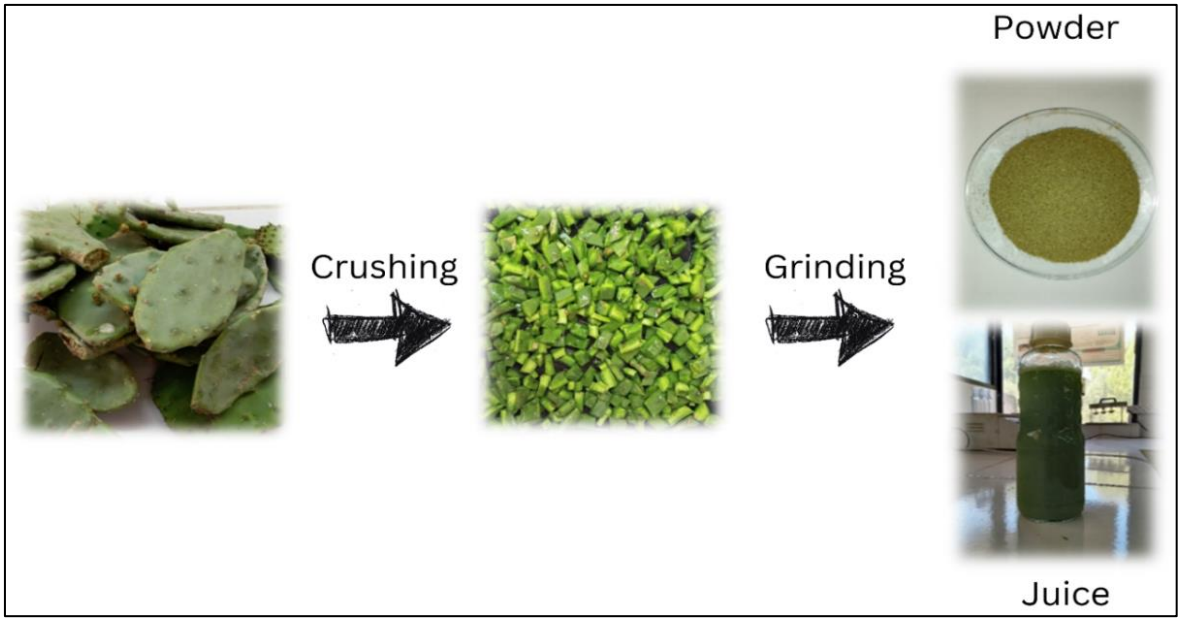


Figure 16 : Préparation de poudre et de jus de cactus

3.2. Préparation d'un coagulant à base de glands de chêne vert

Les glands de chêne vert utilisés dans toutes les expériences provenaient des montagnes de l'Atlas (Imouzzer Kandar, Maroc). Le péricarpe de la noix a été manuellement détaché de l'écorce, nettoyé par trois lavages à l'eau distillée et séché dans un four pendant 24 heures à 60 °C. Le matériau séché a été broyé à l'aide d'un broyeur (style SEB, modèle M 8115) et filtré pour éliminer toutes les particules inférieures à 0.2mm. La poudre obtenue a été séchée dans un four pendant une nuit et stockée dans un récipient fermé jusqu'à ce qu'elle soit utilisée.

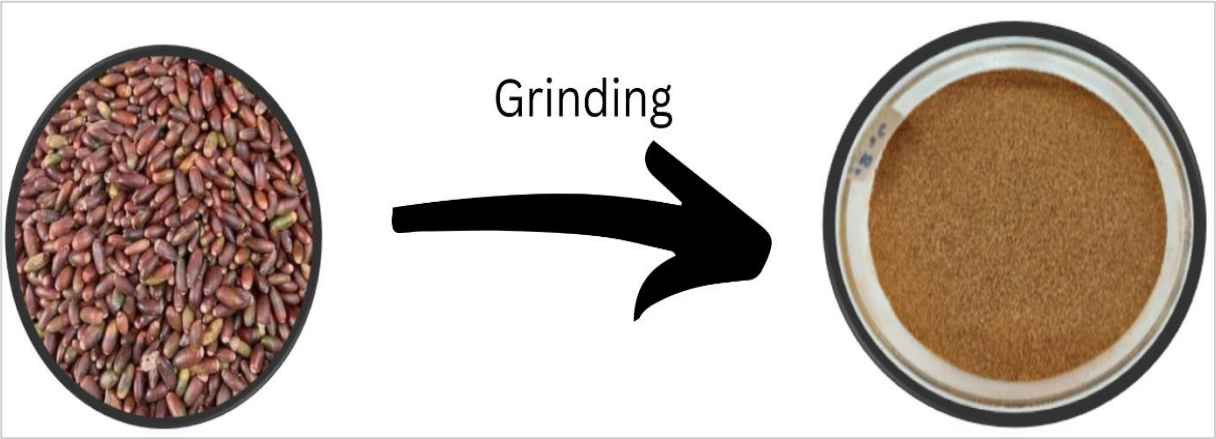


Figure 17 : Préparation de la poudre de glands de chêne vert

Tableau 8: Liste des propriétés des eaux usées textiles pour cette étude

Paramètres	Eaux usées brutes Moyenne ± Écart-type	12 h eaux usées décantées Moyenne ± Écart-type	Niveaux permissifs (Norme Maroc)
pH	5.6 ± 0.04	5.42 ± 0.38	9
Turbidité (NTU)	541 ± 50.00	473 ± 25.00	-
Absorbance	2.62 ± 0.10	2.42 ± 0.10	-
DBO_5 ($mg.L^{-1}$)	515 ± 14,50	471 ± 10.00	500
DCO ($mg.L^{-1}$)	938 ± 40.00	837 ± 34.00	100
O_2 dissout ($mg.L^{-1}$)	4.69	4.01	-
Couleur	Bleu foncé	Bleu foncé	-
Conductivité ($ms.cm^{-1}$)	2.15 ± 0.10	2.02 ± 0.02	2.7

4. Plan d'expérience

La stratégie des plans d'expériences est une méthode efficace pour comprendre et optimiser les paramètres expérimentaux d'élimination de la turbidité et de décoloration. Elle permet de mieux comprendre leur impact sur la réponse sélectionnée tout en réduisant considérablement le nombre d'expériences et en fournissant une compréhension claire du mécanisme du processus (Adachi et al., 2022; Huzir et al., 2019). Dans cette étude, un modèle polynomial quadratique a été utilisé pour caractériser l'impact de trois variables : dosage de biocoagulant (X_1), dose de biofloculant (X_2) et pH des eaux usées textiles (X_3) sur les effets linéaires, interactifs et quadratiques pour trois éléments non liés (q=3) :

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n}(\beta_i X_i) + \sum_{i=1}^{n}\left(\beta_{ii} X_i^2\right) + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n}(\beta_{ij} X_i X_j) + \varepsilon \qquad \textbf{Equation 1}$$

Le modèle conceptuel de Box-Behnken a été utilisé pour prédire la réponse d'une expérience, représentée par Y_i, en fonction de certaines variables prédictives (X_i et X_j). Le modèle tient également compte de l'erreur, représentée par ε, entre les réponses prédites et observées. Le modèle a été créé à l'aide du logiciel Design-Expert et 15 expériences ont été réalisées dans un ordre aléatoire afin de prendre en compte d'éventuels effets cachés. Une fois le modèle développé, une optimisation a été effectuée pour déterminer le taux optimal d'élimination de la turbidité et de la décoloration, en se basant sur les normes et les limitations décrites dans le tableau 10. Le processus d'optimisation a utilisé une fonction de désirabilité (D) et une approche d'optimisation numérique, comme décrit par (El Ouadrhiri et al., 2021b).

Tableau 9: Facteurs limitant le plan BBD

Facteur	Nom	Unités	Minimum	Maximum	Code faible	Code élevé
X_1	Biocoagulant	($g.L^{-1}$)	0.50	1.50	-1 ↔ 0.50	+1 ↔ 1.50
X_2	Biofloculant	($mL.L^{-1}$)	15.00	30.00	-1 ↔ 15.00	+1 ↔ 30.00
X_3	pH		4.00	10.00	-1 ↔ 4.00	+1 ↔ 10.00

Résultats et discussion

1. Spectre UV-visible des rejets à traiter

Les spectres d'absorption UV-vis des eaux usées textiles étudiées ont montré un pic d'absorption à 661 nm, comme illustré dans la figure 18. Le pic était apparent (661 nm), montrant la présence du chromophore qui donne leur couleur aux effluents textiles.

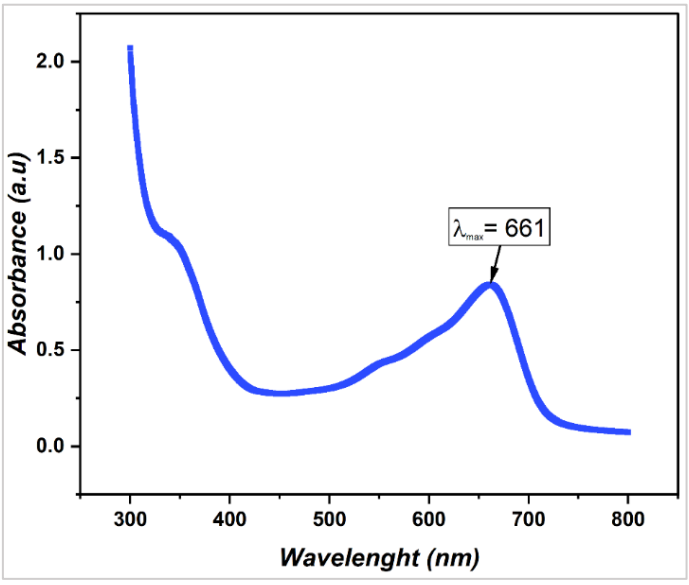


Figure 18 : Spectre d'absorption UV-vis des effluents textiles

2. Effet du jus de cactus

L'élimination de la turbidité et la décoloration sont les facteurs les plus critiques pour améliorer la performance du processus de coagulation-floculation (Dkhissi et al., 2018). Différentes quantités de jus de cactus, allant de 12mL.L^{-1} à 30mL.L^{-1}, ont été examinées pour étudier l'impact du jus de cactus sur l'efficacité de l'élimination de la turbidité et de la décoloration des eaux usées textiles. Les résultats sont présentés dans la figure 19. Lorsque le volume de jus a été augmenté de 12 mL.L^{-1} à 24 mL.L^{-1}, l'efficacité de l'élimination de la turbidité et de la décoloration a augmenté jusqu'à atteindre 56.93 % et 41.9 %, respectivement. L'augmentation du volume de jus de cactus de 24 mL.L^{-1} à 30 mL.L^{-1} entraîne une diminution de l'efficacité de l'élimination de la turbidité et de la décoloration de 21.8 % à 17.93 %, respectivement. Plus le volume de jus de cactus est élevé, plus l'agrégation et la décantation des grosses particules polluantes sont efficaces. Cependant, une trop grande quantité de bio floculant, supérieure à la valeur optimale dans les eaux usées, entraînerait une dispersion des particules agglomérées et une décantation perturbée des particules (Mishra and Bajpai, 2005).

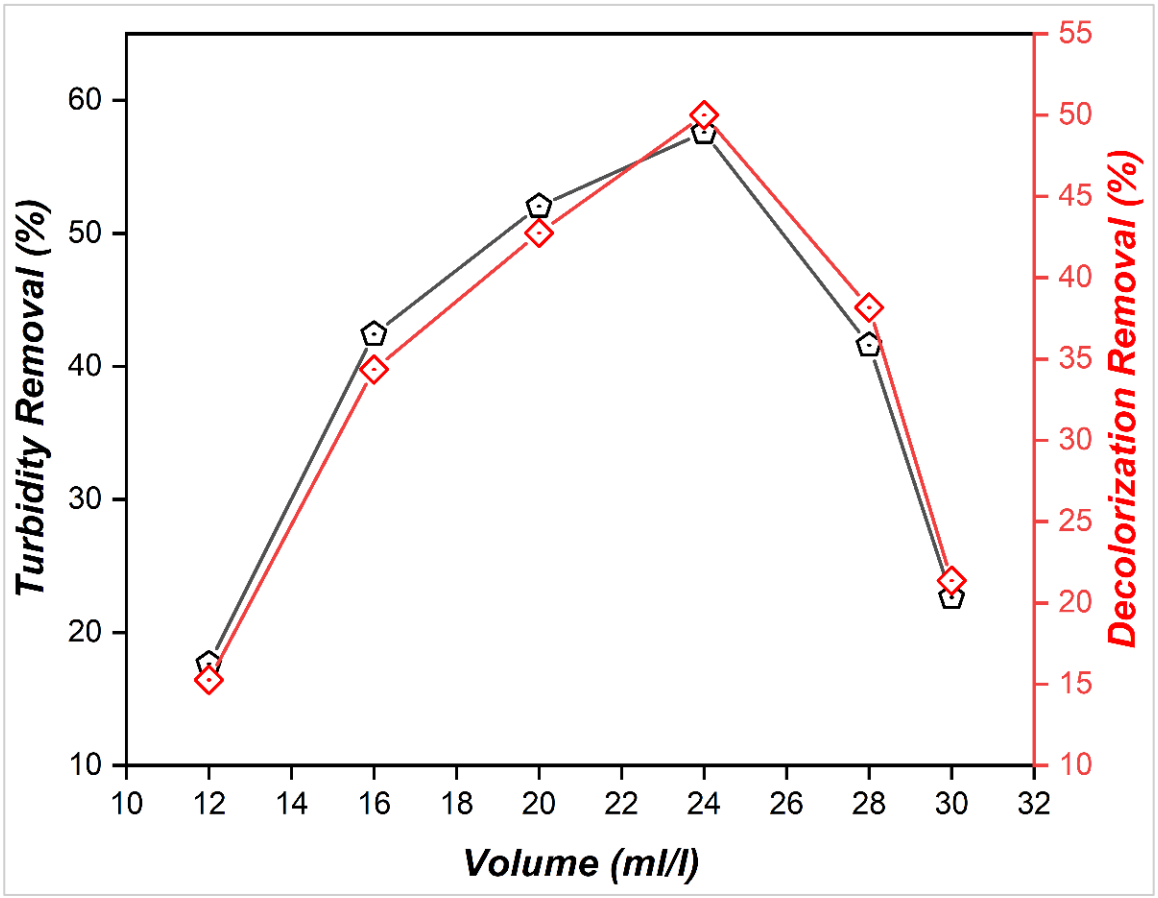


Figure 19: Effet du volume initial de jus de cactus sur la turbidité et l'élimination de la décoloration. Condition expérimentale : V_s=250 mL, pH=5.42, T=35 C°

3. Effet du pH sur le jus de cactus

L'efficacité de la coagulation naturelle en tant que méthode de traitement est considérablement affectée par la concentration en ions hydrogène, comme l'ont noté des études antérieures (Sethu et al., 2019; Zhao et al., 2021). Dans cette étude, le biofloculant a été testé dans six conditions de pH différentes (2, 4, 6, 8, 10, 12) (Daverey et al., 2019). Le pH a été ajusté en ajoutant des gouttes de solutions de NaOH et de H_2SO_4 0.1M et a été mesuré et vérifié à l'aide d'un pH-mètre. Les conditions optimales pour le biofloculant à base de jus de cactus sont indiquées dans la figure 20. Le processus de coagulation-floculation s'est avéré le plus efficace à un pH de 8, avec un taux maximal d'élimination de la turbidité de 56.74 % et un taux de décoloration de 57.25 %. Toutefois, l'augmentation du pH de 8 à 12 a entraîné une diminution du taux d'élimination de la turbidité et du taux de décoloration de 24.58 % et 35.87 %, respectivement. Ces résultats s'alignent sur des recherches antérieures indiquant que le pH optimal pour le traitement par biofloculant se situe autour de 8 (ELsayed et al., 2020).

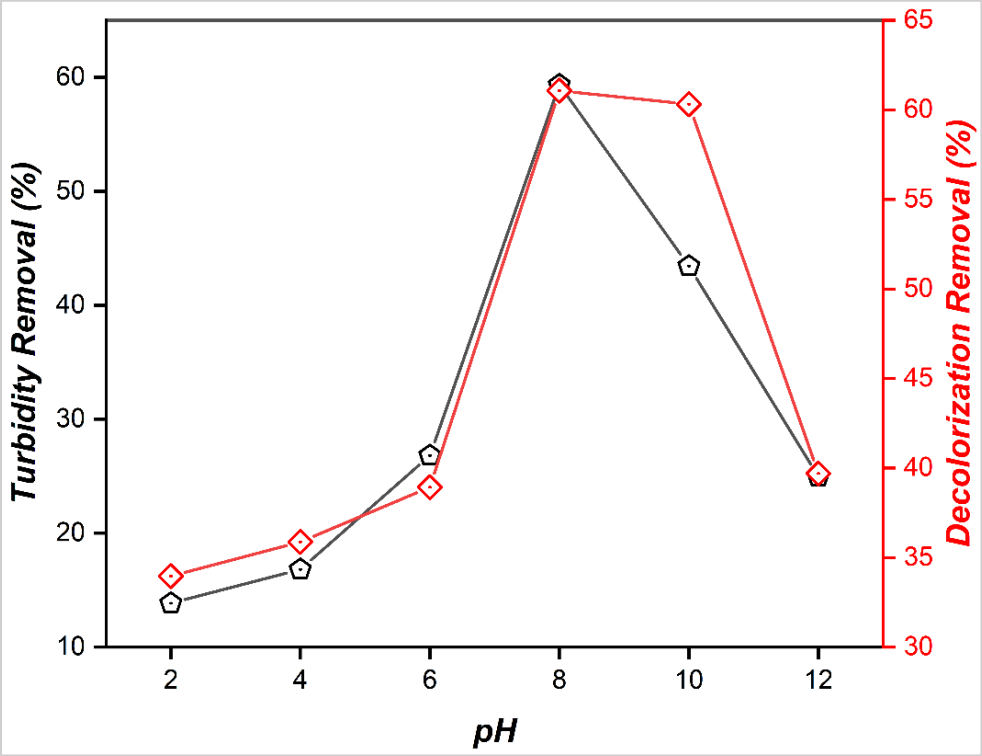


Figure 20: Effet du pH du jus de cactus sur l'efficacité de l'élimination de la turbidité et de la décoloration. Condition expérimentale : Vs=250mL, $V_{Biofloculant}$ =8 mL, T=35C°

4. Effet de la dose des deux biocoagulants

La figure 21 présente les résultats de la mesure de la turbidité et de l'absorbance à différents dosages de biocoagulants, allant de 0.4 $g.L^{-1}$ à 1.4 $g.L^{-1}$, dans des eaux usées textiles avec un pH de 5,42, afin d'étudier les processus de coagulation utilisant le gland de chêne vert et le

cactus. La figure 21a montre que lorsque la dose augmente de 0.4g.L^{-1} à 1g.L^{-1}, le taux d'élimination de la décoloration passe de 28.74 % à 57.63 %, et la turbidité augmente de 36.59% à 68,57%. Inversement, lorsque la dose est augmentée de 1g.L^{-1} à 1.4g.L^{-1}, le taux d'élimination de la décoloration diminue de 57.63% à 50%, et la turbidité diminue de 68.57% à 66.54%. La figure 21b montre des tendances similaires, avec une augmentation du taux d'élimination de la décoloration et de la turbidité de 29.77 % à 54.19 % et de 33.08 % à 66.17 %, respectivement, lorsque la dose est augmentée de 0.4g.L^{-1} à 1g.L^{-1} et une diminution du taux d'élimination de la décoloration et de la turbidité de 54.19 % à 46.18 % et de 66.17 % à 64.32 %, respectivement, lorsque la dose est augmentée de 1g.L^{-1} à 1.4g.L^{-1}.

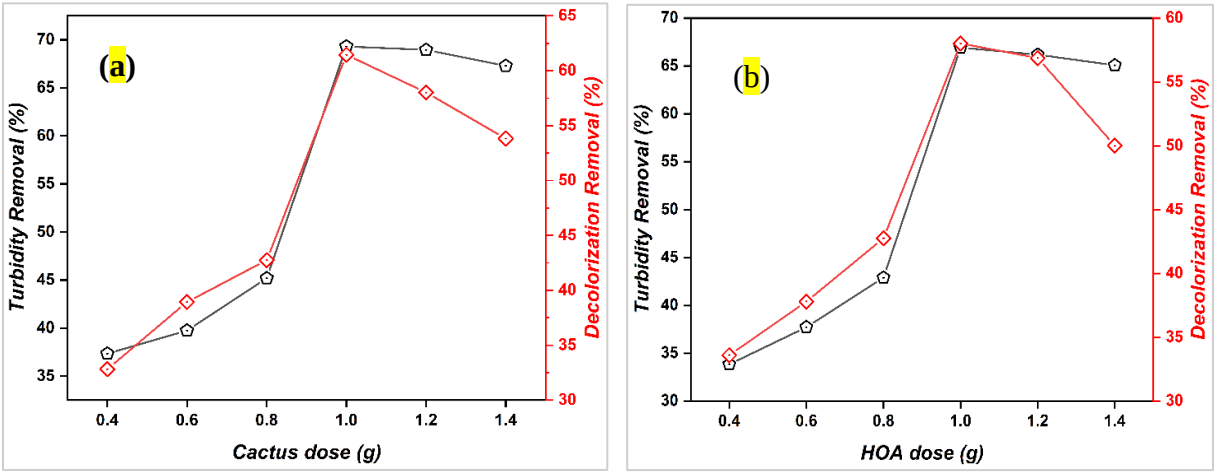


Figure 21:Étude de l'effet des doses de cactus (a) et des doses de glands de chêne vert (b) sur l'efficacité d'élimination de la turbidité et de la décoloration. Condition expérimentale : pH = 5.42, T = 35 °C, Vs = 250 mL

5. Analyse FTIR

La figure 22 illustre les spectres infrarouges de la poudre de cactus (400-4000 cm^{-1}). L'analyse chimique de la poudre révèle des bandes larges dans la gamme de 3600-3000 cm^{-1}, attribuées à la présence de bandes allongées O-H. La bande proche de 2930 cm^{-1} est due à la vibration du groupe d'étirement asymétrique de CH_2 dans les aliphatiques. La bande proche de 2930 cm^{-1} est due à la vibration du groupe d'étirement asymétrique de CH_2 dans les acides aliphatiques(Abdallah et al., 2016). La bande observée à 1620 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement des groupes carboxyliques. La bande à 1317 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement des groupes O-H dans les composés phénoliques. Le pic à 1384 cm^{-1} correspond à la vibration de valence symétrique ou non des radicaux carboxyle de la pectine (Farinella et al., 2007). Les bioligands azotés sont responsables des pics d'absorption dans la région spectrale en dessous de 800 cm^{-1}(Barka et al., 2013). Ces résultats suggèrent que le cactus contient divers groupes fonctionnels organiques. La figure 22 montre les spectres infrarouges de la poudre de glands de

chêne vert, et l'analyse chimique révèle une bande large et forte dans la gamme 2500-3700 cm^{-1}, indiquant des groupes de liaison O-H. Les bandes à 2910 cm^{-1} sont des groupes fonctionnels organiques. Les bandes à 2910cm^{-1} sont probablement attribuées à des groupes C-H aliphatiques. La bande observée à environ 1600 cm^{-1} indique l'étirement des liaisons C-O (Ghaedi et al., 2011).

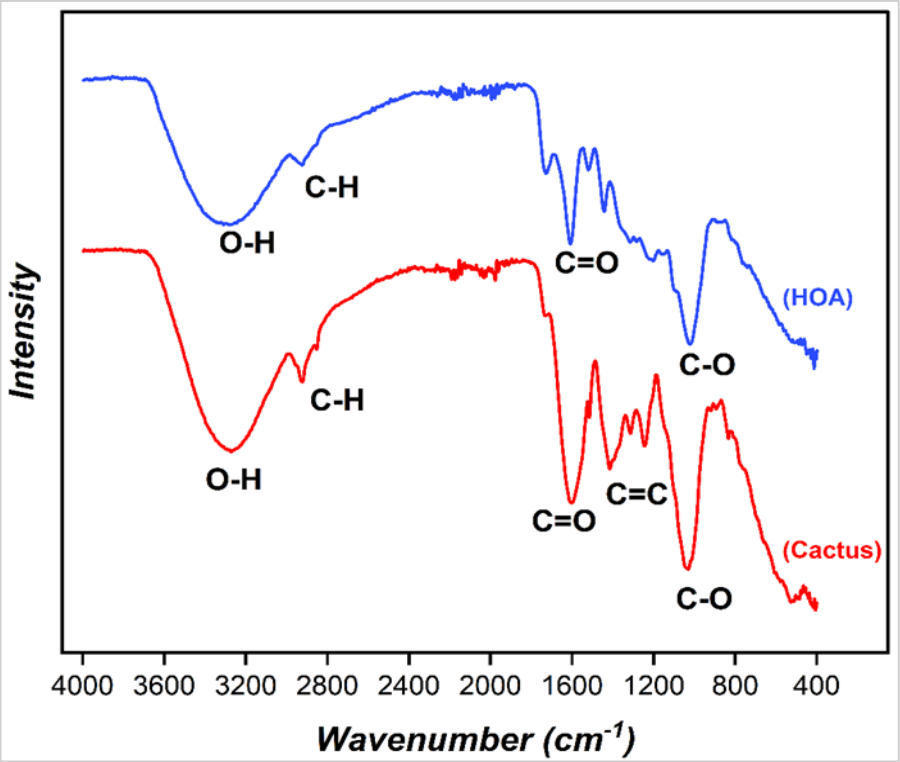


Figure 22 : Spectres FTIR de la poudre de cactus et de la poudre de glands de chêne vert (HOA)

6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour examiner les caractéristiques de surface de la poudre de cactus et de glands de chêne vert avant et après le traitement afin de comprendre le mécanisme de coagulation-floculation. La figure 23 présente une vue d'ensemble des microphotographies MEB. Les résultats d'analyse révèlent que la poudre de cactus et celle de glands de chêne vert avant traitement présentent une structure rugueuse et poreuse, respectivement (figures 23a, 23b) (Subramonian et al., 2014). Le réseau structuré a une forme irrégulière avec une surface rugueuse et des espaces vides irréguliers entre eux. Cela peut favoriser le mécanisme de pontage en raison de la plus grande surface et de la plus grande densité de sites d'adsorption (Shak and Wu, 2014). Après le traitement du cactus et du gland de chêne vert, les flocs formés ont montré un contact étroit entre les rejets textiles et le biocoagulant (Figure 23c, 23d), ce qui indique que les flocs sont bien formés et compacts. Le

principe de la coagulation, en particulier la neutralisation des charges, implique l'adsorption des composants actifs de la poudre de cactus et de glands de chêne vert sur les particules en suspension des déchets textiles (Muyibi and Evison, 1995). La surface du biocoagulant, la forme de la surface, la taille des pores, la polarisation et les groupes fonctionnels associés à la surface du biocoagulant jouent tous un rôle dans l'efficacité du processus de coagulation(O. et al., 2015).

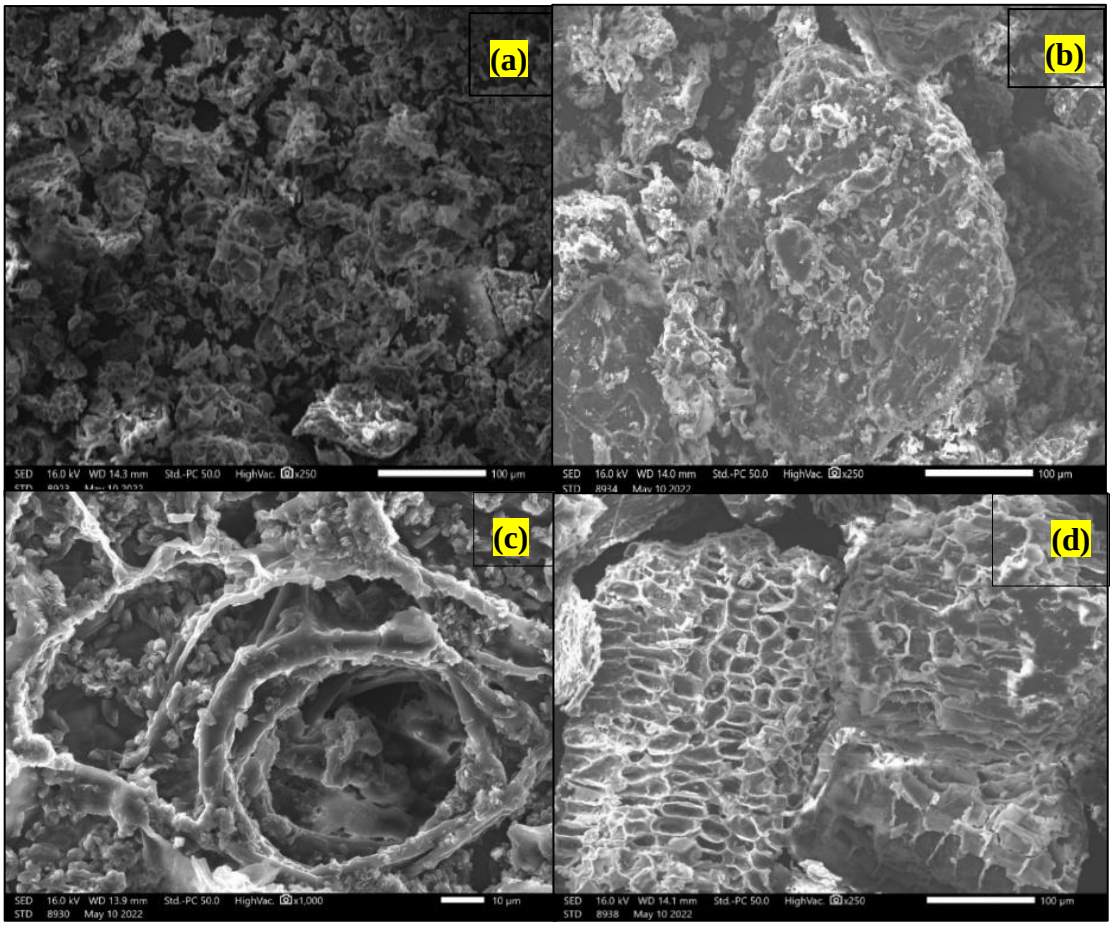


Figure 23 : Images MEB, (a) poudre de cactus avant traitement, (b) poudre de glands de chêne vert avant traitement, (c) et (d) poudre de cactus et de glands de chêne vert après le processus de coagulation-floculation

7. Modélisation et analyse des propriétés statistiques du processus

Dans cette étude, la méthodologie de surface de réponse associée au plan BBD a été utilisée pour analyser la variation des réponses d'intérêt en fonction des fluctuations des facteurs et pour déterminer les facteurs qui contribuent à l'atteinte des objectifs initiaux. En revanche, l'évaluation de la qualité de chaque modèle a été réalisée en utilisant l'analyse de la variance (ANOVA) avec le test de Fisher (F-value), la probabilité P (p-value) et la signification du manque d'ajustement. Ces mesures ont permis de déterminer si le modèle résume correctement les résultats expérimentaux du plan (Mäkelä, 2017a) . Par ailleurs, l'adéquation du modèle de

régression et l'évaluation de sa qualité prédictive ont été vérifiées en utilisant le coefficient de détermination (R^2), qui est utile pour quantifier la variation des données expérimentales expliquée par le modèle (Corresp et al., 2021). Cependant, il convient de noter que ce coefficient peut être trompeur lorsqu'il s'agit d'évaluer l'adéquation du modèle prédit. Par conséquent, afin d'évaluer la capacité du modèle à prédire de nouvelles observations, le coefficient ajusté ($R^2_{ajusté}$) et le coefficient prédit ($R^2_{Prédit}$) ont été pris en compte. De plus, le tracé des résidus et le tracé des valeurs prédites par rapport à la distribution normale ont été utilisés pour évaluer la distribution et la normalité des résidus.

Tableau 10: Modèle de la conception expérimentale et de la réponse

	Facteurs			**Réponses**			
Run	**X_1 : biocoagulant**	**X_2 : biofloculant**	**X_3 : pH**	**R_1 : Taux d'élimination de la décoloration (%)**		**R_2 : Taux d'élimination de la turbidité (%)**	
	(g.L^{-1})	**(mL.L^{-1})**		**Expérimental**	**Prédite**	**Expérimental**	**Prédite**
1	1.00	22.50	7	65.97	65.91	89.70	89.24
2	1.00	15.00	10	73.08	74.47	96.42	95.22
3	1.50	22.50	4	59.02	60.92	94.68	93.47
4	1.50	22.50	10	49.16	48.41	87.15	87.45
5	0.50	30.00	7	72.62	73.14	90.45	90.68
6	1.00	30.00	10	76.74	78.00	94.78	95.22
7	0.50	15.00	7	68.97	69.60	90.32	90.68
8	0.50	22.50	4	84.96	85.71	98.26	97.21
9	1.00	30.00	4	88.20	87.00	96.75	97.59
10	1.00	22.50	7	65.93	65.91	89.79	89.24
11	0.50	22.50	10	82.12	80.22	98.03	98.49
12	1.00	15.00	4	84.92	83.47	96.17	97.59
13	1.50	15.00	7	41.88	41.31	81.00	83.29
14	1.50	30.00	7	45.42	44.84	84.69	83.29
15	1.00	22.50	7	65.84	65.91	89.73	89.24

Tableau 11: Contraintes d'optimisation utilisant la fonction de désirabilité

Name	**Objectif**	**Limite inférieure**	**Limite supérieure**	**L'importance**
X_1 : biocoagulant (g.L^{-1})	Minimiser	0.50	1.50	5
X_2 : biofloculant (ml.L^{-1})	Minimiser	15.00	30.00	5
X_3 : pH	Est l'objectif = 7	4.00	10.00	5

Taux d'élimination de la turbidité (%)	Maximiser	80.99	98.26	1
Taux d'élimination de la décoloration (%)	Maximiser	41.88	88.21	5

8. Réponse en termes de taux d'élimination de la turbidité

Les valeurs expérimentales de la matrice BBD du taux d'abattement de la turbidité, présentées dans le tableau 10, ont été utilisées pour ajuster le modèle mathématique en utilisant la méthode des moindres carrés. L'analyse ANOVA présentée dans le tableau 12 révèle que la régression du modèle est hautement significative, avec une valeur F de 41.28 et une valeur $P < 0.0001$. D'autre part, le test de manque d'ajustement présente une valeur F de 1021.71, indiquant une significativité statistique par rapport à l'erreur pure. De plus, le coefficient de détermination R^2 du modèle prédit est de 0.96, confirmant une corrélation et une adéquation satisfaisantes entre les données expérimentales et calculées. Cette constatation est également étayée par la différence entre le $R^2_{ajusté}$ (0.93) et le $R^2_{prédit}$ (0.85), qui est raisonnable car elle est inférieure à 0.2.

Le coefficient de variation (CV%) pour le taux d'abattement de la turbidité est de 1.42 %, ce qui indique que le modèle a une bonne capacité de prédiction. L'analyse ANOVA des termes codés révèle que la dose de biocoagulant (X_1), le pH de la solution (X_3), l'interaction entre ces deux facteurs ($X_1 \times X_3$) et les termes quadratiques de la dose de biocoagulant et du pH de la solution (X_1^2 et X_3^2) ont une influence significative sur le taux d'élimination de la turbidité, étant donné que leur valeur de p est inférieure à 0.05. En revanche, les valeurs de p et de F des autres termes, supérieures à 0.1, indiquent que ces termes ne sont pas statistiquement significatifs et n'ont donc pas été sélectionnés. C'est pourquoi, seuls les termes significatifs ont été pris en compte dans l'équation finale en termes de facteurs codés, telle que représentée dans **l'équation (2),** pour prédire l'efficacité du procédé de coagulation-floculation.

$$\boldsymbol{R_1}(\%) = \mathbf{120.88} + \mathbf{19.15}\boldsymbol{X_1} - \mathbf{10.32}\boldsymbol{X_3} - \mathbf{1.22}(\boldsymbol{X_1} \times \boldsymbol{X_3}) - \mathbf{9.01}\boldsymbol{X_1^2} + \mathbf{0.79}\boldsymbol{X_3^2}$$

En effet, les termes (X_3), ($X_1 \times X_3$) et le terme quadratique (X_1^2) ont un effet assez négatif sur le taux d'abattement de la turbidité avec un coefficient négatif de (-10.32), (-1.22) et (-9.01), respectivement. En revanche, le terme (X_1) et le terme quadratique (X_3^2) ont une influence positive sur l'efficacité du procédé.

Tableau 12 : Résultats ANOVA de l'élimination de la turbidité

Source	Somme carrée	dl	Moyenne carrée	F-value	P-value	Remarques
Model	352.96	5	70.59	41.28	< 0.0001	**Significatif**
X_1 : biocoagulant	109.16	1	109.16	63.83	< 0.0001	
X_3 : pH	11.25	1	11.25	6.58	0.0305	
X_1X_3	13.34	1	13.34	7.80	0.0210	
X_1^2	18.83	1	18.83	11.01	0.0090	
X_3^2	190.71	1	190.71	111.51	< 0.0001	
Résiduel	15.39	9	1.71			
Manque d'ajustement	15.39	7	2.20	1021.71	0.0010	Significatif
Erreur pure	0.004	2	0.002			
Std. Dev	1.31		R^2	**0.9582**		
Moyenne	91.86	**$R^2_{ajusté}$**	**0.9350**			
C.V. %	1.42	**$R^2_{prédit}$**	**0.8457**			

Dans le même contexte, le graphique de probabilité normale des résidus présenté dans la figure 24a indique que la distribution des points de résidus suit correctement une ligne droite, ce qui confirme l'homogénéité de la distribution. De plus, l'importance des valeurs expérimentales a été évaluée en utilisant un graphique comparant les valeurs prédites et les valeurs réelles. La figure 24b démontre que l'ensemble des valeurs était regroupé de manière étroite autour de la ligne diagonale, ce qui confirme la précision et la validité de notre modèle. Les graphiques de surface de réponse 3D et le contour 2D présentés dans la figure 25 sont basés sur l'équation mentionnée ci-dessus et illustrent le taux d'élimination de la turbidité. Ils mettent en évidence une large gamme de variables pour lesquelles le taux d'élimination de la turbidité est presque plat dans la gamme des valeurs ($0.8<X_1<1,5$) pour un pH fixe de solution égale à 7. Par exemple, en faisant varier la dose de biocoagulant de 0.8 à 1.5g/L, le taux d'abattement est passé de 99.2 % à 88.9 %. En générale, L'augmentation de la dose de bio coagulation (X_1) entraîne une légère diminution du taux d'élimination de la turbidité. Cependant, l'augmentation du pH (X_3) favorise le processus de coagulation-floculation. Cela nous amène à la conclusion que la méthode de Box-Behnken, associée à la méthodologie de surface de réponse, est une approche plus efficace pour prédire l'efficacité d'élimination de la turbidité par le procédé de coagulation-floculation utilisant des biomatériaux. Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la

littérature concernant les effets des paramètres qui influencent le processus de coagulation-floculation (Shabanizadeh and Taghavijeloudar, 2023), (Tawakkoly et al., 2019),(Ghorbannezhad et al., 2016).

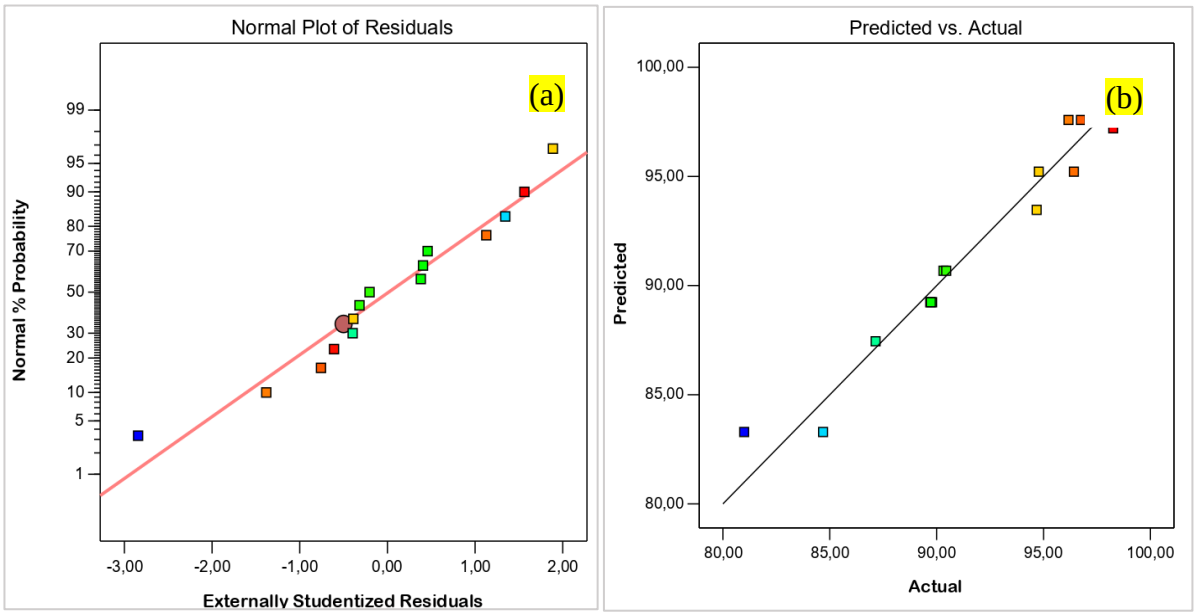


Figure 24: (a) Diagramme de probabilité normale, (b) Diagramme prédit/réel

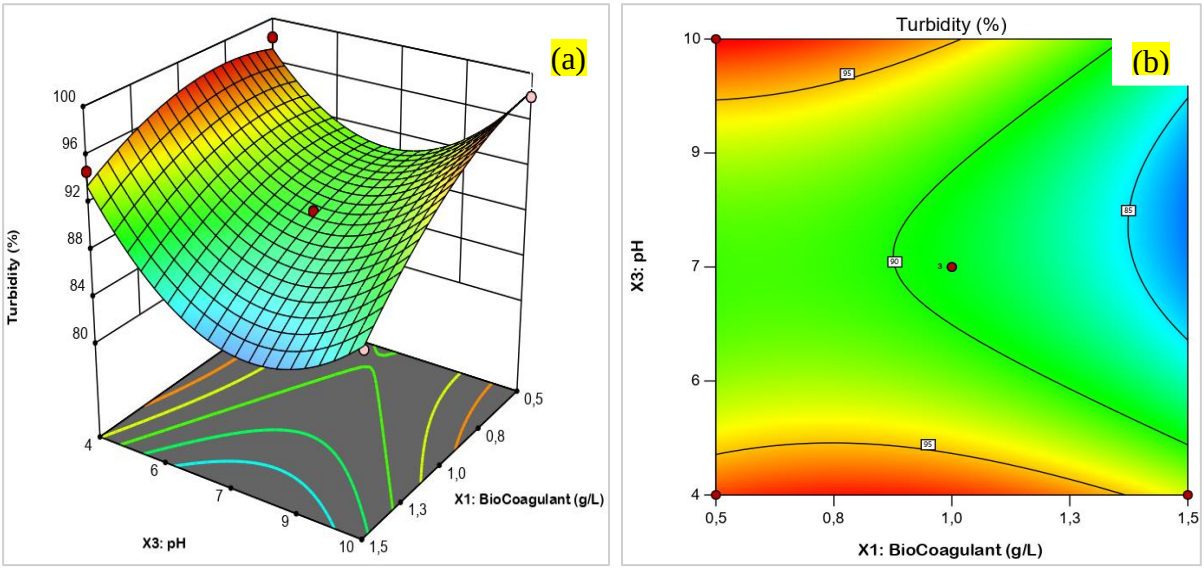


Figure 25 : (a) Surface de réponse 3D, (b) Diagramme de contours 2D de la réponse en turbidité

9. Réponse en termes de taux de décoloration

La méthodologie de la surface de réponse (MSR) est une technique empirique de modélisation quadratique qui établit la relation entre un ensemble de facteurs expérimentaux contrôlables et les résultats observés. Cette technique est utilisée pour étudier les interactions entre divers facteurs et leurs réponses correspondantes. Elle est également utilisée pour optimiser

simultanément tous les paramètres influençant le processus, en utilisant un plan expérimental statistique. Dans notre étude, la dose de biocoagulant (X_1), le volume de biocoagulant (X_2) et le pH de la solution (X_3) ont été sélectionnés comme variables indépendantes, tandis que l'efficacité de l'élimination de la couleur a été choisie comme variable de réponse.

L'analyse ANOVA pour le taux de décoloration est présentée dans le tableau 13. Comme nous pouvons le constater, d'une part, le coefficient de détermination prédit R^2 de 0.9432 est en accord avec le $R^2_{ajusté}$ de 0.9886. D'autre part, le coefficient de détermination du modèle est de 0.9943, ce qui indique une bonne adéquation du modèle aux données expérimentales. De plus, par rapport à l'erreur pure (0.0041), la valeur de P du test de manque d'ajustement est de 0.0012, ce qui indique un manque d'ajustement significatif. Le coefficient de variation (CV %) est de 2.26, ce qui montre que le modèle explique bien la totalité des données expérimentales. En effet, en se basant sur les valeurs de P des termes codés, nous pouvons conclure que la dose de biocoagulant (X_1), le pH de la solution (X_3) et les termes quadratiques (X_1^2 et X_3^2) sont les seuls facteurs statistiquement significatifs affectant l'efficacité du processus de coagulation-floculation. Ainsi, l'équation finale **(Equations 3)** du modèle quadratique en fonction des variables codées est présentée ci-dessous.

$$\boldsymbol{R_2(\%) = 136.42 + 62.34X_1 - 1.06X_2 - 20.87X_3 - 1.17(X_1 \times X_3) - 41.22X_1^2 + 0.03X_2^2 + 1.47X_3^2}$$

Tableau 13 : Résultats de l'ANOVA pour la réponse à l'élimination de la décoloration

Source	Somme carrée	dl	Moyenne carrée	F-value	p-value	Remarques
Modèle	2928.28	7	418.33	174.77	< 0.0001	Significatif
X_1 : biocoagulant	1601.53	1	1601.53	669.09	< 0.0001	
X_2 : biofloculant	24.96	1	24.96	10.43	0.0145	
X_3 : pH	162.08	1	162.08	67.71	< 0.0001	
X_1X_3	12.34	1	12.34	5.15	0.0575	
X_1^2	392.11	1	392.11	163.81	< 0.0001	
X_2^2	9.62	1	9.62	4.02	0.0851	
X_3^2	643.94	1	643.94	269.03	< 0.0001	
Résiduel	16.76	7	2.39			
Manque d'adéquation	16.75	5	3.35	825.79	0.0012	Significatif

Erreur pure	0.0081	2	0.0041			
Std. Dev.	1.55		**R^2**		**0.9943**	
Moyenne	68.32		**$R^2_{ajusté}$**		**0.9886**	
C.V. %	2.26		**$R^2_{prédit}$**		**0.9432**	

En ce qui concerne la validité et l'exactitude du modèle, il est clairement observé que non seulement la distribution des points autour de la ligne droite dans le graphique normal (Figure 26a) est homogène, mais aussi que les valeurs réelles sont réparties de manière équilibrée le long de la diagonale dans le graphique Prédit contre Réel (Figure 26b). La relation entre les variables (dose de biocoagulant, volume de biofloculant et pH de la solution) a été établie à l'aide de l'équation mentionner ci-dessus à travers les graphiques de surface de réponse 3D et le contour 2D. La forme parabolique des graphiques dans la figure 27 met en évidence l'influence positive de la dose de biocoagulant et du pH de la solution sur le taux d'élimination de la couleur. Comme on peut le constater, le point de fonctionnement optimal du procédé, situé dans la plage expérimentale des variables étudiées, correspond au point stationnaire du cône. Par exemple, en passant d'une dose de biocoagulant de 1.3 g/l à 0.5 g/l, tout en maintenant un pH de réaction fixe à 9, on observe une transition du taux d'élimination à travers une région optimale mise en évidence en rouge.

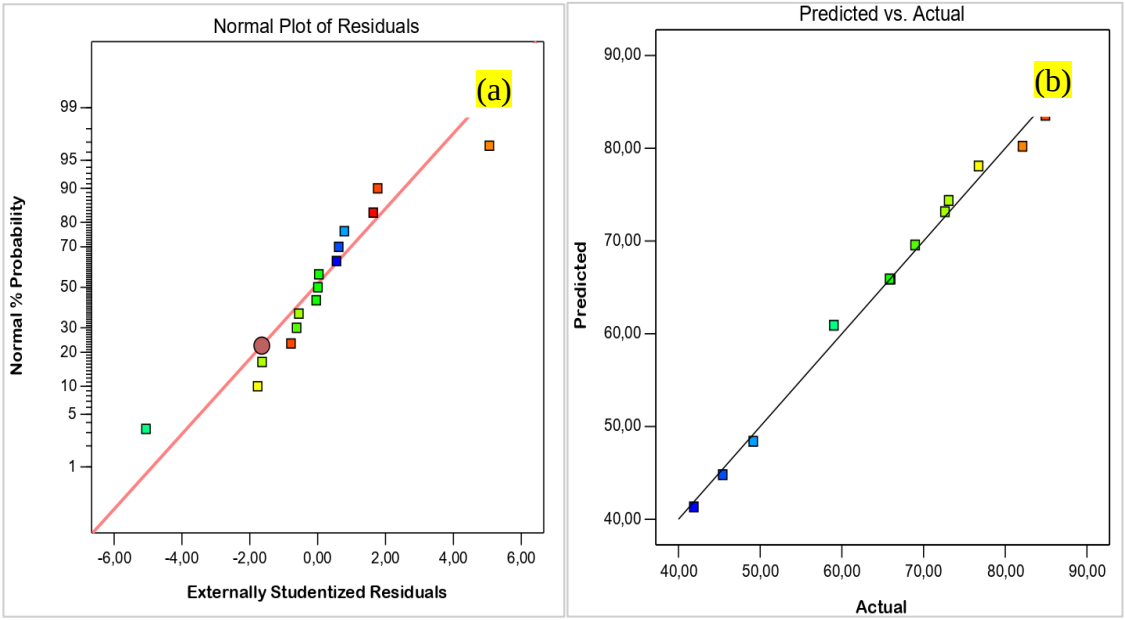


Figure 26 : (a) Graphique des probabilités normales, (b) Diagramme prédit/réel

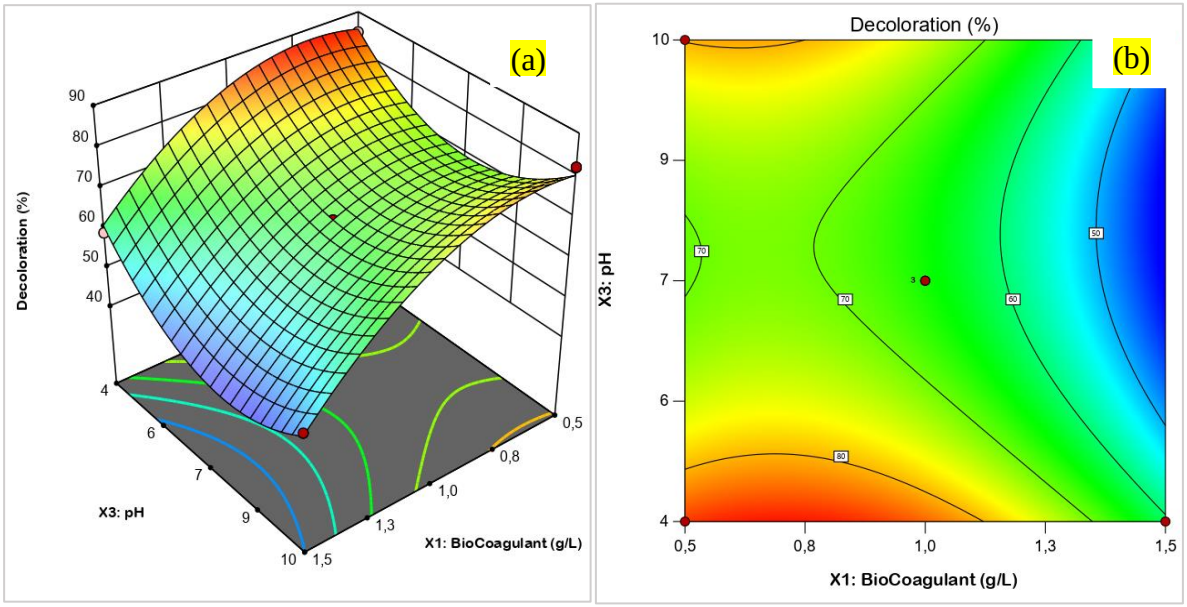


Figure 27: (a) Surface de réponse en 3D, (b) Diagramme de contours en 2D de la réponse à la décoloration

Néanmoins, D'après le diagramme Surface de réponse des figures 27, on peut observer que plus le taux de décoloration augmente, plus la couleur rouge est présente. Lorsque la dose de biocoagulant (X_1) augmente de 0.5 à 1g/L (Figure 27b), la couleur se déplace progressivement vers la région rouge (valeurs positives). Cependant, une augmentation du pH de la solution jusqu'à 9 entraîne une diminution de l'efficacité de décoloration, ce qui est en accord avec le diagramme de la figure 27a. Cela indique que la stabilité de l'échantillon était plus sensible à la dose de biocoagulant et à un pH de solution plus élevé, et que le pH avait un effet négatif sur la stabilité des biomatériaux.

10. Optimisation numérique des modèles

L'un des objectifs de cette étude est d'obtenir une élimination maximale de la turbidité et une décoloration maximale selon les critères énumérés dans le tableau 10. Pour ce faire, nous avons utilisé une fonction de désirabilité pour déterminer une gamme de solutions possibles, et nous avons sélectionné la solution optimale parmi celles-ci sur la base de la valeur D la plus élevée qui répond aux proportions énumérées dans le tableau 14.

Tableau 14: Expériences de vérification dans des conditions optimales

Optimal conditions : X_1=0.5 ($g.L^{-1}$), X_2=15 ($mL.L^{-1}$), X_3=7			
	Prédite	**Expérimental**	**Erreur**
Taux d'élimination de la turbidité (%)	90.68	90.34	0.37 *
Taux d'élimination de la décoloration (%)	69.60	69.46	0.14 *

* : Erreur relative

Le logiciel Design-expert-13 a été utilisé pour optimiser les facteurs du processus à l'aide de la formule de prédiction ponctuelle, et les facteurs optimisés sont présentés dans le tableau 14. Pour valider le modèle RSM basé sur l'approche Box-Behnken dans les conditions d'optimisation choisies, des expériences ont été menées pour éliminer la turbidité et décolorer des rejets textiles réels (Adewuyi and Adewumi, 2018). Les résultats expérimentaux ont montré que le pourcentage d'élimination de la turbidité était de 90.344 % et le pourcentage de décoloration de 69.46 %. Les pourcentages prédits d'élimination de la turbidité et de décoloration étaient respectivement de 90.68 % et de 69.60 %, avec des erreurs de 0.37 % pour la turbidité et de 0.14 % pour la décoloration. Ces résultats confirment que les équations 2 et 3 peuvent prédire avec précision les taux d'élimination de la turbidité et de la décoloration des rejets textiles.

Tableau 15: Contraintes d'optimisation utilisant la fonction de désirabilité

Nom	Objectif	Limite inférieure	Limite supérieure	L'importance
X_1: biocoagulant ($g.L^{-1}$)	Minimiser	0.50	1.50	5
X_2: biofloculant ($mL.L^{-1}$)	Minimiser	15.00	30.00	5
X_3 : pH	Est objectif = 7	4.00	10.00	5
Taux d'élimination de la turbidité (%)	Maximiser	80.99	98.26	1
Taux d'élimination de la décoloration (%)	Maximiser	41.88	88.20	5

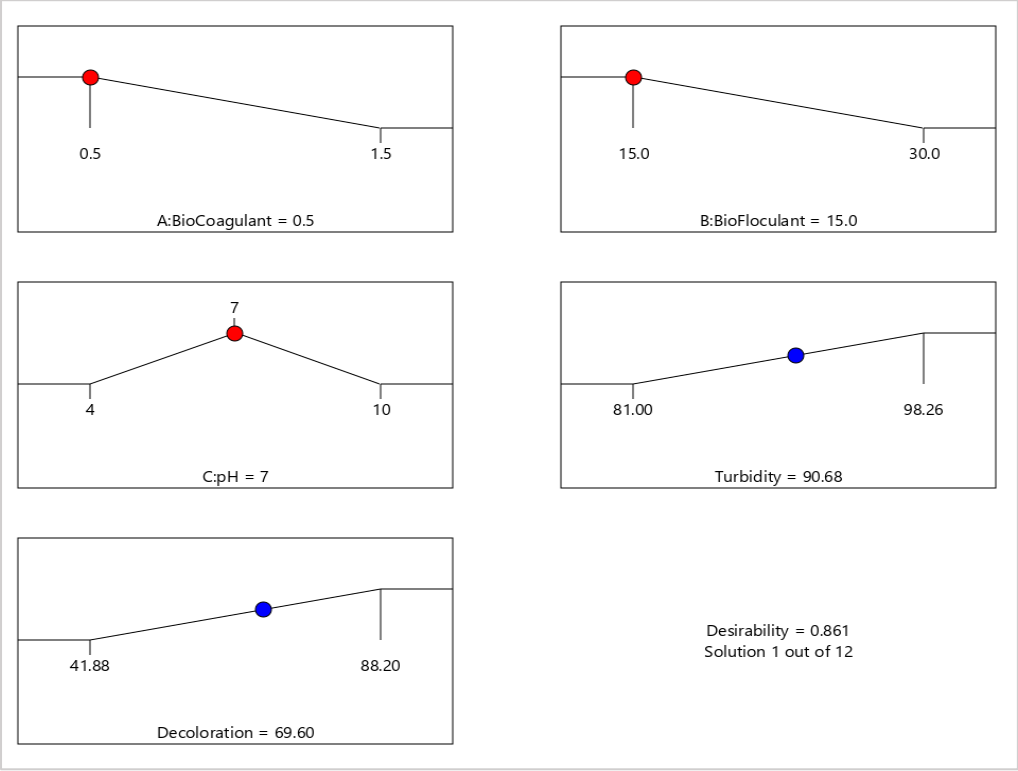


Figure 28 : Graphique des contraintes d'optimisation utilisant la fonction de désirabilité

En utilisant la méthodologie de surface de réponse du plan de Box-Behnken, nous avons établi la relation entre les variables du procédé de coagulation-floculation et les réponses d'intérêt à l'aide d'un modèle mathématique validé et de graphiques de surface de réponse en 3D. Cependant, dans la présente étude, nous avons utilisé la fonction de désirabilité (D) pour déterminer le niveau optimal du taux d'élimination de la turbidité et du taux de décoloration des eaux usées textiles, en tenant compte des contraintes mentionnées dans le tableau 15. Parmi les 12 solutions calculées par le logiciel Design-Expert 13, la valeur la plus élevée de D (86.10%) est choisie comme solution optimale correspondant aux conditions (X_1=0.5 $g.L^{-1}$, X_2=15 $mL.L^{-1}$, X_3=7). Dans ces conditions, les expériences de vérification illustrées dans le tableau 15 montrent qu'un taux d'élimination de la turbidité et de décoloration important a été atteint sous un pH neutre et avec des doses minimales de coagulant et de floculant. Cela signifie que le modèle prédit par la méthodologie de surface de réponse du plan de Box-Behnken suit de manière raisonnable les données expérimentales.

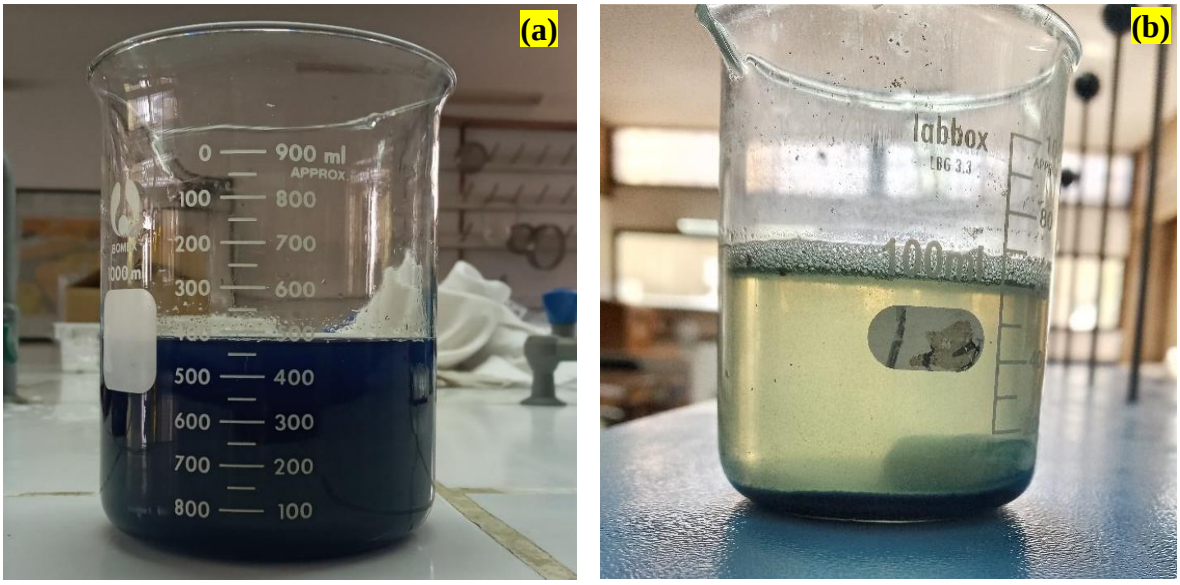


Figure 29 : Eaux usées avant le traitement (a), après le traitement par le procédé de coagulation-floculation (b)

La figure 29 présente l'efficacité du procédé de coagulation-floculation utilisant le biocoagulant à base de gland de chêne vert et le biofloculant à base de jus de cactus, selon les conditions d'optimisation indiquées dans le tableau ci-dessus (tableau 14). Avant le traitement (Figure 29a), l'échantillon présente une couleur bleue et une charge élevée en polluants organiques. En revanche, après le traitement (Figure 29b), la couleur bleue a disparu, avec la formation de flocs au fond du récipient contenant de petites particules en suspension. À la fin du traitement, le rejet devient incolore et propre. Les solides peuvent être facilement récupérés par filtration.

Tableau 16: Comparaison de divers adsorbants/coagulants utilisés pour l'élimination des polluants organiques

Procédé utilisé	Adsorbant/ Coagulant	Polluant traité	R_1 (%)	R_2 (%)	Référence
Coagulation floculation	Sulfate d'aluminium	Eaux usées	-	99.72	(Farasat et al., 2017)
Adsorption	Chitosane	Rouge du Congo	98.00	-	(Yuan et al., 2020)
Coagulation/floculation	Sulfate ferrique	Rejets des abattoirs	98.00	95.00	(Amuda and Alade, 2006)
Adsorption	Diatomite	Colorants textiles	99.23	-	(Erdem et al., 2005)
Coagulation floculation	$FeCl_3$	Rejets textiles réels	84.70	-	(Karam et al., 2021)
Floculation	CS-g-PDBC	Effluents huileux	-	98.00	(Lü et al., 2019)
Coagulation floculation avec adsorption	Charbon actif	Effluents textiles	50.00	20.00	(Harrelkas et al., 2009)
Coagulation floculation	Cactus /glande de chêne vert	Rejets de textiles	69.46	90.34	**Cette étude**
Coagulation	Aluminium / chitine / sagou	Eau de surface	-	99.00	(Srinivas and Vuppala, 2017)
Coagulation floculation	Phosphate-chlorure d'aluminium polymère (PPAC)	Eaux usées	-	99.5	(Zheng et al., 2011)

R_1 (%) : Taux de l'élimination de la décoloration ; R_2 (%) : Taux de l'élimination de la turbidité

Le tableau 16 présente un résumé des études antérieures dans la littérature où différents coagulants-floculants et procédés de traitement des eaux usées industrielles ont été utilisés. L'efficacité de la méthode proposée pour l'élimination de la turbidité et de la décoloration est également présentée dans le même tableau. Par rapport aux travaux précédents, l'utilisation de biomatériaux tels que le gland de chêne vert et le cactus, dans des conditions optimisées telles que la masse de biofloculant : $X_1 = 0.5 g.L^{-1}$, le volume de biofloculant : $X_2 = 15 mL.L^{-1}$ et le pH de la solution : $X_3 = 7$, a montré de meilleures performances en termes d'élimination de la décoloration (69.46 %) et d'élimination de la turbidité (90.34 %). Ces performances étaient supérieures à celles des autres floculants naturels. Il est bien connu que l'utilisation de sels chimiques et de polymères synthétisés entraîne une pollution secondaire et n'est pas

économiquement réalisable (Vu et al., 2020). D'un point de vue économique, le cactus et le chêne vert sont couramment considérés comme des déchets alimentaires supplémentaires. En résumé, l'utilisation des jus de cactus comme nouveau biofloculant naturel et du chêne vert comme biocoagulant s'est avérée être une approche prometteuse pour un traitement des eaux usées durable et écologique.

Conclusion

En conclusion, le procédé de coagulation-floculation a montré une efficacité élevée dans l'élimination de la turbidité et de la décoloration des eaux usées de textiles. La méthodologie de surface de réponse basée sur le plan de Box-Behnken a été utilisée pour étudier et optimiser l'influence de trois facteurs (la masse de biocoagulant (X_1), le volume de biofloculant (X_2), le pH initial de la solution (X_3)) et de leurs interactions sur deux réponses : le taux d'élimination de la turbidité et de la décoloration. La valeur élevée des coefficients de détermination R^2, soit 0.96 pour le taux d'élimination de la turbidité et 0.99 pour le taux d'élimination de la décoloration, confirme que les prédictions du modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus. Sur la base des paramètres suggérés par le modèle, le taux d'élimination maximale de la turbidité et de la décoloration a respectivement atteint 90.34 % et 69.46 % dans les conditions expérimentales suivantes : un dosage de biocoagulant de 0.5g.L^{-1}, un dosage de biofloculant de 15 mL.L^{-1} et un pH de solution de 7. Nos résultats impliquent que la méthodologie de surface de réponse (MSR) avec un plan Box-Behnken (BBD) peut aider à identifier les facteurs opérationnels les plus significatifs pour le traitement des eaux usées par le procédé de coagulation-floculation. Dans cette recherche, l'utilisation d'un biocoagulant alternatif (glande de chêne vert) et d'un biofloculant naturel (cactus) pour le traitement des eaux usées, à la place des coagulants chimiques conventionnels, s'est avérée être une excellente option en raison de leur grande efficacité, de leur biodégradabilité, de leur non-toxicité, de leur faible coût et de leur abondance. Cette approche permet non seulement un traitement efficace des eaux usées, mais favorise également la valorisation des déchets. De plus, les boues générées après le traitement de coagulation-floculation pourraient être utilisées dans diverses applications, telles que l'amélioration des sols, la production d'énergie méthanique.

Chapitre III : Optimisation de l'efficacité de dégradation du méthyl orange en solution aqueuse par le procédé Electro-Fenton

Introduction

Actuellement, le traitement des eaux usées provenant de différentes activités industrielles représente l'un des défis les plus complexes à relever à l'échelle mondiale (Daghrir et al., 2012). Le secteur industriel consomme d'énormes quantités d'eau et ses effluents sont composés de diverses substances. Les colorants synthétiques sont les plus fréquents (Sala and Gutiérrez-Bouzán, 2014). La dégradation de ces polluants organiques réfractaires par des méthodes conventionnelles telles que l'adsorption, la filtration sur membrane, la coagulation et les méthodes biologiques s'est avérée inefficace pour éliminer la plupart des composés organiques réfractaires étiquetés en raison de leur lenteur de réaction et de leur nocivité pour les bactéries et les souches de levure (Ganzenko et al., 2018; Lou et al., 2017). L'élimination des boues et l'exigence d'un contrôle rigoureux du pH et de la température. Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont fait l'objet de plusieurs articles dans la recherche de techniques adaptées à l'élimination complète des polluants organiques réfractaires en raison de leur simplicité d'utilisation, de leurs faibles exigences en équipement et de leur faible coût, ainsi que de leur efficacité de réduction par rapport aux autres méthodes mentionnées ci-dessus (Isarain-Chávez et al., 2011; Sirés et al., 2010), ainsi que de leur capacité à dégrader plusieurs types de composés organiques dangereux (Ganzenko et al., 2020; Kamagate et al., 2018). Parmi les POA, le processus d'Electro-Fenton (EF) a été appliqué avec succès au traitement des eaux usées et à la minéralisation des polluants organiques réfractaires. Ce processus est basé sur une réaction fondamentale bien connue de la réaction de Fenton (1) pour la création in situ de radicaux hydroxyle ($OH^{\cdot}$) capables d'oxyder toutes les molécules organiques jusqu'à leur minéralisation totale et de réagir de manière non sélective (Garcia-Segura et al., 2011; Lei et al., 2010).

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot} \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (2)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (3)$$

$$Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (4)$$

Cependant, comme avec les autres POA, la décoloration totale d'un colorant est rarement observée, ou n'est obtenue qu'après une période raisonnablement longue avec une très forte consommation d'énergie dans le processus d'Electro-Fenton. Dans cette expérience, une stratégie basée sur l'initiation de la réaction avec des quantités catalytiques de peroxyde d'hydrogène a été utilisée pour améliorer l'efficacité du processus, ce qui a entraîné un taux élevé de décoloration en peu de temps et une consommation d'énergie réduite. L'approche

statistique utilisant des plans d'expériences (DOE) est un outil puissant pour l'optimisation des processus lorsqu'il s'agit de prendre en compte plusieurs facteurs (Weissman and Anderson, 2015). En terme d'optimisation des processus, la combinaison de plans d'expériences avec des surfaces de réponse est une méthode basée sur une logique bien structurée et qui produit des résultats plus rapides et plus fiables (Spessato et al., 2021). Dans cette étude, la méthodologie DOE a été appliquée pour optimiser le taux de décoloration de méthyl orange par le processus d'Electro-Fenton. Plus précisément, les objectifs de cette étude sont les suivants : (i) tester le processus EF pour l'élimination d'un colorant anionique, (ii) suivre l'évolution de facteurs tels que la concentration d'ions Fe^{2+}, le pH, le courant appliqué (I_C), la concentration initiale du polluant [MO] et la température de la solution, qui ont une influence directe sur le processus EF, (iii) optimiser le taux de décoloration en appliquant la méthode DOE à l'aide d'un plan expérimental de surface de réponse appelé Box-Behnken (BBD). L'objectif de cette étude était de surveiller les effets de différents paramètres sur le taux de décoloration afin d'optimiser l'utilisation de la méthode MSR. L'analyse à l'aide de spectrophotomètres UV-visible a clairement montré que l'initiation des réactions EF est un moyen important et très efficace d'économiser du temps et de l'énergie lors de la décoloration des solutions aqueuses.

Matériels et méthodes

1. Produits chimiques

L'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et le H_2O_2 (30 % en poids) utilisés dans cette étude étaient de qualité analytique. Le sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4,7H_2O$), le sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) et méthyl orange ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) étaient de qualité réactive ACS, achetés auprès de (Sigma-Aldrich, Inc.). Les expériences de décoloration ont été réalisées avec de l'eau distillée (résistivité 18,2 ohms.cm) obtenue à partir d'un système Milli-pore Symplicity 185.

2. Équipement et procédures électrochimiques

Une alimentation électrique numérique (AL942, 1-3V, 0-2A) a été utilisée pour appliquer un courant continu à une cellule en verre cylindrique non divisée de 250 mL avec un diamètre interne de 6 cm et deux électrodes. Une électrode en graphite de carbone (1 cm x 1,5 cm x 10 cm) a été placée sur la paroi interne de la cellule électrochimique, recouvrant tout le périmètre interne, et une électrode en acier inoxydable (1 cm x 2.5 cm x 16 cm) a été insérée au centre de la cellule. Avant l'électrolyse, la solution est saturée en oxygène pendant 10 minutes à l'aide d'une pompe (pompe SOBO, 220-240V). Pour l'agitation de la solution, nous utilisons un agitateur mécanique numérique (F203A0161, 500 tr/min). Pour mesurer la

température de la solution, nous utilisons un thermomètre classique. Les électrolyses ont été réalisées avec un courant constant. Avant de commencer le processus d'électrolyse, une quantité catalytique de fer ferrique a été ajoutée aux solutions. Le courant a été maintenu constant pendant l'électrolyse, et des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers. Le pH initial des solutions a été ajusté à 3 à l'aide d'acide sulfurique H_2SO_4 (0.1M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0.1M) à l'aide d'un pH-mètre (HANNA instruments-HI 98127) calibré avec des tampons standards aux valeurs de pH 4 et 7 (Özcan and Gençten, 2016). La force ionique de la solution a été maintenue constante à 50 mM par l'ajout de Na_2SO_4 (Özcan et al., 2009). Les concentrations de MO ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (UV-2005, HJD501), La figure 30 illustre la longueur d'onde du colorant et la courbe d'étalonnage correspondante (Al-Qaradawi and Salman, 2002).

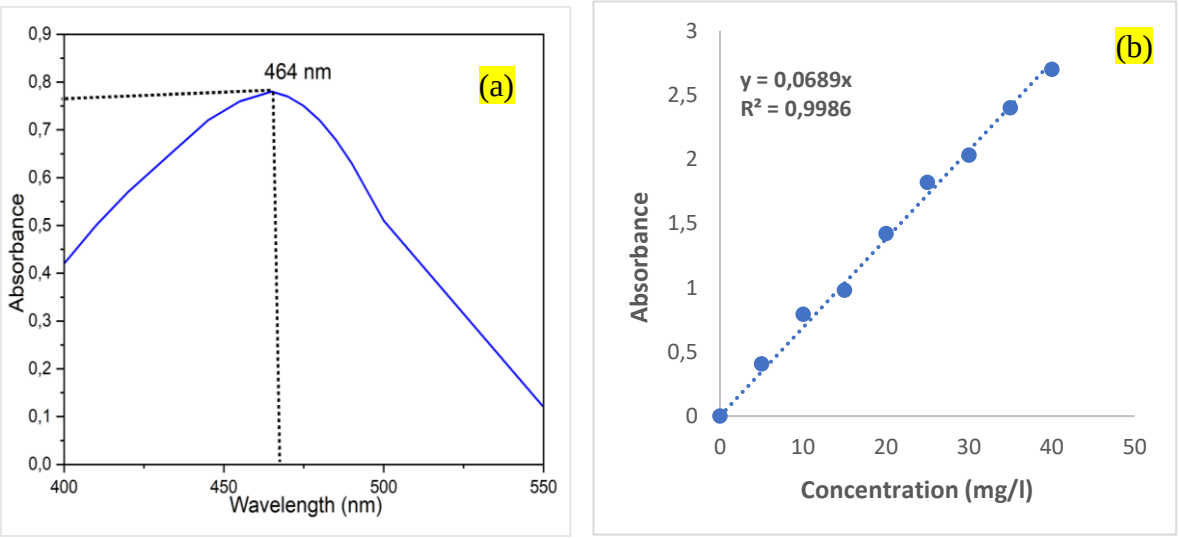


Figure 30 : (a) Longueur d'onde maximale, (b) Courbe d'étalonnage à diverses concentrations

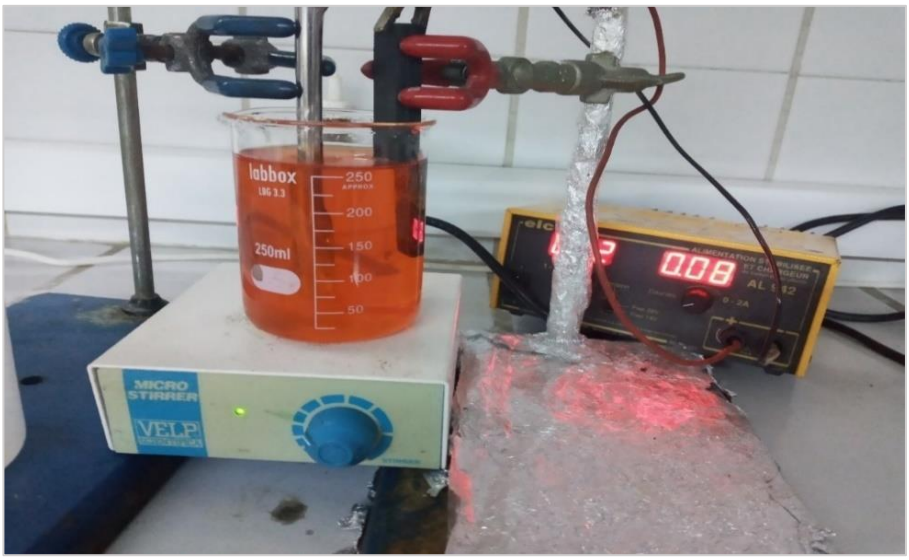


Figure 31: Montage du procédé Electro-Fenton

L'efficacité de l'élimination des couleurs a été calculée à l'aide de l'équation (Akyol et al., 2004):

$$\textbf{Taux de Décoloration (R\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) * 100$$

C_0 représente la concentration initiale de colorant à l'instant t=0, tandis que C_t représente la concentration de colorant à l'instant t.

3. Plan d'expérience

L'approche des plans d'expériences (DOE) est un outil robuste pour comprendre et optimiser les paramètres expérimentaux de la dégradation des polluants organiques par le procédé Electro Fenton, permettant une interprétation rationnelle de leur influence sur la réponse sélectionnée avec une réduction significative du nombre d'expériences et une meilleure compréhension du mécanisme du processus (El Ouadrhiri et al., 2021a). Dans cette étude, l'effet des trois paramètres, à savoir la concentration de Fe^{2+} (X_1), le courant appliqué I_C (X_2) et la concentration du polluant (X_3), a été décrit par un modèle polynômial quadratique utilisant l'équation suivante comprenant les effets linéaires, les effets d'interaction et les effets quadratiques, c'est-à-dire pour k=3 facteurs indépendants.

$$\mathbf{Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n}(\beta_i X_i) + \sum_{i=1}^{n}\left(\beta_{ii} X_i^2\right) + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n}(\beta_{ij} X_i X_j) + \mathcal{E}} \qquad \textbf{équation : 1}$$

Où Y_i est la réponse mesurée de l'expérience i. β est le coefficient de régression constant. X_i et X_j sont les variables prédicteurs indépendantes codées appelées facteurs. **ε** désigne la différence entre les valeurs observées et estimées de la réponse mesurée appelée erreur totale (de Luna et al., 2020). En outre, la conception BBD a été développée à l'aide du logiciel Design-Expert en tenant compte du fait qu'il n'y a pas de contrainte secondaire sur la réponse étudiée. 16 expériences ont été suggérées et réalisées dans un ordre aléatoire pour prendre en compte d'éventuels effets cachés aléatoires (Tableau 18). Le tableau 17 présente les limites des facteurs, et la Figure 40 illustre la position géométrique des points expérimentaux dans la conception BBD. Une fois la modélisation terminée, nous avons procédé à l'optimisation qui consiste à trouver le taux de décoloration optimal selon les critères et contraintes illustrés dans le tableau 21. Dans cette étude, la méthode d'optimisation numérique a été appliquée en utilisant la fonction de désirabilité (D) telle que rapportée par (Jawad et al., 2022).

Tableau 17: Limites des facteurs du plan BBD

Facteur	Nom	Unités	Minimum	Maximum	Niveau Bas	Niveau Haut
X_1	$[Fe^{2+}]$	mM	0.10	0.30	-1 ↔ 0.10	+1 ↔ 0.30

X_2	I_c	mA	60.00	100.00	-1 ↔ 60.00	+1 ↔ 100.00
X_3	[MO]	mg. L^{-1}	20.00	60.00	-1 ↔ 20.00	+1 ↔ 60.00

Résultats et discussion

1. Effet de la concentration du catalyseur

Dans le processus Electro Fenton, les ions Fe^{2+} fonctionnent comme un catalyseur important, et leur présence dans la solution a un impact significatif sur l'efficacité du processus (M. Zhang et al., 2019) . Les ions Fe^{2+} favorisent la génération de radicaux hydroxyle dans le milieu réactionnel (He and Zhou, 2017). L'effet de la concentration en ions ferreux sur le taux de décoloration est illustré dans la Figure 32. Avec une augmentation de la concentration en ions ferreux de 0,1 mM à 0,3 mM, l'efficacité du taux de décoloration augmente de 47.75 % à 92.01 % au cours des 20 premières minutes. Cependant, après 50 minutes, l'augmentation de la concentration en ions ferreux de 0.2 mM à 0.3 mM entraîne une diminution de l'efficacité de l'élimination de la couleur, passant de 93.09 % à 91.55 %. Il est possible qu'un excès de Fe^{2+} dans la solution favorise la production de boues de fer tout en augmentant également l'action de piégeage des $OH^{\cdot}$ par réaction du Fe^{2+}, ce qui a un impact néfaste sur la dégradation des polluants organiques (Hsueh et al., 2005; Panizza and Cerisola, 2009). Il est clair que la concentration de Fe^{2+} a un impact significatif sur la génération de radicaux hydroxyle ($HO^{\cdot}$)et, par conséquent, sur la dégradation des polluants organiques dans la solution aqueuse (Ghanbari and Moradi, 2015).

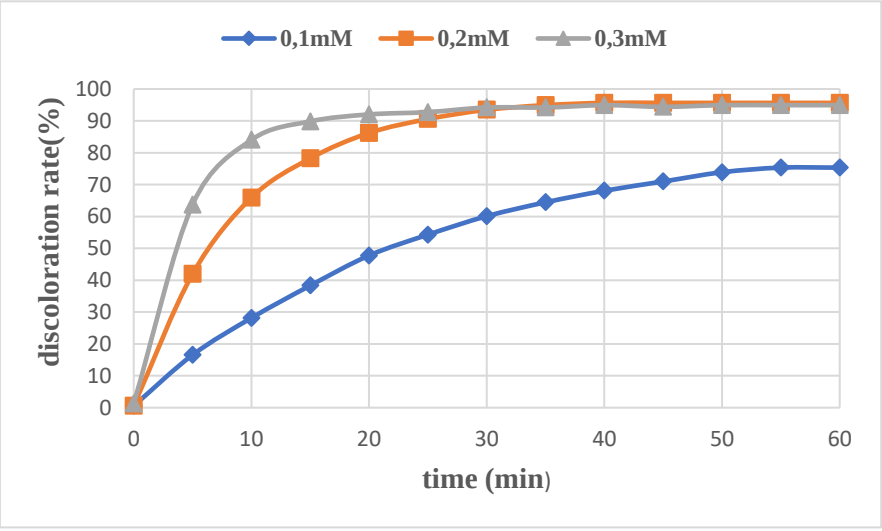


Figure 32 : Effet de la concentration initiale en Fe^{2+} sur le taux de décoloration. Conditions de réaction : [MO]= 20mg/L, [Na_2SO_4] = 50mM, [Ic]= 100mA, [H_2O_2] = 8.8 mM et pH=3, T=30±0.1°C

2. Effet du pH de la solution

L'efficacité d'oxydation du processus Electro Fenton et la production in-situ d'ions hydroxyle (OH.) dans le milieu réactionnel sont toutes deux influencées par le pH des eaux usées (Hodaifa et al., 2013). Les tests ont été réalisés à trois valeurs de pH initial différentes (3, 5, 7) afin d'évaluer l'impact du pH sur le taux de décoloration (figure 33). Le processus EF a atteint un taux de décoloration de 47.02 % à pH égale 5 et de 41.21 % à pH égale 7, car l'hydrolyse et la précipitation de Fe^{3+} deviennent plus fortes lorsque le pH a des valeurs élevées. Par conséquent, la capacité de Fe^{3+} diminue (Ifelebuegu and Ezenwa, 2011). Lorsque le pH est presque égal à 3, l'efficacité du processus EF permet d'atteindre un taux de décoloration très élevé, atteignant près de 94 %. L'augmentation du taux de décoloration peut s'expliquer par l'augmentation de l'activité de $Fe(OH)^{+}$ dans la solution aqueuse (Wang, 2008). Ce résultat est cohérent avec les conclusions d'autres chercheurs qui ont rapporté que le processus Fenton atteint une efficacité optimale à un pH d'environ 3 (Kuleyin et al., 2021; Rivas et al., 2001).

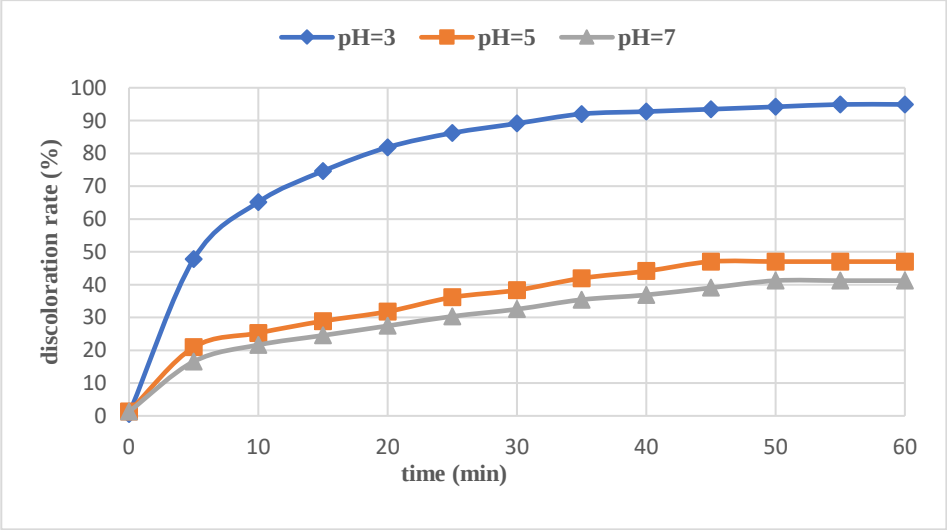


Figure 33 : Effet du pH initial sur le taux de décoloration. Condition de réaction : [MO]=20mg/L [Na_2SO_4] = 50mM, [I_C]=100mA, [Fe^{2+}] =0.2mM, [H_2O_2] = 8.8mM, T=30±0.1°C

3. Effet du courant appliqué

L'intensité de courant est un paramètre critique en électrochimie car elle influence l'efficacité d'oxydation (Pajootan et al., 2014). L'impact de l'intensité de courant sur l'efficacité de traitement du système électrochimique a été étudié en utilisant différentes intensités de courant allant de 60 à 100 mA. Le taux de décoloration augmente proportionnellement à l'intensité du courant appliqué (Ruiz et al., 2011). Dans tous les cas, le taux de décoloration était beaucoup plus rapide au cours des premières 20 minutes d'électrolyse, comme indiqué dans la Figure 34.

Le taux de décoloration a atteint plus de 94 % avec une intensité de 80 mA et 100 mA et un temps d'électrolyse inférieur à 50 minutes. Il est possible que l'augmentation du courant I_C entraîne une augmentation rapide de la formation de radicaux hydroxyle HO. dans le milieu réactionnel (Barhoumi et al., 2016; Kubo and Kawase, 2018). Cependant, avec une intensité de 60 mA et un temps d'électrolyse de 60 minutes, le processus permet d'atteindre un taux de décoloration de 85 %, ce qui indique que l'intensité de courant appliquée améliore les performances du processus d'oxydation Electro Fenton.

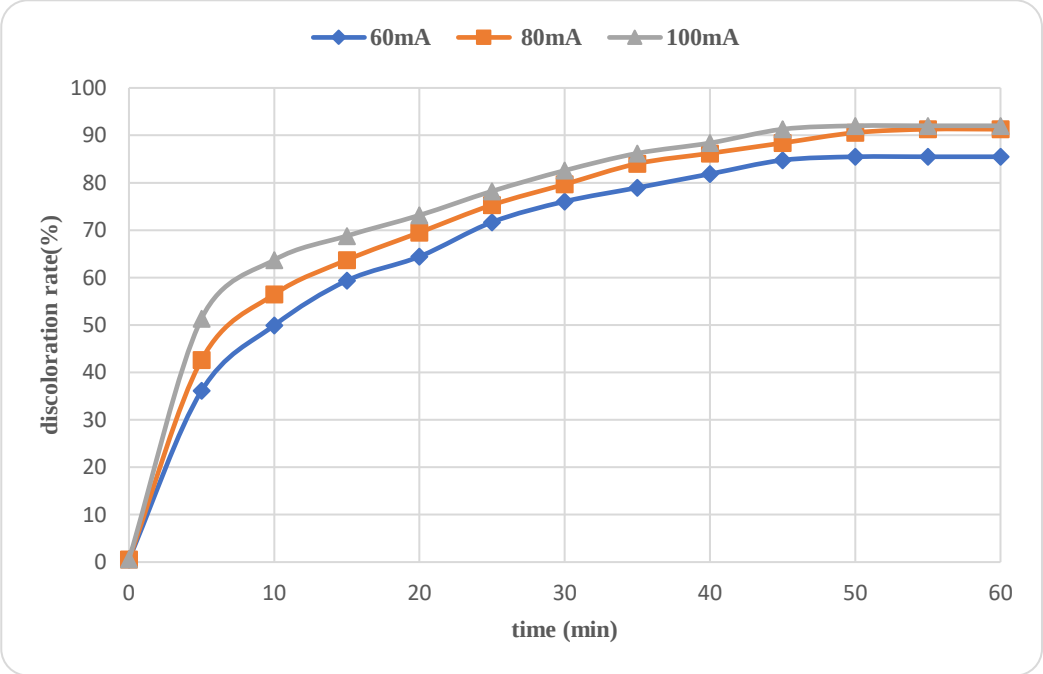


Figure 34: Effet de l'intensité du courant sur le taux de décoloration. Condition de réaction : [MO]=20mg/L, [Na_2SO_4] = 50mM, PH=3, [Fe^{2+}] =0.2mM ; [H_2O_2] = 8.8mM, T=30±0.1°C

4. Effet des concentrations initiales du colorant

Les concentrations initiales de colorant sont l'un des composants les plus importants de la réaction de dégradation du point de vue de l'application (Samet et al., 2010). La Figure 35 montre l'efficacité de décoloration en fonction du temps d'électrolyse, le colorant a été préparé à différentes concentrations allant de 20 mg/L à 60 mg/L. Ce résultat montre que pendant les 30 premières minutes d'électrolyse, l'efficacité de décoloration diminue de 80.4 % à 75.3 % lorsque la concentration de polluant augmente de 20 mg/L à 60 mg/L. De plus, l'augmentation de la concentration de polluants organiques entraîne toujours une diminution du taux de décoloration et prolonge la durée de vie du processus d'oxydation électrochimique. Cela peut s'expliquer par la réduction de H_2O_2 et Fe^{2+} par la réaction 1, ou par l'oxydation plus lente d'une plus grande quantité de matière organique avec la même quantité de radicaux hydroxyle (Ren et al., 2016). Par conséquent, il était insuffisant pour dégrader les polluants organiques à haute

concentration. Ces résultats sont confirmés par les conclusions d'autres chercheurs (Hamza et al., 2009; Moreira et al., 2016).

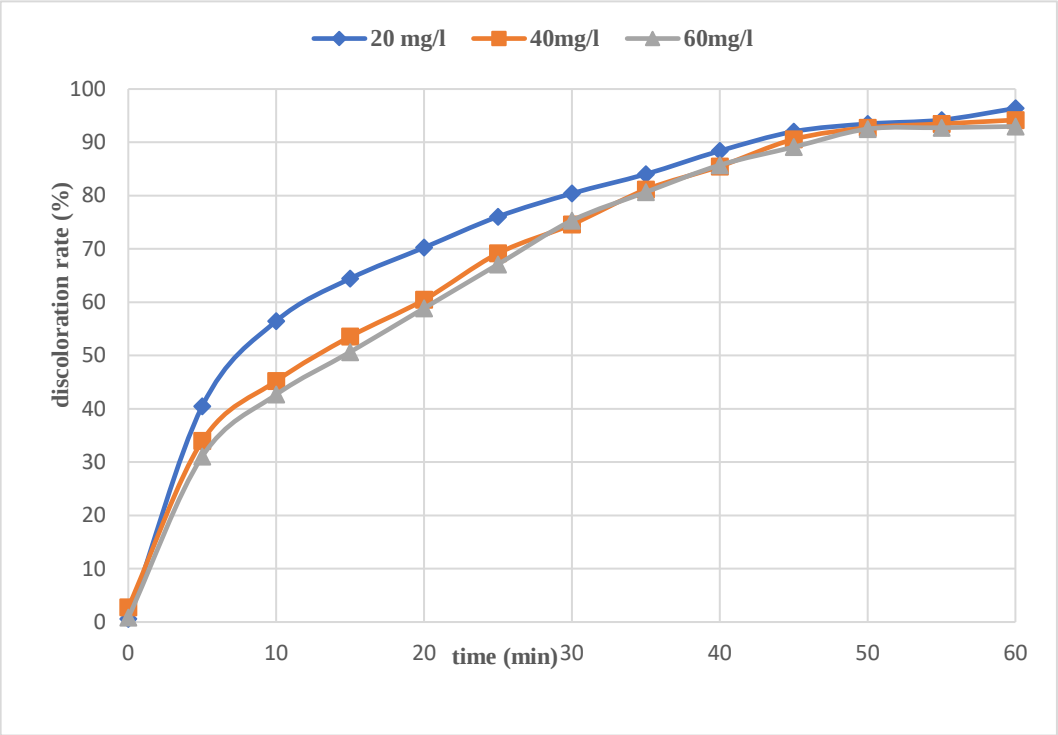


Figure 35: Effet des concentrations initiales du colorant sur le taux de décoloration. Conditions de réaction : [Na_2SO_4] = 50mM, I_C=100mA, pH=3, [Fe^{2+}] =0.2mM, [H_2O_2] = 8.8mM, T=30 ± 0.1°C

5. Effet de la température

L'effet de la température sur la dégradation du colorant a été étudié à 20, 30 et 50°C et les résultats obtenus sont présentés dans la figure 36. L'efficacité de décoloration au cours des 20 premières minutes augmente de 72.42% à 86.21% lorsque la température passe de 20°C à 50°C, respectivement. Ces résultats montrent que l'augmentation de la température peut favoriser la création de radicaux hydroxyle qui oxydent les molécules du colorant (Sun et al., 2007b). En effet, la température de la solution a un impact sur la vitesse de transfert d'électrons et donc sur la vitesse de régénération de Fe^{2+}. Néanmoins, une température de travail de 30 °C semble être un choix raisonnable (Wang et al., 2008), car lorsque nous augmentons la température de 20°C à 30°C et après 50 minutes d'électrolyse, nous constatons une augmentation du taux de décoloration d'environ 2%. En revanche, nous observons une diminution d'environ 8% lorsque la température passe de 30°C à 50°C. L'effet négatif de la température sur le taux de décoloration peut s'expliquer par la plus faible concentration d'oxygène dissous et l'auto décomposition du peroxyde d'hydrogène à haute température (Wang et al., 2010).

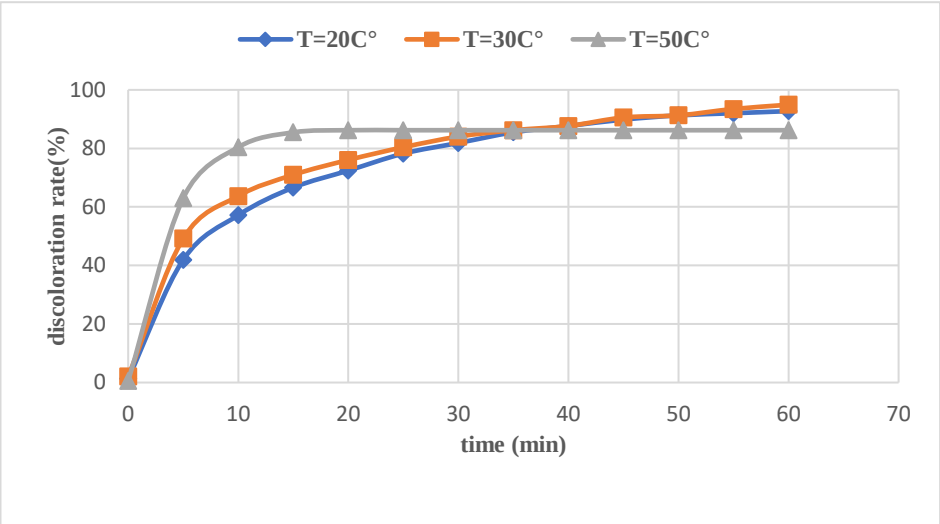


Figure 36 : Effet de la température de la solution sur le taux de décoloration. Conditions de réaction : [MO]=20mg/L, [Na_2SO_4] =50mM, I_C=100mA, pH=3, [Fe^{2+}] =0.2Mm, [H_2O_2] =8.8mM

6. Évolution des spectres UV-visible de la solution du méthyl orange

La figure 37 montre l'évolution des spectres UV-visible de la solution du méthyl orange à 60mg/L en fonction du temps d'électrolyse. On voit apparaître avant le traitement une large bande d'absorption vers 400-500 nm qui caractérise le groupe azoïque (Zyoud et al., 2015). Cette bande d'absorption diminue régulièrement et dans le même rapport tout au long de l'électrolyse, jusqu'à ce qu'elle disparaisse après 60 minutes. Cette disparition peut s'expliquer par la production d'amines aromatiques à partir de la réduction des groupes azoïques, qui sont très réactifs en présence d'oxygène (Van Der Zee and Villaverde, 2005), ainsi que par le clivage des cycles aromatiques pour produire du gaz N_2 (Zyoud et al., 2015), ces deux phénomènes entraînant une diminution de la concentration en MO, ce qui indique que la dégradation est efficace.

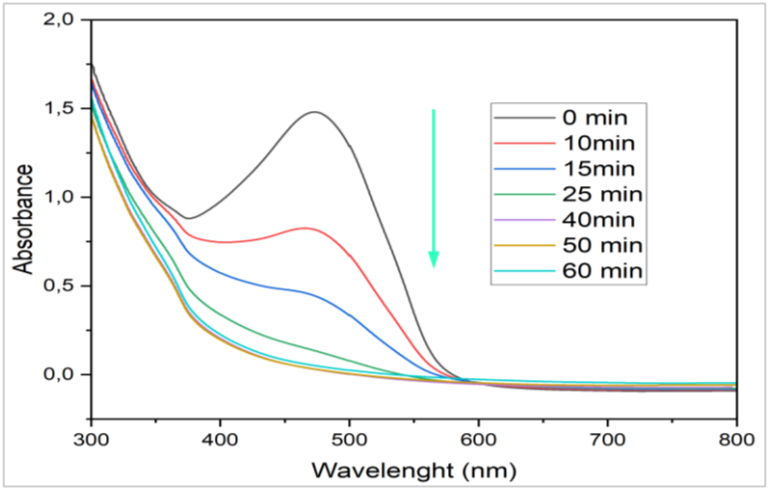


Figure 37 : Spectres d'absorption UV-visible démontrant la progression de la dégradation du MO au cours du temps. Condition de réaction : [Fe^{2+}] = 0.2mM, [Na_2SO_4] = 50mM, [H_2O_2] = 8.8mM, I_C = 100mA, T=30±0.1 °C, pH=3

7. Optimisation du plan BBD et modélisation statistique

Le plan d'expérience BBD a été utilisé dans cette étude pour décrire la relation entre le taux de décoloration et les variations des facteurs répertoriés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Matrice expérimentale du plan BDD

	Facteur 1	**Facteur 2**	**Facteur 3**	**Réponse**	
Run	**A : [Fe^{2+}]**	**B : I_c**	**C : [MO]**	**Taux d'élimination de la décoloration (%)**	
	mM	mA	mg/L	Expérimental	Prédite
1	0.2	60	60	93.00	95.06
2	0.2	100	20	85.27	85.90
3	0.2	80	40	91.94	90.48
4	0.1	100	40	85.50	87.88
5	0.3	80	60	94.20	96.32
6	0.1	60	40	88.72	89.23
7	0.2	60	20	87.11	87.25
8	0.3	60	40	94.22	93.08
9	0.1	80	60	94.19	92.46
10	0.2	80	40	91.98	90.48
11	0.2	80	40	91.94	90.48
12	0.3	100	40	93.83	91.74
13	0.2	100	60	93.07	93.72
14	0.2	80	40	91.94	90.48
15	0.1	80	20	84.62	84.65
16	0.3	80	20	86.20	88.50

L'analyse de la variance (ANOVA) et le test de significativité de l'absence d'ajustement ont été utilisés pour vérifier si le modèle décrivait correctement les résultats de la conception expérimentale (Mäkelä, 2017b). Toutefois, la qualité prédictive des modèles a été vérifiée à l'aide des coefficients de régression linéaire multiple (R^2), du coefficient prédit ($R^2_{prédit}$) et du coefficient ajusté ($R^2_{ajusté}$). De plus, la distribution et la normalité des résidus ont été évaluées à l'aide d'un graphique des valeurs résiduelles normales et anticipées par rapport aux valeurs normales. Après cette étape, nous avons constaté que la réponse étudiée s'adaptait mieux au modèle linéaire qu'au modèle quadratique. L'analyse de variance ANOVA dans le Tableau 19 montre que la régression du taux de décoloration est très significative avec une valeur F de 16.31 et une valeur P de 0.0002 (Amiri et al., 2011). D'autre part, l'absence d'ajustement (valeur F de 13726.38) implique qu'il y a une probabilité très faible de 0.01 % qu'une telle valeur d'ajustement puisse être due au bruit. De plus, le coefficient R^2 du modèle prédictif est de 0.80, ce qui confirme la corrélation et la bonne adéquation entre les données expérimentales et calculées. Cela est également confirmé par la différence entre le $R^2_{ajusté}$ (0.75) et le $R^2_{prédictif}$ (0.62), qui est raisonnable étant donné qu'elle est inférieure à 0.2.

L'examen ANOVA des mots codés révèle que [Fe^{2+}] et [MO] ont un impact significatif sur le taux de décoloration puisque leurs valeurs P sont inférieures à 0.05 (Jha and Sit, 2021), alors que les valeurs P des autres éléments sont supérieures à 0.1, ce qui indique que ces termes sont statistiquement peu importants (Sharifpour et al., 2018). Dès lors, seuls les effets des termes importants ont été pris en compte dans l'équation suivante lors du codage des composants pour prévoir les valeurs du taux d'évanouissement. L'équation représente le modèle exprimé en fonction de facteurs réels :

$$\textbf{Taux d'élimination décoloration (\%)} = 81.5 + 19.28 \times X_1 - 0.034 \times X_2 + 0.195 \times X_3$$

En effet, le terme X_2 a un effet négatif sur le taux de décoloration avec un coefficient négatif de -0.034. Dans le même contexte, le graphique normal des résidus représenté dans la Figure (7a) indique que la distribution des points des résidus suit correctement la ligne droite, ce qui justifie que la distribution est homogène. De plus, l'importance des valeurs expérimentales a été vérifiée en traçant le graphique prévu par rapport au graphique réel, et nous pouvons conclure que la méthode de Box-Behnken est adaptée à notre réponse. La Figure 38 montre que l'ensemble des valeurs est réparti proche les unes des autres autour de la ligne diagonale, ce qui confirme l'exactitude et la validité du modèle prévu. Les tracés de surface de réponse 3D obtenus à partir de l'équation 2 pour le taux de décoloration sont présentés dans la Figure 39. Les figures 39a, 39b démontrent que le taux de décoloration augmente à mesure que la concentration initiale du polluant passe de 36.41 mg/L à 76.41 mg/L, ainsi que lorsque la concentration du catalyseur passe de 0.087 mM à 0.38 mM. Les figures 39c, 39d mettent en évidence que l'augmentation de l'intensité du courant (I_c) appliqué dans le processus d'Electro Fenton entraîne une diminution du taux de décoloration. En revanche, une augmentation de la concentration du catalyseur [Fe^{2+}] favorise le procédé d'Electro Fenton.

Tableau 19: Analyse ANOVA et statistiques d'ajustement pour le modèle quadratique

Source	**Somme des carrés**	**df**	**Moyenne des carrés**	**F-value**	**p-value**	
Modèle	155.57	3	51.86	16.31	0.0002	**Significatif**
A-[Fe^{2+}]	29.74	1	29.74	9.35	0.0099	
B-Ic	3.61	1	3.61	1.14	0.3075	
C-[MO]	122.22	1	122.22	38.44	< 0.0001	
Résiduel	38.16	12	3.18			
Manque	38.16	9	4.24	13726.38	< 0.0001	**Significatif**
R^2						0.8030
$R^2_{\textbf{Ajusté}}$						0.7538
$R^2_{\textbf{Prédite}}$						0.6269
Adeq Précision						13.0925

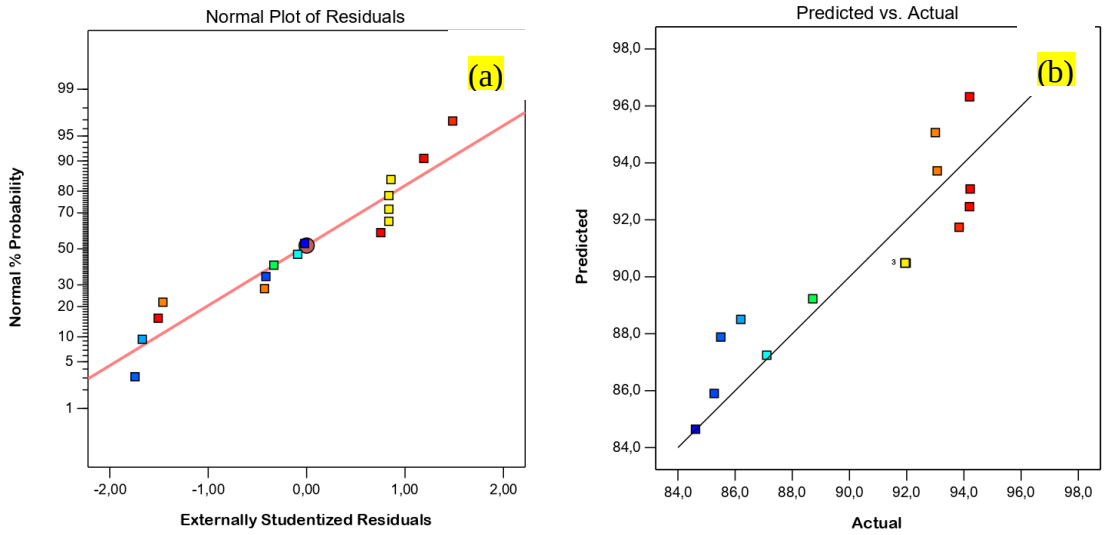


Figure 38: (a) Graphique de probabilité normale. (b) Tracé prédit par rapport au tracé réel

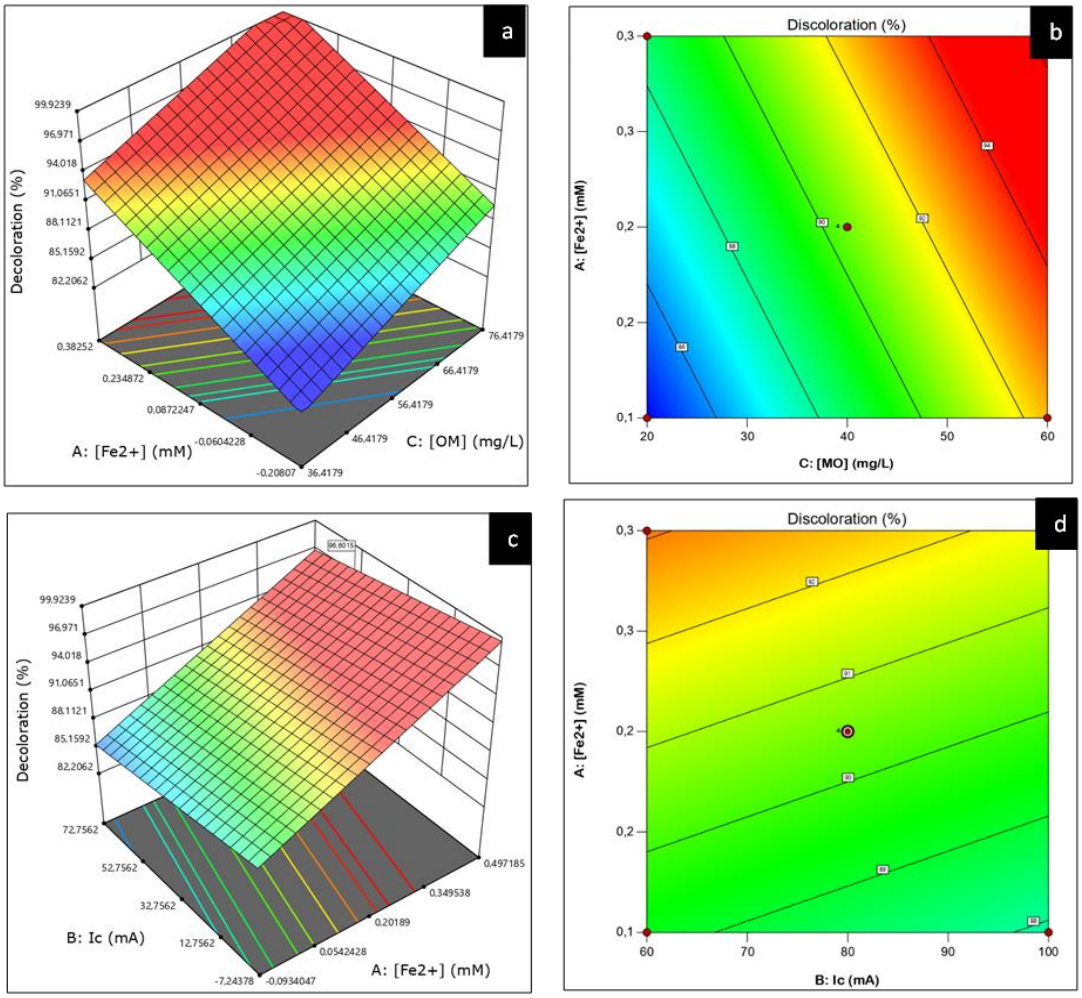


Figure 39 : (a, b) Tracé en 3D et en 2D montrant la variation de la concentration de [Fe^{2+}] en fonction de [MO]. (C, d) Tracé en 3D et en 2D illustrant l'effet de l'intensité du courant (Ic) en fonction de [Fe^{2+}] sur le taux de décoloration

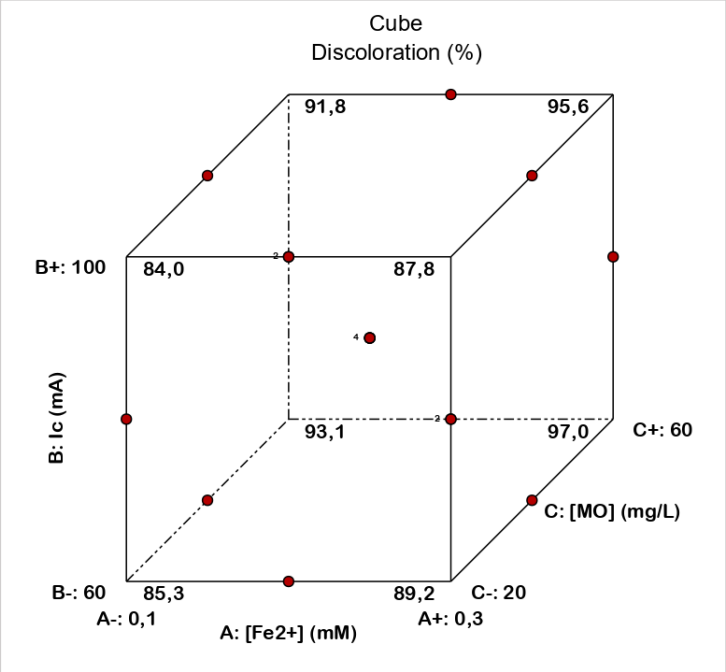


Figure 40: Tracé cubique représente le modèle quadratique en fonction des variations des variables pour la réponse du taux de décoloration

Le diagramme cubique de la Figure 40 illustre les trois facteurs qui interagissent aux trois niveaux et résume l'effet des conditions de fonctionnement sur le taux de décoloration des polluants organiques par le procédé d'Electro Fenton. L'analyse des résultats montre que le taux de décoloration augmente de 93 % à 97 % lorsque la concentration de [Fe^{2+}] et la concentration de polluant organique [MO] sont augmentées. Cette tendance s'explique par une augmentation du nombre de molécules organiques (MO) dans la solution, ce qui nécessite un plus grand nombre de radicaux hydroxyles pour leur dégradation (Arias et al., 2007). De plus, l'augmentation de la densité du courant appliqué (I_C) entraine une légère diminution du taux de décoloration (R%). Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que sous un courant plus élevé, le H_2O_2 généré en excès pourrait piéger les radicaux $OH^{\cdot}$(Tian et al., 2021), et les réactions secondaires seraient renforcées, entrant en compétition avec la dégradation oxydative du MO (Sopaj et al., 2016).

8. Optimisation numérique à l'aide de la fonction de désirabilité

L'un des objectifs de cette recherche est d'atteindre le taux de décoloration le plus élevé possible en utilisant les paramètres indiqués dans le tableau 20. La valeur maximale de la fonction D, obtenue parmi les alternatives identifiées grâce à la fonction de désirabilité, est sélectionnée comme l'option idéale correspondant aux proportions indiquées dans le tableau 20.

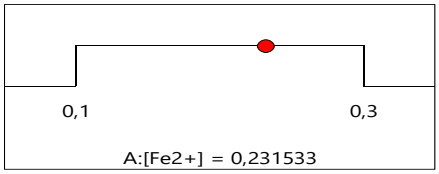
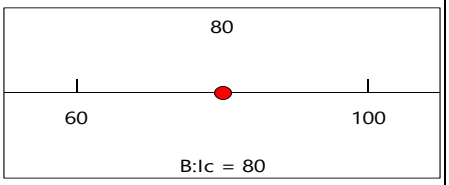
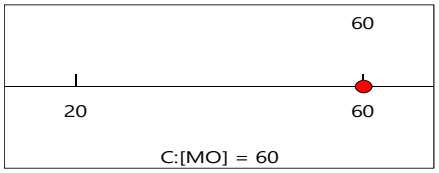
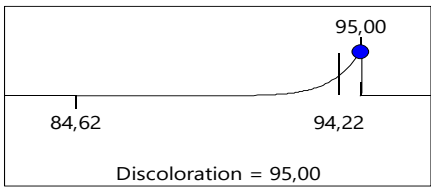
Tableau 20: Expériences de vérification dans des conditions optimales

Condition optimale : X_1=0.232 mM, X_2=80 mA, X_3=60 mg/L avec D=1			
	Prédite	**Expérimentale**	**Erreur***
Taux d'élimination décoloration (%)	95.0	94.9	0.1

* : pourcentage d'erreur entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle

L'option de prédiction ponctuelle du logiciel Design Expert a été utilisée pour l'optimisation des paramètres du procédé Electro Fenton, les paramètres optimisés obtenus à partir du logiciel statistique sont énumérés dans le tableau ci-dessus (X_1=0.232mM, X_2=80 mA, X_3=60mg/L). Des expériences sélectionnées pour la décoloration d'une solution aqueuse ont été réalisées pour déterminer la validité du modèle MSR basé sur la conception Box-Behnken dans des conditions d'optimisation, et il a été découvert que le pourcentage expérimental (94.9 %) et le pourcentage prédit de décoloration (95.0%) avaient une erreur de 0.1 %. Par conséquent, il a été confirmé que l'équation 2 était capable de calculer le taux précis de décoloration de la solution aqueuse.

Tableau 21: Contraintes d'optimisation pour les facteurs et les réponses

Nom	Objectif	Importance	Graphique
$[Fe^{2+}]$	Minimiser	3	
I_c	Minimiser	3	
[MO]	Maximiser 60 mg/L	3	
Taux de décoloration (R %)	Maximiser	5	

9. Comparaison entre le procédé Electro Fenton et la littérature

En raison de l'efficacité des technologies POA dans la dégradation d'une large gamme de polluants récalcitrants, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur l'élimination des

pesticides et des colorants en utilisant ces technologies. Afin de comparer plus en détail nos résultats avec ceux rapportés dans la littérature à ce jour, nous présentons ici un résumé des performances des POA utilisés pour la dégradation des polluants organiques dans des solutions aqueuses, ainsi que les meilleurs résultats obtenus par ces études en termes de taux de décoloration et de minéralisation (R%). Le Tableau 22 récapitule l'efficacité des technologies POA mises en œuvre pour l'élimination des colorants, telle que rapportée dans les études précédentes et dans la présente étude.

Tableau 22:Comparaison des études portant sur le traitement des polluants organiques par différents POAs

Polluant	**Système (Anode, Cathode)**	**Condition expérimentale**	**Résultat**	**Référence**
Acide Benzoïque	Pt, feutre de carbone	[Herbicide]= 180mg/l, $[Fe^{2+}]$ =0.10mM, pH=3, T=30°C, I_C=200mA, t=480min	R_1 (%) =82 R_2(%) =31	(Carboneras Contreras et al., 2019)
Triazine Atrazine	BBD ou Pt, feutre de carbone	[Herbicide]=0,10mM, $[Na_2SO_4]$=0.050M, $[Fe^{2+}]$=0.10mM,pH=3 T=30°C, I_C=250mA, t=60min	R_1 (%) =100	(Oturan et al., 2012)
Méthyl orange	Cathode :(carbone graphite), Anode : (acier inoxydable)	[MO]= 60mg/l, $[Fe^{2+}]$ =0.232mM, $[Na_2SO_4]$=50mM, $[H_2O_2]$=8.8mM, I_C=80mA, T=30±0.1C° pH=3	R_1(%) =94.9	**Cette étude**
Métolachlore	Cellule cylindrique : (BDD, diffusion d'air)	[Herbicide]=0,55 mM, $[Na_2SO_4]$ =0.050 M, $[Fe^{2+}]$ =0.50 mM, pH =3, I_C= 150 mA, t=360 min	R_1 (%) =100 R_2(%) =69	(Thiam and Salazar, 2019)
Jaune d'acide 36	Deux électrodes monopolaires en batch	[Colorant]=50mg/dm^3, [NaCl]=8 g/dm^3, pH= 7-9, I_C=12.8 j^c /mA cm^{-2}	R_1(%) =85	(Seyyedi, 2014)
Méthyle parabène	Anode : Pt ; Cathode : DSA®	C_0=10 mg. L^{-1}, $[Na_2SO_4]$= 0.05 mol.L^{-1}; $[Fe^{2+}]$=4 mg L^{-1}; j= 25 mA.cm^{-2}; pH= 3;T= 30°C	R_2(%) =26.9	(Gamarra-Güere et al., 2022)
Organochlorés Pentachlorophénol	Anode : Pt Cathode : Pt	[Herbicide]= 14 mg /L, [KCl]=0.50 M, pH=3.9, t=20min	R_1(%) =100	(Wu, 2010)

R_1(%) : Taux de dégradation ; R_2(%) : Taux de d'élimination de COT
R_3(%) : Taux de d'élimination de DCO ; C : Densité de courant appliquée
DSA : Anode dimensionnellement stable

Conclusions

L'oxydation électrochimique basée sur l'initiation des réactions EF à l'aide de deux électrodes, graphite de carbone et acier inoxydable, a été utilisée avec succès pour traiter des solutions aqueuses contenant du colorant de méthyl orange (MO) à une concentration de 60 mg/L pendant une durée d'électrolyse de 60 minutes. L'expérience a été réalisée dans un réacteur en verre de 250 mL dans des conditions acides pour suivre l'effet de différents paramètres opérationnels (dose d'électrolyse, pH de la solution, courant appliqué, concentration de colorant, température) sur les performances du processus Electro Fenton. À cet effet, l'optimisation de ces paramètres a été réalisée par le plan d'expérience BBD qui permet de décrire une matrice de trois variables sur un ensemble de 16 expériences. Ces résultats ont été confirmés par un plan d'expérience BBD qui est appliqué pour déterminer les conditions expérimentales optimales en termes de taux de décoloration. Sous les conditions optimales des trois paramètres (Fe^{2+}= 0.232 mM, I_C = 80 mA, MO = 60 mg/L), un taux de décoloration maximal de 94.9 % est obtenu.

Chapitre IV : Synthèse d'un catalyseur efficace dopé au fer (5%Fe@BC) pour l'élimination du méthyl orange par le procédé Fenton hétérogène : application et optimisation

Introduction

Le procédé d'oxydation avancée de type fenton homogène est couramment employé pour traiter les eaux usées contenant des polluants organiques récalcitrants, tel que les pesticides, les colorants synthétiques organiques, et des produits pharmaceutiques (Brillas et al., 2009). Toutefois, ce procédé présente un inconvénient majeur : il nécessite une grande quantité de sels de Fer, ce qui entraine la production d'un volume important de boues de Fer nécessitant un traitement supplémentaire. De plus, l'application de ce procédé est limitée à une plage de pH étroite. Le méthyl orange (MO) est un colorant anionique acide qui fait partie du groupe des colorants azoïques (N=N). Il est largement utilisé dans les industries textiles, cosmétiques et de la peinture, mais il peut causer des effets tératogènes et cancérogènes sur la santé publique en raison de sa toxicité et de sa stabilité (Mittal et al., 2007). Le Méthyl orange a été choisi comme contaminant cible pour examiner l'activité catalytique. Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été exploités pour dégrader les matières organiques réfractaires existantes dans les eaux usées en raison de leurs effets de traitement remarquables (Li et al., 2018a). Les procédés d'oxydation avancée (POA) reposent sur la génération in situ de radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$), qui ont un potentiel redox élevé (2.7ev) et une non-sélectivité, ce qui leur permet d'oxyder la plupart des polluants organiques réfractaires. Récemment, plusieurs POA tels que (O_3) (Faculty, 1997), les ultraviolets (Zuorro et al., 2014), les ultrasons et les procédés Fenton (Hao et al., 2009), ainsi que l'Electro Fenton (Li et al., 2019) ont été appliqués pour dégrader les contaminants organiques des eaux usées. Cependant, ces approches présentent divers inconvénients, tels que des couts et une consommation d'énergie élevé, la nécessité d'ajuster le pH (Fenton homogène et électro fenton) et la production des boues. Ces derniers temps, le procédé de type Fenton hétérogène a émergé comme une prometteuse pour surmonter les limitations des procédés d'oxydation avancée (POA) classique (Li et al., 2018b). Actuellement, en raison des couts élevés de synthèse, de la question de l'accessibilité et des préoccupations environnementales, la transformation de la biomasse en catalyseurs de hydochar de grande valeur est de plus en plus étudiée et mise en œuvre dans le domaine de la catalyse environnementale (Li et al., 2019). La sciure de bois est un sous-produit lignocellulosique de l'industrie du meuble et du bois, disponible à moindre coût et l'une des sources de carbone les plus riches (Kayalvizhi et al., 2022). La carbonisation de la sciure de bois peut contribuer à éliminer des micropolluants organiques via le processus d'adsorption (Douara et al., 2016). Même si la production des charbons actifs par pyrolyse est courante pour l'élimination des polluants organiques, elle exige un environnement inerte à base d'azote ainsi qu'une température élevée, ce qui consomme beaucoup d'énergie et requiert également des

équipements sophistiqués.la carbonisation hydrothermale représente une alternative plus écologique à la pyrolyse pour le processus de carbonisation. Contrairement à la pyrolyse, elle ne requiert pas d'environnement inerte et peut être réalisé à des Température plus basses (entre 180 C° et 350 C°). Le matériau produit par carbonisation hydrothermale est appelé hydrochar. les hydrochars exploités dans les traitements des eaux grâce à leur structure poreuse, leur groupes fonctionnels d'oxygéné et leur surfaces aromatiques (Abdel-fattah et al., 2015).Les objectifs de cette étude étaient les suivants :i) synthétiser hydrochar dopé au fer comme catalyseur de type fenton . ii) évaluer les effets des paramètres de procédés fenton hétérogène, y compris la dose du catalyseur de fenton hétérogène, la concentration de H_2O_2, pH de la solution, la concentration de polluants organiques MO, la température de la solution. iii) caractériser les propriétés physico chimiques des catalyseurs synthétisé. iiii) optimiser le taux de décoloration à l'aide d'un plan de surface de réponse appelé Box-Behnken (BBD).

Matériels et méthodes

1. Matériaux

Des échantillons de sciure de bois ont été prélevés auprès d'une usine locale de transformation du bois dans la province Zouagha-Bensouda-Fes, au Maroc. Les produits chimiques, y compris le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2, 30% en poids), sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4$, $7H_2O$), Acide citrique ($C_6H_8O_7$), Acide Benzoïque ($C_7H_6O_2$), hydroxyde de sodium ($NaOH \geq 99.9$ %), l'acide sulfurique (H_2SO_4, réactifs analytique $\geq 85\%$), méthyl orange ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) étaient de qualité réactif ACS achetés à (Sigma- Aldrich, Saint-Louis, Missouri, Etats-Unis). L'eau ultrapure (résistivité de 18.2 ohms.cm) préparée par un système de purification d'eau Millipore Milli-Q a été utilisée dans les expériences.

2. Préparation du catalyseur par carbonisation hydrothermale (HTC)

La carbonisation hydrothermale de sciure de bois a été réalisée dans un autoclave doublé de polypropylène (PPL) d'un volume de 100 mL comme montre la Figure 41. Dans chaque expérience, 5 g de poudre de sciure de bois ont été mélangés avec 50 mL d'eau distillée pour obtenir un rapport biomasse/eau de 1 :10 avec agitation pendant 10 min. Une masse précise 10 mg d'acide citrique en tant que catalyseur acide a été ajouté au mélange pendant l'agitation, puis chargé dans le réacteur et bien scellé (Susanti et al., 2019). L'autoclave a été transféré dans un four et chauffé à la température de 200 C° pendant 3h (Li et al., 2018). Toutes les expériences ont été réalisées à une vitesse de chauffage constante de 5°C/min. Après la réaction, l'autoclave a été refroidi naturellement et l'hydrochar a été récupéré comme résidu solide par filtration

sous vide, lavé par l'eau distillée jusqu'à un pH neutre, puis séché dans un four à 105°C pendant une nuit et stocké (Fuertes et al., 2010). L'hydrochar est nommé P@BC. L'hydrochar dopé au Fer a été préparée par la méthode carbonisation hydrothermal à basse Température en deux étapes. 1g de $FeSO_4,7H_2O$ ont été dissous dans 50 ml de l'eau distillée. Ensuite 4g d'hydrochar vierge (P@BC) ont été ajoutés dans la solution et agité lentement pendant 60 minutes. Par la suite, la solution bien mélangée a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu en téflon et traitée hydro-thermiquement à 200°C pendant 3h (Sun et al., 2022). Ensuite, les précipités noirs obtenus ont été filtrés et lavés par l'eau distillée puis séché à 80°C pendant une nuit, stocké dans récipient pour l'utilisation. L'hydochar dopé au Fer est nommé 5%Fe@BC.

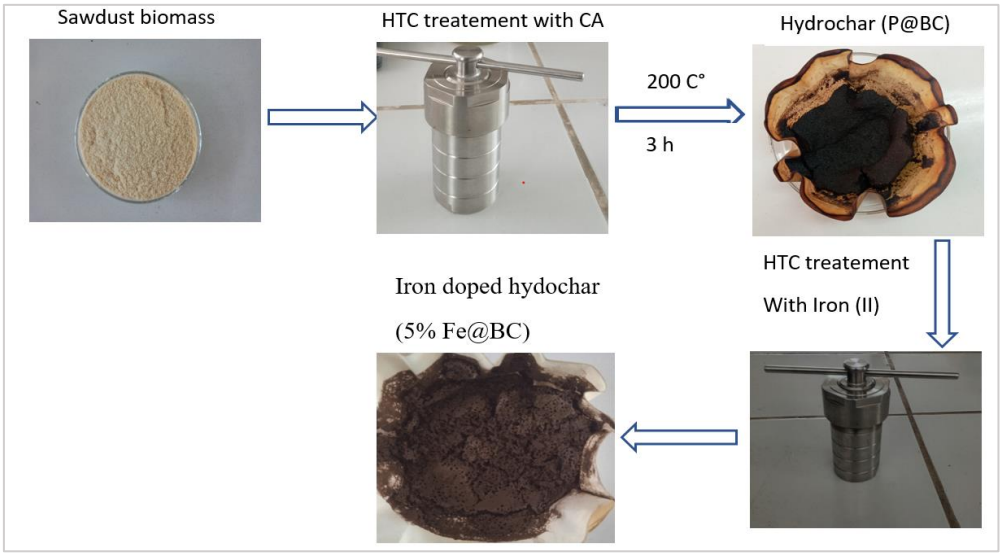


Figure 41: Schéma graphique de la préparation d'hydrochar dopé au Fer (5%Fe@BC)

3. Caractérisation

Le microscope électronique à balayage à émission de champ (Hitachi-S-4800) a été utilisé en conjonction avec la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (DEX) pour examiner les morphologies des échantillons. Pour quantifier la présence de fer dans la phase liquide après la carbonisation hydrothermale (CHT), une analyse élémentaire a été effectuée en utilisant la spectroscopie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES). Des modèles de diffraction des rayons X (DRX) ont été obtenus en utilisant un diffractomètre à poudre à rayons X (Expert-Pro) qui a fonctionné avec un rayonnement Cu Kα à une tension d'accélération de 40kv, une plage de 2θ de 0.02° et une vitesse de balayage de 6° par minute. Les groupes fonctionnels de surface des matériaux ont été évalués à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) - modèle Nicole 5700, États-

Unis. Les échantillons ont été analysés à une résolution de 4 cm^{-1} en utilisant des pastilles de KBr.

4. Procédure expérimentale

Des essais expérimentaux par lots ont été effectués dans un bécher en verre de 250mL placé sur un agitateur magnétique à plaque chauffante (Stuart, SB162) avec une agitation de 150 tr/min pendant 60 minutes (N. Zhang et al., 2019) (Figure 42). Pour toutes les expériences, un volume de travail de 100 mL de solution de MO à une concentration précise préparée par dilution de la solution mère a été utilisé. Une quantité prédéterminée de catalyseur dopé au Fer et de H_2O_2 ont été ajoutés à la solution de MO. L'efficacité de procédé de type Fenton ont été tester pour dégrader et décolorer le polluant organique en faisant varier différents paramètres tels que la dose de catalyseur dans la gamme de 0 à 1g/L. la concentration initiale de H_2O_2 entre 0 et 10mM, pH de la solution compris entre 3 et 10 et la concentration de polluant organique dans la gamme de 20 à 50 mg/L, et la Température de solution compris entre 15°C et 50°C. Dans tous les essais expérimentaux, lors de l'analyse de la valeur optimale d'un paramètre, tous les autres paramètres ont été maintenus identiques. Au cours des expériences, un échantillon de polluants a été prélevé à un moment donné, séparé par filtration et déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (2005,HJD501) à une absorbance maximale de 464 nm comme illustré dans la figure 30 (Chen et al., 2011). L'efficacité d'élimination de la couleur a été évaluée par l'équation suivante :

$$\textbf{Taux de décoloration (R \%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \times 100$$

Où R (%) est l'efficacité d'élimination de la MO, C_0 (mg/L) et C_t (mg/L) est la concentration initiale et finale de MO.

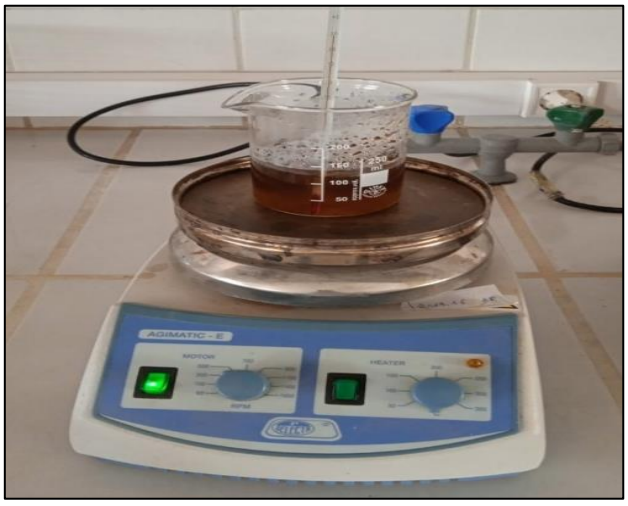


Figure 42:Montage utilisé pour la dégradation du Méthyl orange par le procédé Fenton hétérogène

5. Plan expérimental

Afin d'optimiser les conditions expérimentales de dégradation des polluants organiques par procédé de type Fenton, une approche statistique a été effectuée à l'aide du modèle de conception Box-Behnken (BBD). Ce logiciel expert en conception a permis de développer l'ensemble des expériences par lots. Trois facteurs de trois niveaux (i) la dose de polluants (X_1 :20 mg.L^{-1} ;45 mg.L^{-1} ;70 mg.L^{-1}), (ii) masse de catalyseur (X_2 : 0.1 g.L^{-1},0.55 g.L^{-1}, 1 g.L^{-1}), la Température (X_3 :25 °C,40 °C,55 °C) ont été utilisées pour déterminer les coefficients du modèle en terme quadratique (tableau 23). La réponse prévue (Y_i), représente les variables correspondant au taux de décoloration, calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\mathbf{Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n}(\beta_i X_i) + \sum_{i=1}^{n}(\beta_{ii} X_i^2) + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n}(\beta_{ij} X_i X_j) + \varepsilon}$$

Où β_0 est le coefficient d'interception ; β_i, β_{ii}, et β_{ij} (avec i=1,2, 3; j=1,2,3) sont les coefficients linéaires, les coefficients au carré et les coefficients d'interaction, respectivement. X_i et Y_j sont les variables indépendantes codées et ε est l'erreur aléatoire (Elleuch et al., 2020).

Tableau 23: Facteur et niveau indépendants utiliser pour la conception de Box -Behnken pour la dégradation du MO

Facteur	Nom	Unités	Minimum	Maximum	Niveau Bas	Niveau Haut
A	**[MO]**	mg.L^{-1}	20.00	70.00	-1 ↔ 20.00	+1 ↔ 70.00
B	**Masse de catalyseur**	g	0.100	1.00	-1 ↔ 0.10	+1 ↔ 1.00
C	**Température**	°C	25.00	55.00	-1 ↔ 25.00	+1 ↔ 55.00

Résultat et discussion

1. Caractérisation MEB

La Figure 43 présente la comparaison de la morphologie de surface entre la sciure brute (a), l'hydrochar vierge préparée par carbonisation hydrothermale (b) et le catalyseur dopé 5%Fe@BC (c). L'image MEB de la sciure brute dans la Figure 43a fournit des informations sur la structure et les caractéristiques morphologiques. On observe une surface asymétrique et hautement non poreuse. En revanche, la structure observée dans l'image MEB de l'hydrochar (P@BC) dans la Figure 43b indique une structure en couches et une surface poreuse hétérogène bien développée. Il est possible que la structure poreuse de l'hydrochar soit créée pendant la carbonisation hydrothermale (Abdel-fattah et al., 2015). L'image MEB du catalyseur (5%Fe@BC) dans la Figure 43c montre une morphologie fortement prononcée de couche

empilée et de feuille froissée, ce qui pourrait être attribué à la formation de structures riches en défauts causée par l'incorporation d'atomes de fer dans l'hydrochar vierge (Xu et al., 2020). Une analyse par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été réalisée pour examiner la composition chimique du catalyseur hétérogène synthétisé. Les résultats de cette analyse, présentés dans le Tableau 24 et la Figure 44, montrent une présence significative d'atomes de carbone (C), d'oxygène (O), ainsi que la présence d'atomes de fer (Fe) accompagnés de certaines impuretés telles que le soufre (S) en petites quantités. Il est probable que la présence de soufre (S) et de fer (Fe) soit attribuée à $FeSO_4$, $7H_2O$, un composé inorganique couramment rencontré dans la composition des catalyseurs synthétisés. Les résultats indiquent que le catalyseur incorpore efficacement des éléments de fer, démontrant ainsi un dopage réussi.

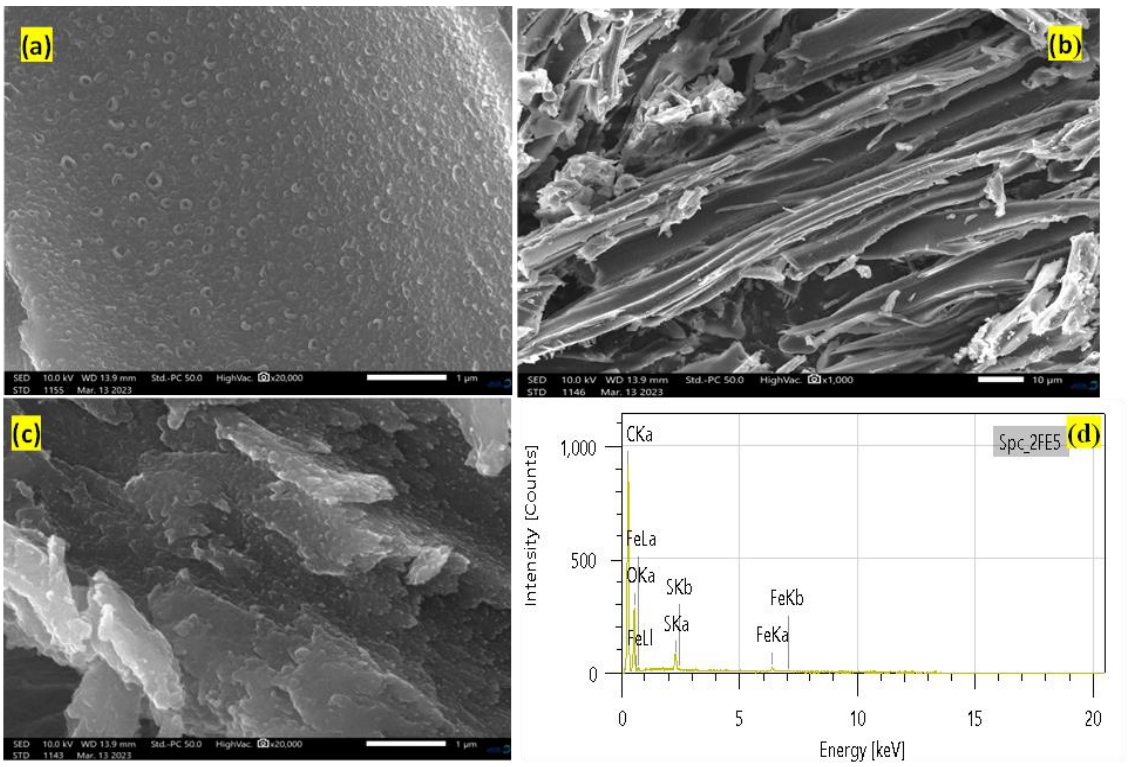


Figure 43: Sciure brute (a), hydrochar vierge (b), hydrochar dopé au fer (c), et (d) spectre EDS obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB)

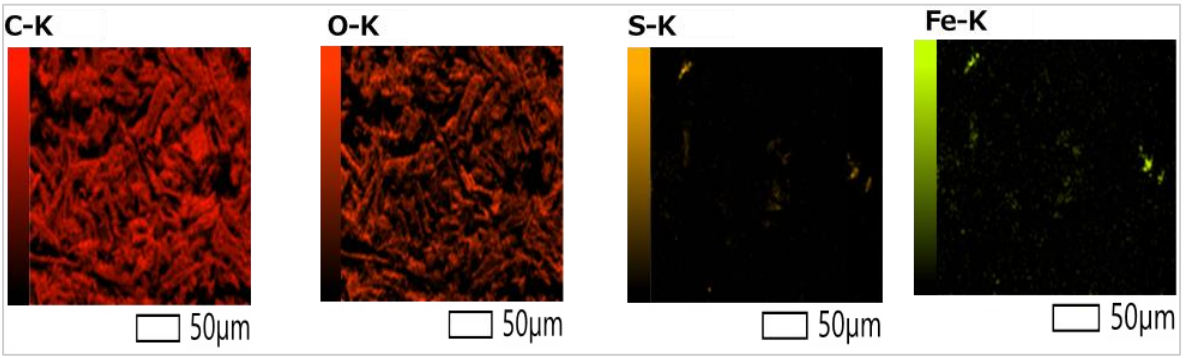


Figure 44: Cartographie de la distribution des éléments EDS du catalyseur 5%Fe@BC

Tableau 24: Composition chimique du catalyseur hétérogène 5%Fe@BC

Elément	Ligne	Masse (%)	Atome (%)
C	K	63.13±0.35	72.20±0.40
O	K	29.87±0.61	25.65±0.53
S	K	2.38±0.11	1.02±0.05
Fe	K	4.62±0.33	1.14±0.08
Total		100.00	100.00

2. Caractérisation FTIR

La Figure 45 présente les spectres FTIR de P@BC et de 5%Fe@BC. Les deux spectres présentent plusieurs pics caractéristiques communs. La présence de pics d'absorption dans la plage de 3200 à 3600 cm^{-1} suggère des vibrations associées à la liaison O-H. Les pics observés autour de 2940 cm^{-1} peuvent être attribués aux vibrations des liaisons C-H dans le groupe aliphatique de la cellulose. Ces vibrations représentent les modes d'étirement asymétrique et symétrique des liaisons C-H (Wang et al., 2017). La bande typique d'étirement C=C aromatique correspond au pic à 1360 cm^{-1}. La vibration de la liaison C-O donne un pic d'absorption à 1702 cm^{-1}, ce qui indique la présence d'acides carboxyliques et de cétones (Kumar et al., 2017). La présence d'étirement C-O peut être déduite de la bande d'absorption observée autour de 1835 cm^{-1} (Sikdar et al., 2021). Alors que le pic à 842 cm^{-1} représente l'étirement des liaisons COO-, le pic à 1384 cm^{-1} représente la liaison =C-H. Il est possible de relier le pic à 580 cm^{-1} dans le catalyseur 5%Fe@BC à la vibration d'étirement Fe-O. Cette découverte implique que le fer a été incorporé avec succès dans l'hydrochar (Tang et al., 2016).

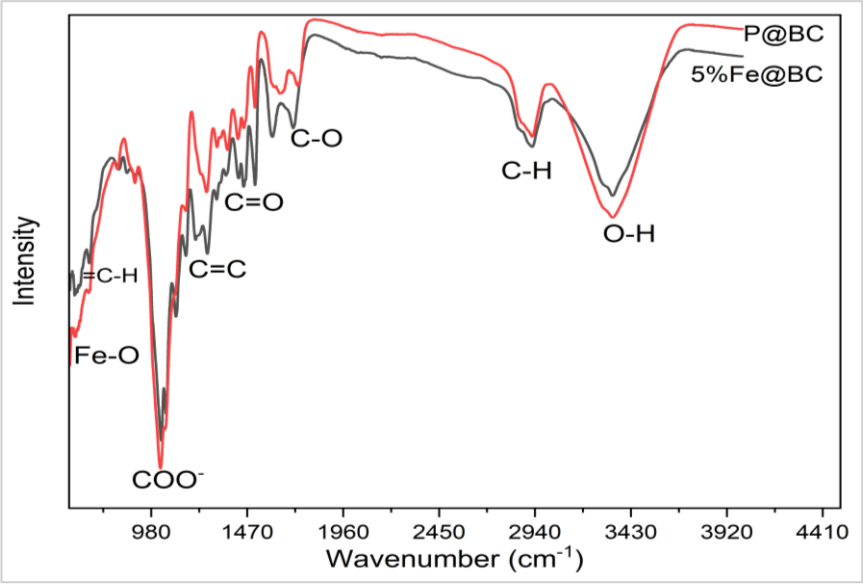


Figure 45: Spectre infrarouge de l'hydrochar vierge P@BC, de l'hydrochar dopé au fer 5%Fe@BC

3. Analyse DRX

Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) présenté dans la Figure 46 à la fois pour P@BC et 5%Fe@BC révèle un pic large autour de 22.6°, qui correspond au plan (002). Ce pic indique la présence de carbone amorphe sans caractéristiques cristallines, suggérant la formation de ce type de carbone pendant le processus de réduction (Li et al., 2023; P. Zhang et al., 2019). La présence de carbone graphitique peut être attribuée à l'amélioration de la carbonisation hydrothermale par les particules de fer Fe. Un pic distinctif apparaît à 35.2°, correspondant au plan caractéristique (311) de γ-Fe_3O_4 (JCPDS no. 03-065-0390). Ce pic indique la formation de γ-Fe_3O_4 résultant de la réduction de l'oxyde ferrique lors du processus de carbonisation hydrothermale (Greaves, 1983),(Xu et al., 2019). Un pic intense est observé à 44°, correspondant au plan (221) de Fe_2O_3 (JCPDS no. 25-1402) (Gai et al., 2017). L'analyse par diffraction des rayons X fournit des preuves de l'existence de carbone graphitique, de Fe_2O_3 et de γ-Fe_3O_4 suite à l'introduction du dopage au fer.

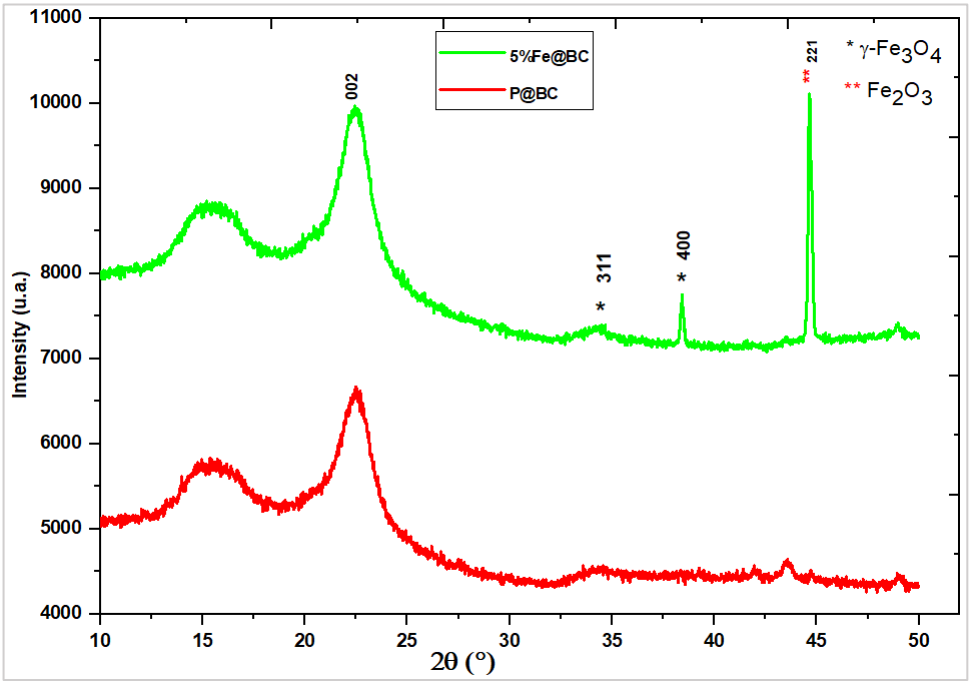


Figure 46: Diagramme DRX de l'hydrochar vierge (P@BC), de l'hydrochar dopé au fer (5%Fe@BC)

4. Effets des paramètres de fonctionnement

4.1. Effet du dosage du catalyseur sur la dégradation du MO

Les catalyseurs solide sont importants pour activer le peroxyde hydrogène (H_2O_2) afin de générer des radicaux très puissants dans le système fenton (Jung et al., 2019). Le dosage du catalyseur est l'une des variables essentielles dans le processus de fenton hétérogène, il est

nécessaire de déterminer le dosage applicable. Comme montre la figure 47, la dégradation de méthyl orange (MO) est considérablement améliorée avec l'augmentation de la dose de 5%Fe@BC de 0 à 1g.L^{-1}. Des recherches antérieures sont rapportées des résultats similaires d'amélioration de l'activités de H_2O_2 avec l'augmentation de la dose de catalyseur (Chu et al., 2020) (Xie et al., 2020). L'élimination du MO à 60 min passe de 20.89 % à 98.76% avec l'augmentation de la dose du catalyseur. Sans catalyseur, l'élimination du MO est considérablement limitée, ce qui indique une faible efficacité d'activité de H_2O_2. L'augmentation de la dose de catalyseur 5%Fe@BC de 0.2 à 0.5 g.L^{-1} entraine une augmentation remarquable de la dégradation du MO, ce qui implique un plus grand nombre de sites actifs de 5%Fe@BC pour activer H_2O_2 (Rubeena et al., 2018). L'augmentation de catalyseur 5%Fe@BC de 0.5 à 1g.L^{-1} améliore faiblement la dégradation de polluant organique, peut-être l'excès du catalyseur provoque un effet négatif sur la consommation des radicaux hydroxyles et réduit l'activité catalytique de H_2O_2.

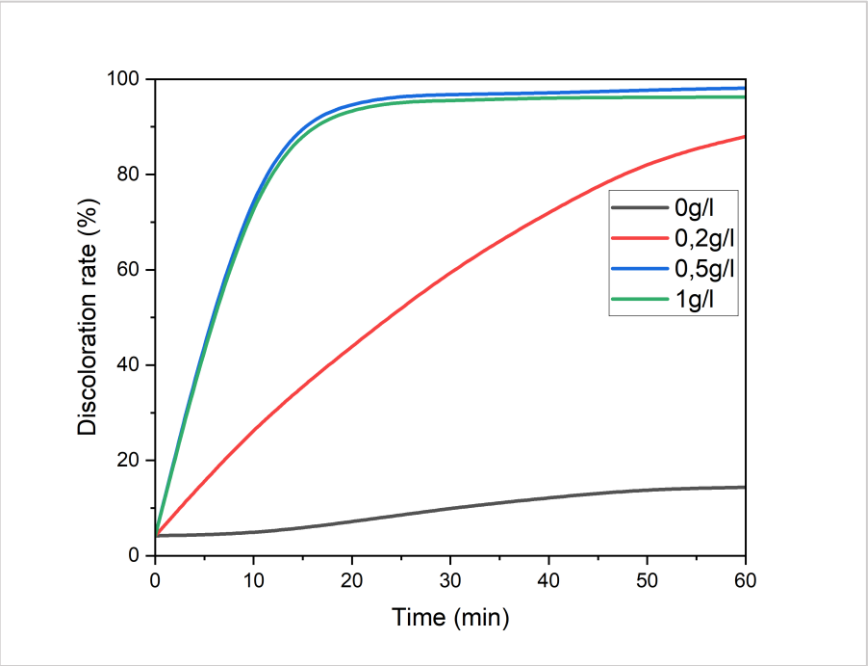


Figure 47 : Effet de la dose de catalyseur sur la dégradation de MO. Condition expérimentale : [MO]= 20mg.L^{-1}, [H_2O_2] =2 mM, pH=3, T=30 ±2C°

4.2. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation de MO

Dans le procédé oxydation avancée de type Fenton, les radicaux hydroxyles sont généralement existants dans la solution pour la dégradation des polluants organiques réfractaires (Wang et al., 2019). La production des radicaux hydroxyles est généralement liée la concentration de peroxyde d'hydrogéné. La figure 48 montre l'effet de H_2O_2 sur la dégradation du MO. En l'absence de H_2O_2, la dégradation est très faible ne dépasse qu'un 16.54 % en 60 minutes, ce

qui confirme le rôle mineur de l'adsorption. L'élimination du MO est notamment augment avec l'augmentation de H_2O_2 de 0 à 4mM. On peut dire que l'augmentation de H_2O_2 entraine une augmentation des radicaux hydroxyles nécessaire la dégradation des polluants organiques (Xin et al., 2021a). La dégradation de MO diminue quand la dose passe de 4mM à 10mM. Ceci peut être attribue à l'auto décomposition et à l'effet négatif d'un excès de H_2O_2 dans la solution. L'excès de peroxyde d'hydrogène entraine une récupération indésirable des radicaux hydroxyles (Deng et al., 2018).

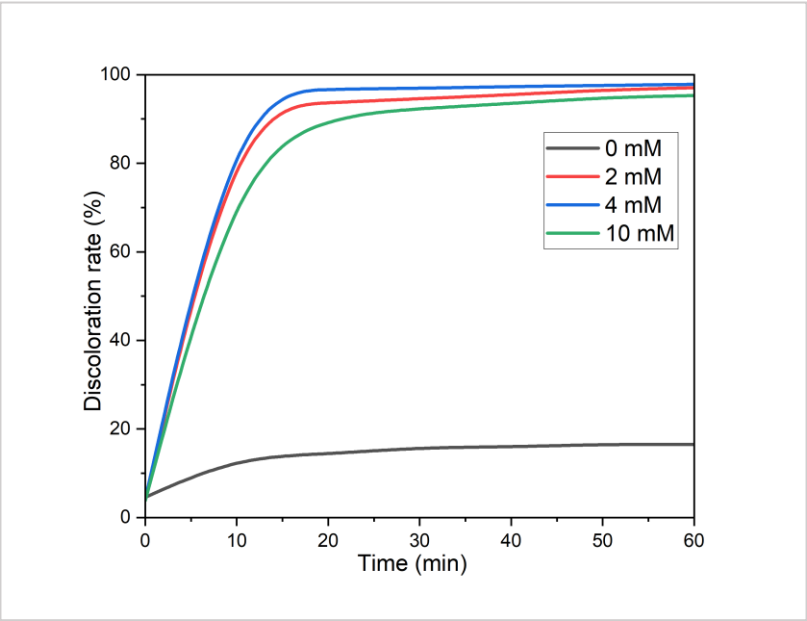


Figure 48: Effet de concentration de H_2O_2 sur la dégradation de MO. Condition expérimentale : [MO]= 20 mg. L^{-1}, la dose du catalyseur 0.5g.L^{-1}, pH=3, T=30±2C°

4.3. Effet du pH de la solution sur la dégradation de MO

Le pH est un facteur important dans le procédé hétérogène de fenton, et il affect également l'activité catalytique des catalyseurs et la dégradation des colorants. (Adachi et al., 2022 ; Fu et al., 2010). Par conséquent, il est très important de trouver la valeur optimale. L'effet du pH sur la dégradation du MO est illustré à la Figure 49. A pH égale 3, le procédé de type Fenton utilisé atteint un taux de décoloration très élevé d'environ 97% en 60 minutes. L'efficacité de dégradation de MO est atteinte 47.67 % dans le mieux neutre (pH=7). En revanche la dégradation de MO est très faible dans le milieu basique (pH=10). On peut expliquer la diminution par la précipitation du Fer dissous et l'instabilité de peroxyde hydrogène H_2O_2 dans la solution (Yao et al., 2013). En outre le catalyseur 5%Fe@BC se désactive, e qui réduit la production des radicaux hydroxyles (OH·). De plus, plusieurs complexes se développent dans le milieu (Daud et al., 2010). La valeur de pH de 3 est considérée optimale et sera fixer pour les autres expériences.

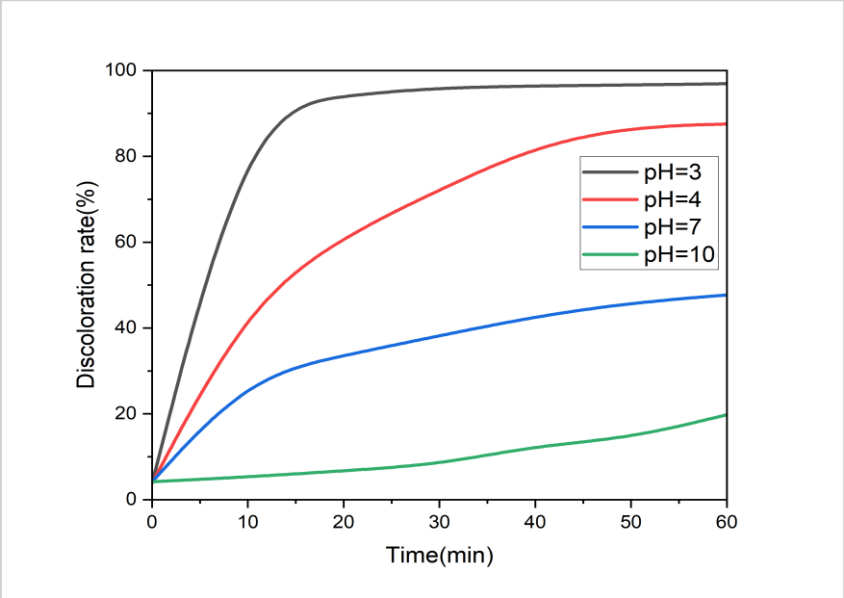


Figure 49: Effet de pH sur la dégradation de MO. Condition expérimentale : [MO]= 20mg.L^{-1}, [H_2O_2] =4mM, la dose du catalyseur 0.5g.L^{-1}, T=30±2C°

4.4. Effet de la concentration de polluant

L'efficacité de dégradation de MO est progressivement diminuée avec l'augmentation de la dose de polluant organique comme montre la figure 50. L'effet négatif de la concentration de MO peut expliquer un plus grand nombre de molécule MO et l'intermédiaire réactionnel (Yuan et al., 2017) a une concentration plus élevée entraine une réaction catalytique plus faible entre les réactifs de fenton. En outre, les réactions intermédiaires générées sur la surface de catalyseur peuvent inhiber une réaction ultérieure. Une concentration élevée de polluants organiques nécessite une dose élevée de catalyseur solide (Park et al., 2018). Au fur et à mesure la réaction progresse, la réaction catalytique entre le catalyseur et H_2O_2 peut être réduit en raison du manque de catalyseur.

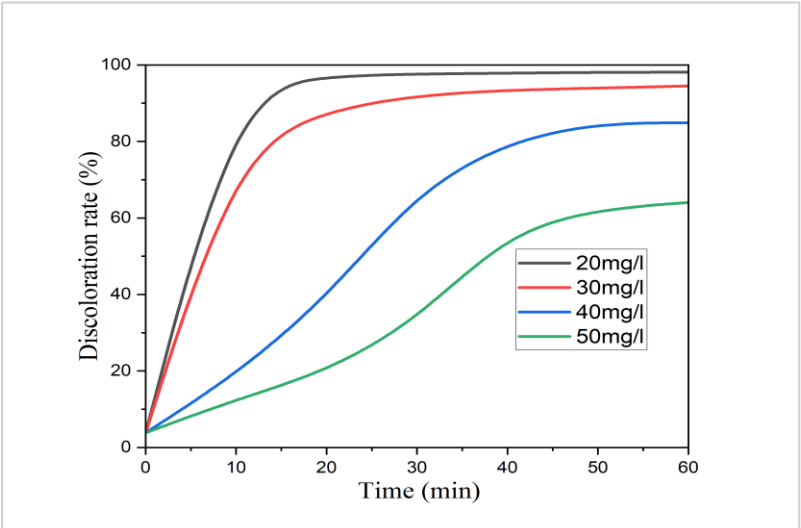


Figure 50: Effet de concentration de polluant sur l'efficacité de la dégradation. Condition expérimentale : [H_2O_2] =4mM, la dose du catalyseur 0.5g.L^{-1}, pH=3, T=30 ±2C°

4.5. Effet de la température sur la dégradation de MO

Comme montre la Figure 51, la dégradation du polluant organique est clairement augmentée par l'augmentation de la température de la réaction (Yuan et al., 2017). L'efficacité de décoloration passe de 62.19% à 98.98 % en 60 minutes quand la température augmente de 15°C à 50°C. Ce qui est principalement dû à l'augmentation de la vitesse de réaction (Idel-aouad et al., 2011), et l'augmentation des collisions entre les polluants organiques et les radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$) qui est générée par la réaction de type fenton (Yu et al., 2019). D'autre part, une Température élevée augmente le coût de fonctionnement pour une application réelle et peut être préjudiciable à la stabilité des catalyseurs en provoquant la destruction du support d'hydrochar (Titouhi and Belgaied, 2016). La valeur de Température de 30°C est considérée optimale et utilisée pour les autres expériences.

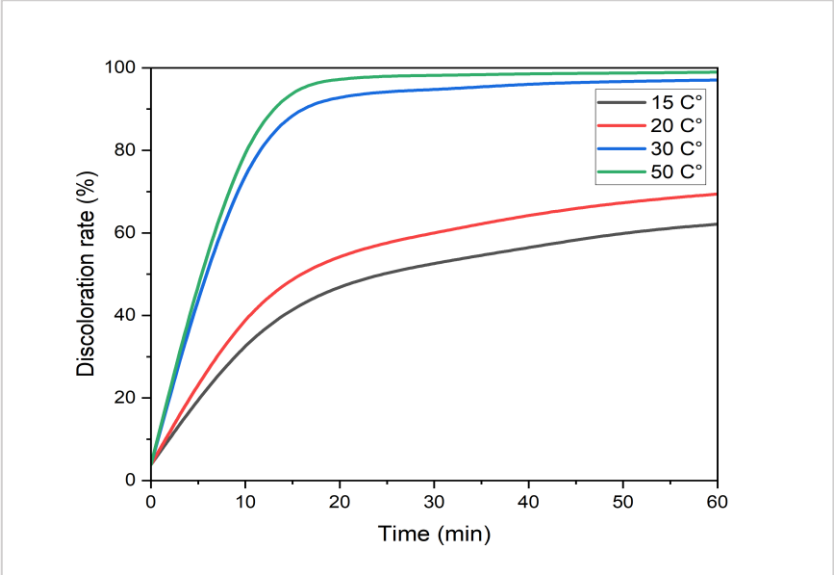


Figure 51: Effet de la Température sur la dégradation de MO. Condition expérimentale [MO]= 20mg.L^{-1}, [H_2O_2] =4mM, la dose du catalyseur 0.5g.L^{-1}, pH=3, T=30±2C°

5. Production des radicaux hydroxyles

Pour tester la présence de radicaux hydroxyles dans notre procédé fenton hétérogène, 100 mg/L d'acide benzoïque (AB) a été ajouté dans la solution à pH=3 et dosage du catalyseur de 0.5g/L,H_2O_2 de 4mM et à une température de 30°C (Satoh et al., 2007). Il y a eu une augmentation progressive de l'absorbance avec le temps de l'oxydation pour les deux catalyseurs de fenton (H_2O_2, H_2O_2 /5%Fe@BC) comme le montre la figure 52, ce qui indique que l'acide benzoïque a piégé les radicaux $OH^{\cdot}$ et formé de l'acide salicylique (Gazi and Ananthakrishnan, 2011). En l'absence de catalyseur, la formation d'acide salicylique n'a pas été détectée en raison d'une production de radical ($OH^{\cdot}$) insuffisante. Les résultats indiquent il y a une production continue des radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$) qui attaque le polluant (Laiju et al.,

2014). La figure 53 illustre l'évolution des spectres UV-Visible de la solution au fil du temps d'oxydation, la bande correspondant à la longueur d'onde de 464 nm, attribuée à la structure conjuguée formée par la liaison azoïque, diminue progressivement. Cette diminution témoigne de la dégradation et la décoloration de méthyl orange par le clivage du chromophore dans la structure de colorant par le procédé de Fenton hétérogène (Chen et al., 2008).

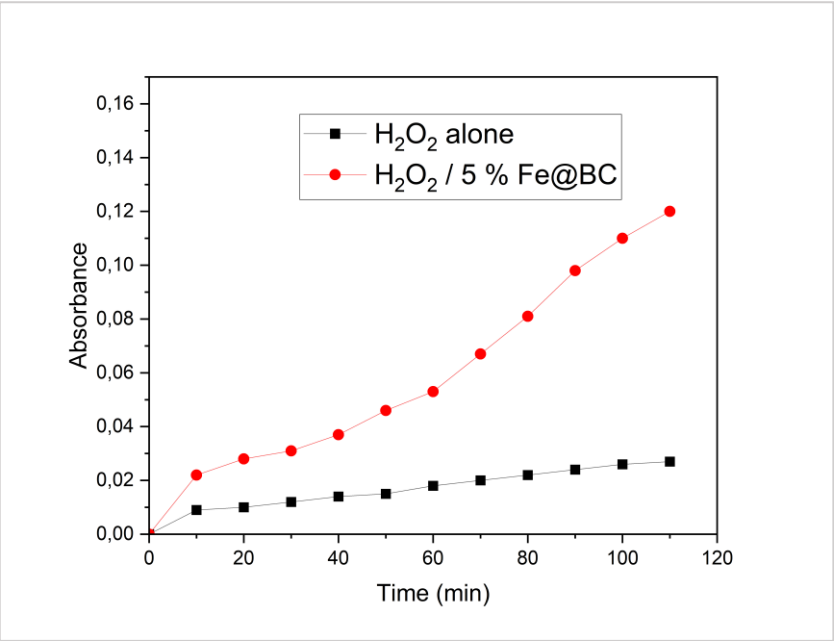


Figure 52: Absorbance de l'acide salicylique à 300 nm lors de l'oxydation de l'acide benzoïque

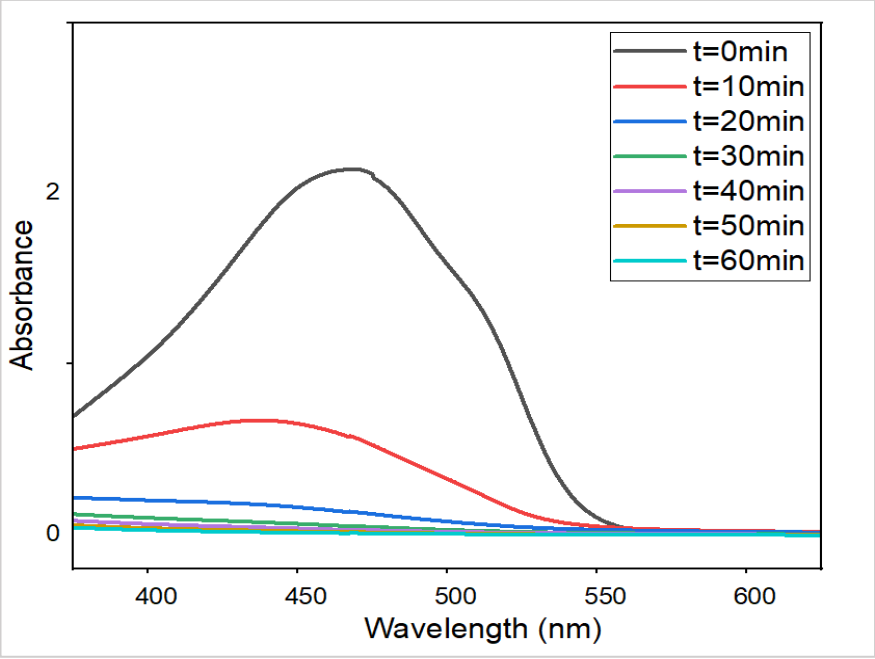


Figure 53: Evolution des spectres d'absorbation UV-visible de la solution MO en fonction du temps

6. Modélisation statistique et conditions optimales de dépollution

L'utilisation du modèle de conception de Box-Behnken avait pour objectif d'évaluer l'importance de différents paramètres et d'identifier les conditions expérimentales idéales pour obtenir une oxydation efficace grâce au processus hétérogène de type Fenton. Le taux d'élimination et de décoloration des polluants, qui est la réponse obtenue à partir d'expériences planifiées avec trois variables, à savoir la dose de polluant organique (MO), la masse du catalyseur 5%Fe@BC et la température optimale pour la dégradation des polluants par réaction de type Fenton (Tableau 25), a été étudié en utilisant un plan expérimental comprenant quatre répétitions centrales. La matrice permettant d'estimer le nombre de tests nécessaires pour obtenir la réponse, en particulier le taux de décoloration, est présentée dans le Tableau 25. Les trois variables sont représentées par le nombre K de facteurs optimaux. Dans ce contexte, 16 expériences ont été réalisées (Eid et al., 2018). Les résultats sont cohérents avec l'impact combiné des trois variables dans leur plage acceptable.

Tableau 25: Matrice expérimentale du plan Box-Behnken pour les trois variables indépendantes

Run	A : [MO] ($mg.L^{-1}$)	B : masse de catalyseur (g)	C : Température (°C)	Taux de décoloration (%)	
				Expérimentale	Prédite
1	70	0.55	55	0.94	0.95
2	20	0.55	55	0.97	0.97
3	45	1.00	55	0.97	0.97
4	45	1.00	25	0.81	0.82
5	45	0.55	40	0.98	0.98
6	45	0.10	55	0.85	0.83
7	20	0.10	40	0.81	0.82
8	45	0.55	40	0.98	0.98
9	20	1.00	40	0.97	0.97
10	45	0.55	40	0.97	0.98
11	20	0.55	25	0.88	0.87
12	70	1.00	40	0.91	0.89
13	70	0.10	40	0.71	0.71
14	45	0.55	40	0.98	0.98
15	70	0.55	25	0.71	0.70
16	45	0.10	25	0.63	0.63

Tableau 26 : Analyse de variance (ANOVA) et statistique d'ajustement pour le modèle cubique

Source	Somme des carrés	dl	Moyenne carrée	F-value	P-value	Remarque
Modèle	0.1999	9	0.0222	117.99	< 0.0001	Significatif
A : [MO]	0.0167	1	0.0167	88.91	< 0.0001	
B : Masse du catalyseur	0.0560	1	0.0560	297.48	< 0.0001	
C : Température	0.0615	1	0.0615	326.77	< 0.0001	
AB	0.0004	1	0.0004	1.93	0.2136	
AC	0.0049	1	0.0049	26.03	0.0022	
BC	0.0009	1	0.0009	4.54	0.0771	
A^2	0.0050	1	0.0050	26.57	0.0021	
B^2	0.0350	1	0.0350	185.68	< 0.0001	
C^2	0.0196	1	0.0196	104.00	< 0.0001	
Résiduel	0.0011	6	0.0002			
Manque d'adéquation	0.0010	3	0.0003	6.92	0.0732	Non significatif
Erreur pure	0.0001	3	0.0000			
Cor Total	0.2010	15				

Std. Dev.	0.0137	R^2	0.9944
Moyenne	0.8809	R^2 Ajusté	0.9860
C.V. %	1.56	R^2 Prédite	0.9202
Adeq Précision	32.2132		

Une analyse ANOVA a été réalisée pour évaluer la validité des essais du modèle statistique (Tableau 26). Dans l'ANOVA, la plupart des paramètres testés pour évaluer la validation du modèle sont les valeurs du rapport des moyennes carrées, les valeurs significatives de F et les valeurs P de l'intervalle de confiance pour les termes du modèle, calculés avec un niveau de confiance de 95 %. Une valeur P inférieure à 5 % garantit la signification du modèle(Naveen et al., 2020). En conséquence, des valeurs élevées de F (117.99) et des valeurs faibles de P (< 0,0001) pour la dégradation des polluants organiques réfractaires confirment la signification statistique et l'importance de la validation du modèle. De plus, les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) ont montré un niveau élevé de précision (R^2 = 0.99 avec $R^2_{ajusté}$ = 0.98, comme indiqué dans le Tableau 26). Cela indique que le modèle créé correspond bien aux données expérimentales et possède de fortes capacités prédictives (Alizadeh et al., 2022). De plus, les

résultats présentés dans la Figure 54 révèlent une forte corrélation entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales, ce qui indique que le modèle est approprié et performant pour la réponse de dégradation des polluants organiques. En conséquence, la relation polynomiale du second ordre, qui a également été utilisée pour déterminer la corrélation des trois variables différentes avec la réponse Y_i, est exprimée par l'équation suivante :

$$\textbf{Taux de décoloration (\%)} = 0.116 - 0.001A + 0.742B + 0.028C + 0.001AB + 9.3\,E^{-05}AC - 0.002BC - 5.6\,E^{-05}\,A^2 - 0.461B^2 - 0.0003C^2$$

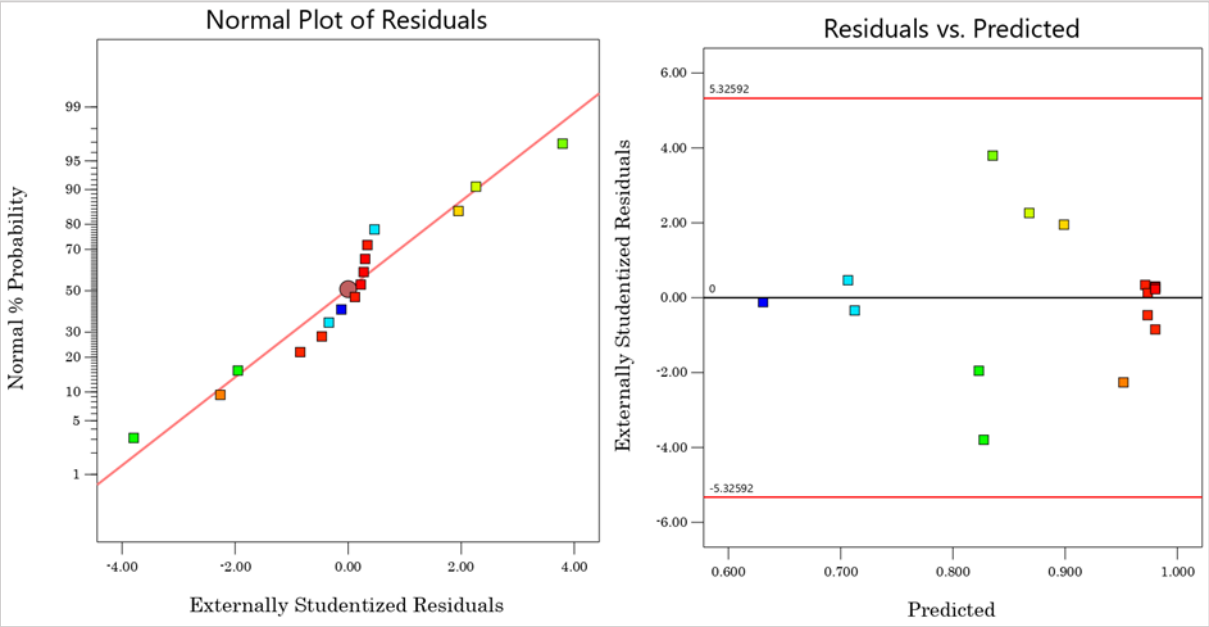


Figure 54: Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles du modèle utilisé pour la réponse du taux de décoloration

Les graphiques de surface de réponse (3D) et de contour (2D) ont été élaborés en fonction de la concentration du polluant organique (20-70 mg/L), de la masse de catalyseur (0.1-0.9 g/L) et de la température (25-55°C), avec un temps constant de 60 minutes, comme illustré à la figure 55 (a, b, c, d). La concentration du polluant organique [MO] a montré un effet quadratique sur le taux de décoloration, produisant une efficacité de décoloration comprise entre 60 % et 90%. Lorsque le temps a été maintenu constant à 60 minutes, la masse du catalyseur a provoqué une augmentation linéaire de la réponse, du moins avec de faibles concentrations de [MO] dans le milieu. De plus, aux niveaux inférieurs de concentration du polluant organique, à mesure que la température augmente de 25°C à 40°C, le taux de décoloration augmente également de 87% à 96%, respectivement. Ces résultats sont cohérents avec ceux de (Dükkanci et al., 2010; Guo et al., 2021).

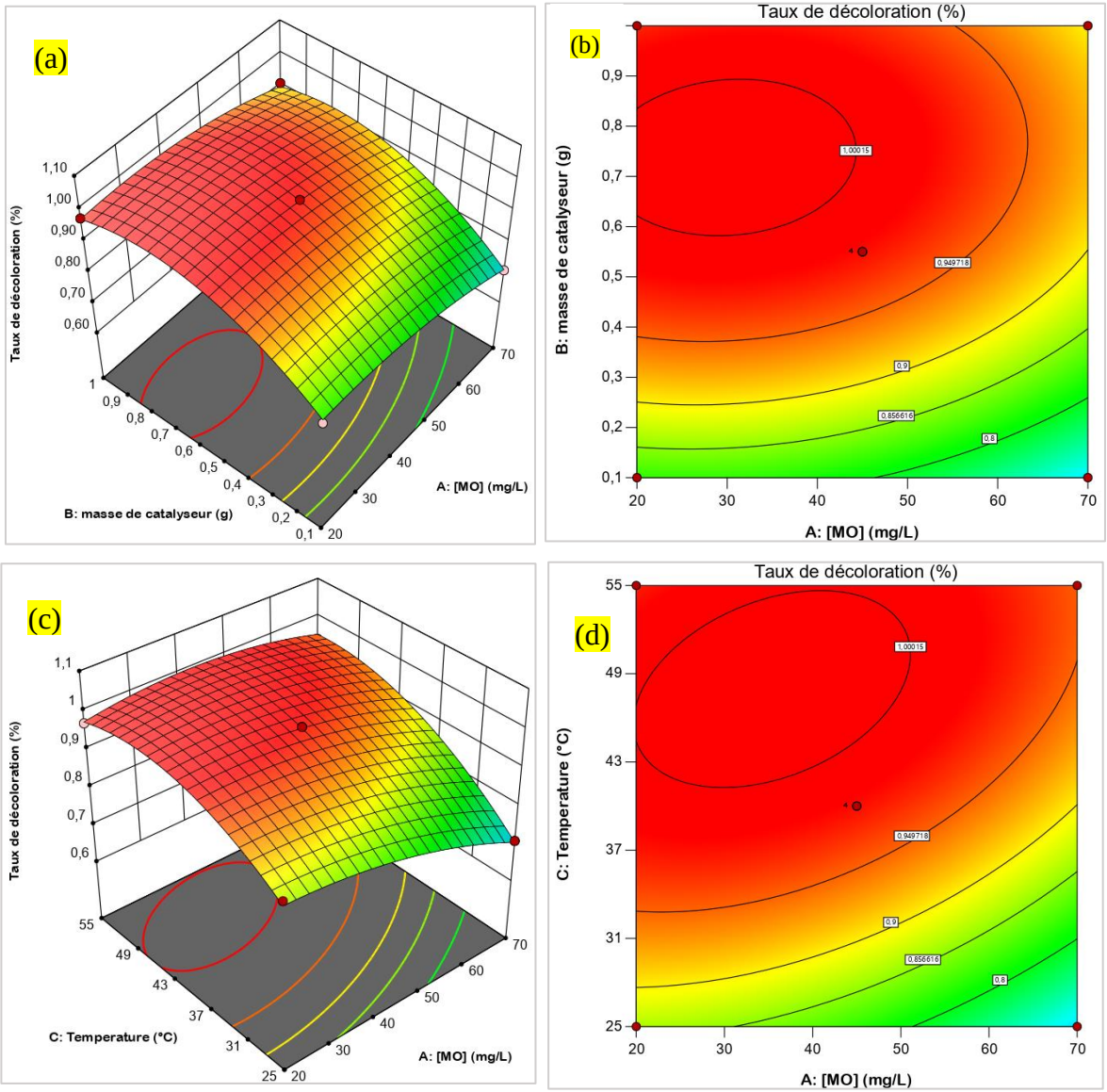


Figure 55 : (a, b) Tracé 3D et contour 2D de surface de réponse pour le taux de décoloration (%) en fonction de A : [MO] et B : masse de catalyseur à C : T= 35°c, (c, d) Tracé 3D et contour 2D de surface de réponse pour le taux de décoloration (%) en fonction de A et C à B=0.5g/L

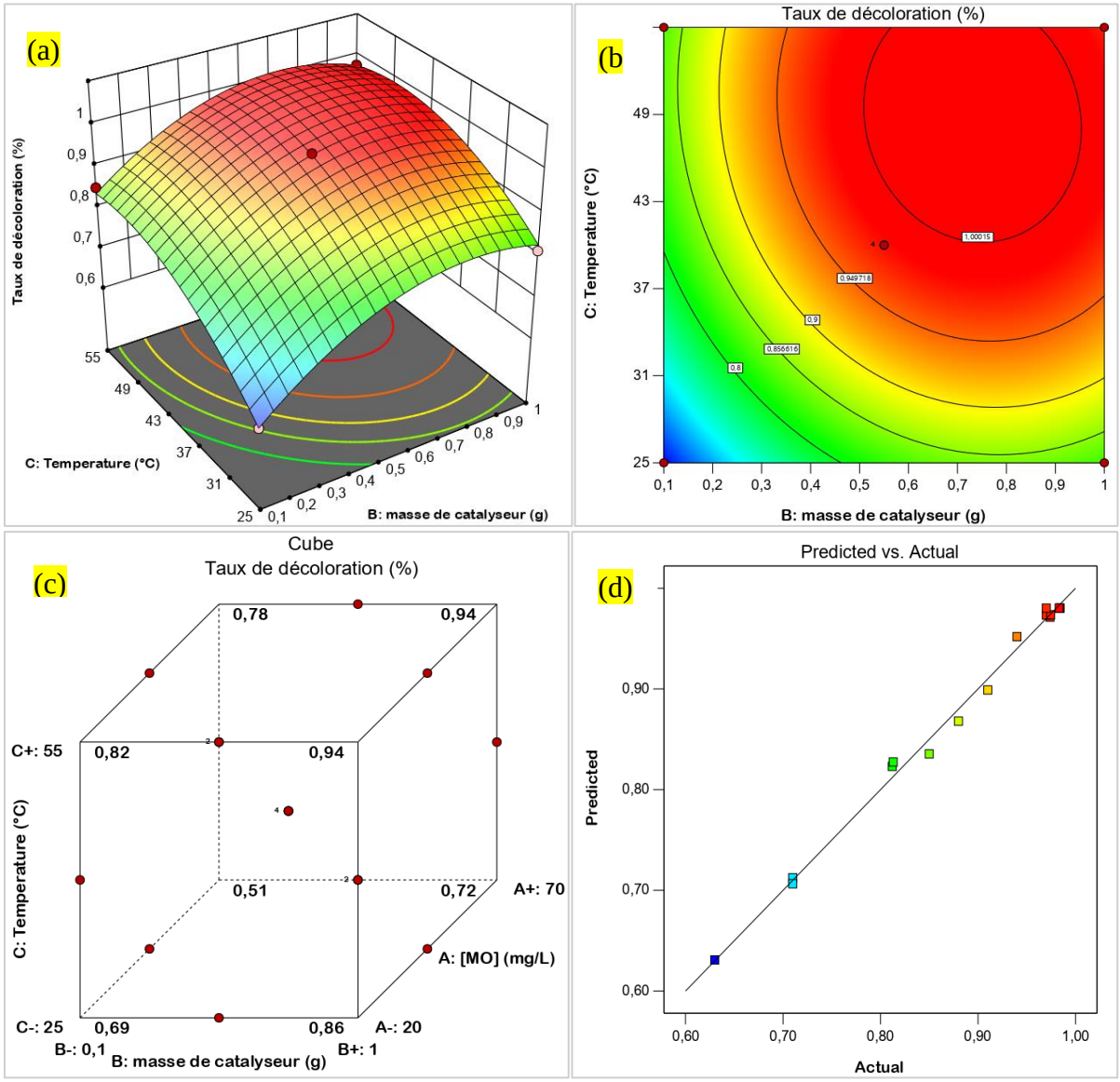
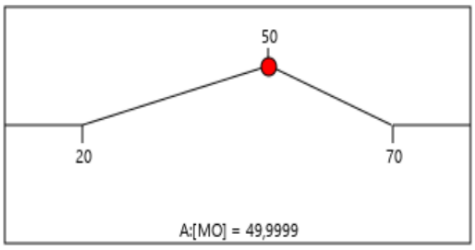
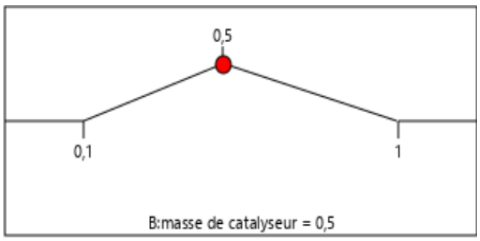
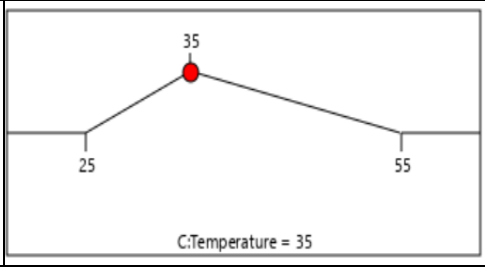
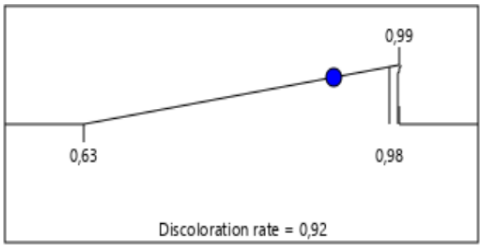


Figure 56: (a, b) Tracé 3D et contour 2D de surface de réponse pour le taux de décoloration (%) en fonction de C : Température et B : masse de catalyseur à A : [MO] = 45mg.L^{-1}, (c, d) Tracé cubique du modèle quadratique en fonction des trois variables, Tracé 3D et Tracé prédit par rapport au tracé réel

Les surfaces de réponse cubiques et tridimensionnelles (3D), ainsi que les graphiques bidimensionnels (2D), sont tracées pour montrer les effets combinés de différents facteurs (Figure 56). Comme le montrent les figures 56a et 56b, la réponse augmente lentement avec l'augmentation de la masse du catalyseur de 0.1 à 1g/L, tandis qu'elle augmente de manière significative avec l'élévation de la température. Cela indique que la température et la masse du catalyseur influencent de manière significative le taux de décoloration dans l'intervalle sélectionné, ce qui est également cohérent avec la valeur F de l'ANOVA. La figure 56b illustre une distribution homogène des points d'expérience autour de la ligne droite dans le tracé prédit contre réel, confirmant ainsi la validité du modèle pour faire des prédictions (Guo et al., 2021).

Tableau 27: Contraintes d'optimisation pour les facteurs et les réponses analysées

Nom	Objectif	Importance	Graphique
A : [MO] ($mg.L^{-1}$)	Cible = 50	3	
B : masse du catalyseur (g/L)	Correspond à 0.5	4	
C : Température (°C)	Cible = 35	3	
Taux de décoloration (%)	Maximiser	4	

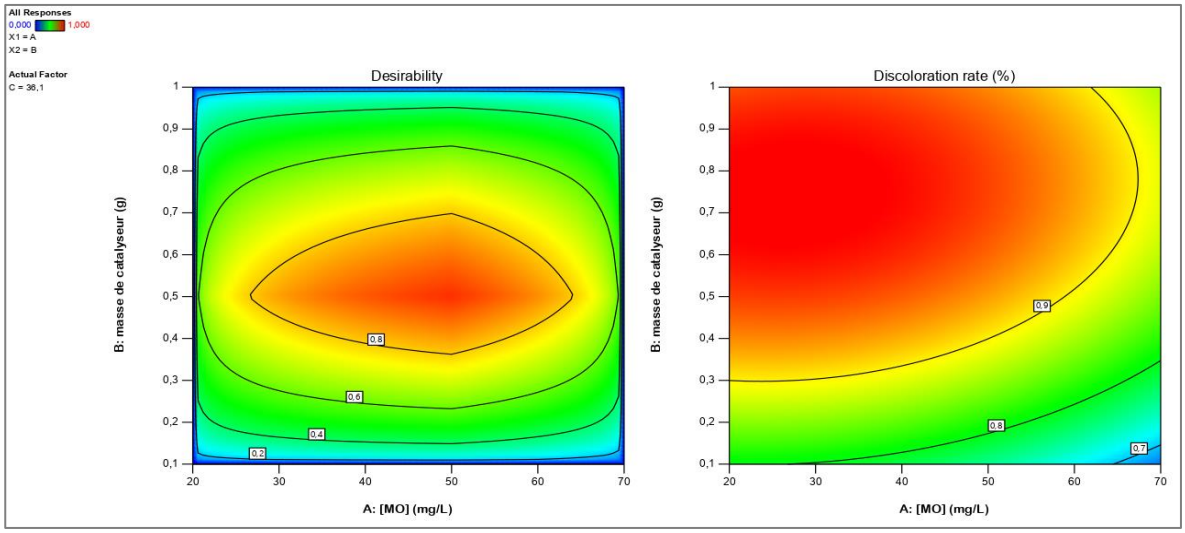


Figure 57: Représentation graphique de la fonction de désirabilité pour la solution optimale sélectionnée (D=0.972) en fonction de A= [MO] et B=masse du catalyseur et leurs effets sur la réponse

Selon les résultats de la modélisation du taux de décoloration, la température et la masse du catalyseur sont des facteurs importants dans la dégradation des polluants organiques par le procédé de Fenton hétérogène. Cependant, pour rendre ce procédé plus rentable et économique, il est nécessaire d'améliorer l'efficacité d'élimination des polluants organiques, comme l'indiquent (Demirel and Kayan, 2012) et ses co-auteurs. Ici, l'optimisation numérique utilisant la fonction de désirabilité, comme rapporté par (Rasouli et al., 2024) et ses co-auteurs, a été adoptée pour déterminer le niveau optimal du taux de décoloration avec des contraintes d'optimisation. Parmi les solutions calculées par le logiciel (Design-Expert-version 13), la solution ayant la valeur de désirabilité la plus élevée (97.2%) a été choisie comme solution optimale, comme représenté dans la figure 57. Comme mentionné précédemment, l'étape d'optimisation a pour objectif d'obtenir un taux de décoloration le plus élevé possible. D'autre part, dans les conditions mentionnées dans le tableau 27, le taux de dégradation atteint son maximum à 98 %. De plus, la validation expérimentale de la solution optimale, représentée dans le tableau 28, c'est-à-dire sous les conditions opératoires (X_1=0.50 g/L, X_2=35.5°C, X_3=50 mg/L), Les résultats ont montré que le pourcentage expérimental (92.45 %) et le pourcentage de décoloration prédit (92.00 %) ne différaient que de 0.49 %. Par conséquent, l'équation ci-dessus a été confirmée comme étant capable de calculer avec précision le taux de décoloration de la solution. Par conséquent, l'exactitude de la solution optimale est confirmée.

Tableau 28: Tests de vérification dans des conditions optimales

Optimal condition : X_1=0.50 g.L^{-1}, X_2=35.5°C, X_3=50 mg.L^{-1} avec D=0.972			
	Prédite	**Expérimentale**	**Erreur (%)**
Taux de décoloration (%)	92.00	92.45	0.49*

* : pourcentage d'erreur entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle.

Le Tableau 29 compare les résultats des performances du catalyseur 5% Fe@BC dans l'élimination efficace de la matière organique (MO) avec ceux d'une autre recherche antérieure. Cette comparaison prend en compte de nombreuses méthodes de traitement, y compris le Fenton hétérogène, l'oxydation de type Fenton, en utilisant différents catalyseurs solides et en les appliquant dans différentes conditions (pH, quantité de H_2O_2, concentration du catalyseur, temps de réaction). Cette comparaison montre que, dans notre étude, nous avons obtenu des réponses significatives par rapport aux autres catalyseurs mentionnés, bien que nous utilisions une faible quantité de H_2O_2 et de catalyseur et un temps de réaction plus court, ce qui suggère

que le catalyseur est un bon candidat pour une réaction de type Fenton. Ces résultats démontrent que chaque système catalytique se comporte différemment et que les conditions optimales pour obtenir une élimination maximale de la MO ne peuvent pas être facilement extrapolées d'un système à un autre.

Tableau 29: Comparaison de la décoloration de la MO pour différentes méthodes et différents catalyseurs

Méthode/catalyseur	**$C_{polluant}$**	**C_{H2O2}**	**$m_{catalyseurs}$**	**pH**	**Temps (min)**	**R (%)**	**Référence**
Fenton-type / Co-SMA	30	37.9	29.9	4.3	30	94.8	(Mahamallik and Pal, 2020)
Fenton-like/ MIL-100(Fe)/GO	50	8	0.5	3	240	98	(Tang and Wang, 2017)
Fenton /Fe-Sand	150	5.8	1,5	2.5	60	100	(Omri et al., 2020)
Fenton-like/5%Fe@BC	50	4	0.5	3	60	92.45	**Cette étude**
Fenton-like / Fe_2MnO_4	50	18	2.5	4	120	100	(Dung et al., 2011)

R (%) : l'efficacité de dégradation

Conclusion

L'objectif principal de cette recherche était d'examiner la possibilité de dégrader les polluants organiques MO par un processus hétérogène de type Fenton, en utilisant un matériau respectueux de l'environnement et économique, facilement disponible localement. Pour la préparation du catalyseur hétérogène, des déchets de sciure de bois ont été utilisés avec un dopage en fer de 5 % en poids. Des ions ferreux ont été chargés sur ce support (hydrochar) en utilisant la méthode de carbonisation hydrothermique avec l'aide d'un autoclave. La dégradation du méthyl orange dépend des variables du processus. Le taux de décoloration a atteint 92.45 % dans des conditions optimales, comprenant une dose de catalyseur de 0.5 $mg.L^{-1}$, une concentration de polluant organique de 50 $mg.L^{-1}$ et une température de 35.5°C. Les résultats indiquent que le processus de Fenton hétérogène basé sur 5%Fe@BC peut être utilisé comme une alternative viable aux méthodes de traitement conventionnelles des eaux usées. De plus, l'optimisation du processus de type Fenton par la conception expérimentale telle que la

méthodologie de surface de réponse est également un outil efficace pour réduire le nombre d'expériences et les coûts des consommables. De plus, étant donné qu'elle détermine l'interaction entre les variables, elle nous aide à mieux comprendre l'effet des variables indépendantes sur les variables dépendantes. L'avantage du processus de Fenton hétérogène utilisé dans ce travail est de pouvoir séparer facilement le catalyseur solide (5% Fe@BC) et d'éviter la formation de boues à la fin du traitement. Les études futures devraient se concentrer sur l'application pratique de ces matériaux pour la dégradation de polluants réels et l'optimisation des processus de production de catalyseurs Fenton.

Chapitres V : Amélioration de l'activation du peroxyde d'hydrogène dans le procédé Fenton hétérogène par la synthèse d'un catalyseur bimétallique codopé au fer et au cuivre (FeCu-HC) : Caractérisation, optimisation du processus

Introduction

La pollution de l'eau est devenue un facteur important affectant la vie des gens et limitant le développement social. Parmi celles-ci, les eaux usées issues du textile sont l'une des préoccupations majeures pour la protection de l'environnement en raison de leur composition complexe, de leur couleur profonde, de leur forte toxicité, de leur nature stable (Shi et al., 2018). Le méthyl orange (MO) est largement utilisé dans les industries textiles, cosmétiques et de la peinture en tant que colorant prédominant. Néanmoins, il présente une caractéristique anionique et appartient au groupe azo (N=N), ce qui le rend potentiellement dangereux pour l'environnement aquatique en raison de sa toxicité (Peerakiatkhajohn et al., 2021). Les procédés couramment utilisés pour le traitement des eaux usées comprennent l'adsorption, la coagulation-floculation et l'oxydation avancée (POA) (Adachi et al., 2023b, 2023c, 2022). Par rapport aux approches traditionnelles de traitement de l'eau, les POA ont été reconnus comme une technologie prometteuse et efficace pour dégrader les contaminants dangereux (Preethi et al., 2024), et les POA à base des radicaux Hydroxyle ($OH^{\cdot}$) sont considérés comme une méthode fiable pour la dégradation du MO en raison du degré élevé de potentiel d'oxydation (E^0 =2.80 V) (Wang et al., 2020). Il est possible d'activer le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à l'aide d'ultrason (Rahdar et al., 2019), d'ultraviolet (Santos et al., 2020), de traitements thermiques (Mirdamadi et al., 2022), de matériaux à base de métaux de transition (Lousada et al., 2012). La grande efficacité d'activation du peroxyde d'hydrogène trouvée avec des métaux de transition tels que le Cu, le Fe et le Co en fait un point chaud de la recherche. Par rapport au cobalt, le fer et le cuivre ont fait l'objet d'une plus grande attention pour des raisons environnementales et économiques (Ding et al., 2020; Song et al., 2021). Par rapport aux oxydes métalliques simples, des études ont montré que les oxydes bimétalliques, en particulier le dioxyde de Fe/Cu, présentaient une efficacité d'activation élevée (Binh et al., 2020; Xie et al., 2023). En termes de différence du potentiel redox standard entre le cuivre et le fer, le cuivre peut améliorer le cycle de valence et le transfert d'électrons, améliorant ainsi la capacité d'activation du catalyseur de fenton hétérogène (Tang and Wang, 2020). Zhenlu Li et al. ont démontré que 99 % de bleu de méthylène (MB) a été dégradé par le catalyseur $Cu/CuFe_2O_4$ (Z. Li et al., 2018), ce qui était beaucoup plus élevé que celui du Cu/ZrO_2 (92 %) et du Fe_2O_3 (90 %) (Baldrian et al., 2006; Hussain et al., 2022). Ces catalyseurs ont été limités par la lixiviation des métaux lourds et par les conditions de pH, entraînant ainsi une pollution secondaire pendant le processus de traitement de l'eau (Duan et al., 2020). Pour résoudre ce problème, la décision a été prise d'utiliser des matériaux en carbone comme supports afin d'empêcher la lixiviation des métaux et de neutraliser le pH de la solution tels que le graphène

(Duan et al., 2016), les nanotubes de carbone (Li et al., 2020), biochar (Babar et al., 2022), ainsi que le hydrochar (Wang et al., 2020). En comparaison avec les matériaux carbonés, le hydrochar (HC) possède des groupes fonctionnels de surface riches, un coût réduit, écologique et une structure poreuse et recyclable (Genli et al., 2022). Par conséquence, l'hydrochar (HC) fabriqué par la méthode de carbonisation hydrothermale (CHT) à partir de différents matériaux possède une large gamme de propriétés catalytiques (Roman et al., 2021). Un HC modifié contenant des métaux de transition a été appliqué pour la fabrication d'un catalyseur solide afin d'améliorer leur activités catalytiques dans le procédé de fenton hétérogène (Y. Li et al., 2022). Huang et al. ont préparé un catalyseur solide de $CuFe_2O_4$@BC à base de la sciure d'eucalyptus et ont rapporté une efficacité de dégradation du vert de malachite atteignant 98.9 % (Huang et al., 2021) . Jusqu'à présent, les performances catalytiques de l'hydrochar issu de coquilles d'amandes, modifié par des oxydes bimétalliques FeCu-HC, ont été rarement rapportées, et son efficacité activée vis-à-vis de H_2O_2 demeure indéterminée. Dans cette étude, un hydrochar à base de coquille d'amande (AS) a été fabriqué par la méthode CHT pour supporter deux métaux de transition. La coquille d'amande (AS) a été largement consommée à travers le monde. Selon les données de la Fondation Internationale des Fruits à Coque, la production d'amandes pour la saison 2017/2018 s'élevait à environ 1.2 million de tonnes (Queirós et al., 2019). Les coquilles d'amandes, classées parmi les déchets solides contenant de la cellulose, de la silice, de la lignine et des glucides, sont abondantes, peu coûteuses et facilement disponibles (Hashemian et al., 2014). Ici, un catalyseur bimétallique FeCu codopé au hydrochar d'AS (FeCu-HC) a été synthétisé par le procédé d'imprégnation humide suivi d'une pyrolyse. Les principaux objectifs étaient les suivants : i) préparer des catalyseurs à base de hydrochar dopé au Fer (Fe-HC), au Cuivre (Cu-HC) et bimétallique codopé (FeCu-HC) dérivés des coquilles d'amande (AS). i) étudier la caractérisation physique et chimique du catalyseur bimétallique codopé FeCu-HC. ii) tester la performance catalytique du FeCu-HC via le système H_2O_2. iii) optimiser le procédé de fenton hétérogènes par le plan de Box Behnken.

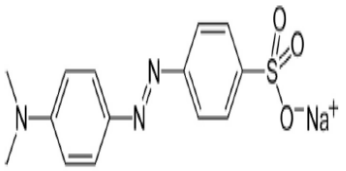
Matériels et méthodes

1. Matériaux et Produits chimiques

Les coquilles d'amandes ont été collectées dans une unité industrielle de la région de Fès au Maroc. Ils ont été lavés à l'eau distillée pour éliminer la poussière de surface et la pâte résiduelle, puis séchés à 100 °C pendant 12 h. Après séchage, les amandes ont été broyées pour ne conserver que la structure de la coquille, puis la structure de la coquille a été broyée, tamisée pour obtenir des particules de moins de 250 μm et stockée comme précurseurs de hydrochar

pour des expériences ultérieures. Copper nitrate Trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \geq 99\ \%$), Sulfate ferreux ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), peroxyde d'hydrogène (H_2O_2, 30 % w/w), sodium hydroxyde (NaOH ≥ 99 %), acide chlorhydrique (HCl ≥ 99%), Hydroxyde de potassium (KOH ≥ 99 %), Méthyl orange (pureté ≥ 97 %), ont été fournis par Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Chine. Tous les autres produits chimiques utilisés dans cette étude étaient de qualité réactive analytique. L'eau distillée provenant d'un système de purification ultrapure a été utilisée pour toutes les solutions de l'expérience. La composition moléculaire du colorant de méthyl orange est également présentée dans le tableau 30.

Tableau 30:Propriétés de base du colorant méthyl orange étudiés

Caractéristique	**Méthyl orange (MO)**
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse moléculaire	327.33 (g/mol)
CAS	547-58-0
Numéro C.I	13025
λ_{max}	464 nm
Structure moléculaire	

2. Préparation du catalyseur

Le hydrochar à base de coques d'amandes (HC) a été fabriqué en utilisant la méthode de carbonisation hydrothermale CHT (Alcazar-Ruiz et al., 2023). La carbonisation hydrothermale de l'amande (AS) a été réalisée dans un autoclave de 100 mL revêtu de polypropylène (PPL). Tout d'abord, 2 g de poudre d'amande (AS) ont été introduits dans l'autoclave en téflon avec 60 mL d'eau distillée, avec l'ajout de KOH au mélange en tant que catalyseur de la réaction hydrothermale (Oginni et al., 2019). Enfin, l'autoclave a été soigneusement scellé et chauffé dans un four à une température de 200°C pendant 2 heures (Adachi et al., 2023a). La vitesse de chauffage est restée constante (5°C/min) tout au long du processus de carbonisation hydrothermale. Après refroidissement naturel dans l'autoclave, le solide a été récupéré par filtration sous vide, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché au four pendant une nuit. Le produit de couleur noir obtenu appelé hydrochar (HC) a été stocké dans des flacons fermés. Le hydrochar (HC) chargé en fer et en cuivre a été produit en utilisant un procédé d'imprégnation humide. Pour ce faire, une solution contenante 0.1 M de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et 0.1 M

de Cu $(NO3)_2 \cdot 3H_2O$ a été préparée en mélangeant ces composés dans 100 mL d'eau ultrapure, visant un rapport molaire Fe/Cu de 1 :1, comme précédemment rapporté. Ce mélange a été agité pendant 12 heures pour assurer la dissolution complète des sels, puis séché pendant 6 heures à 70°C. Ensuite, les hydrochars dopés au fer et au cuivre ont été soumis à une pyrolyse dans un four à moufle à 500°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote, suivie de plusieurs lavages à l'eau distillée (Pourali et al., 2022). Le produit résultant est désigné sous le nom de Fe/Cu-HC (Figure 58). À des fins de comparaison, le HC non dopé, l'hydrochar dopé au cuivre (Cu-HC) et l'hydrochar dopé au fer (Fe-HC) ont également été préparés en utilisant la même procédure décrite ci-dessus.

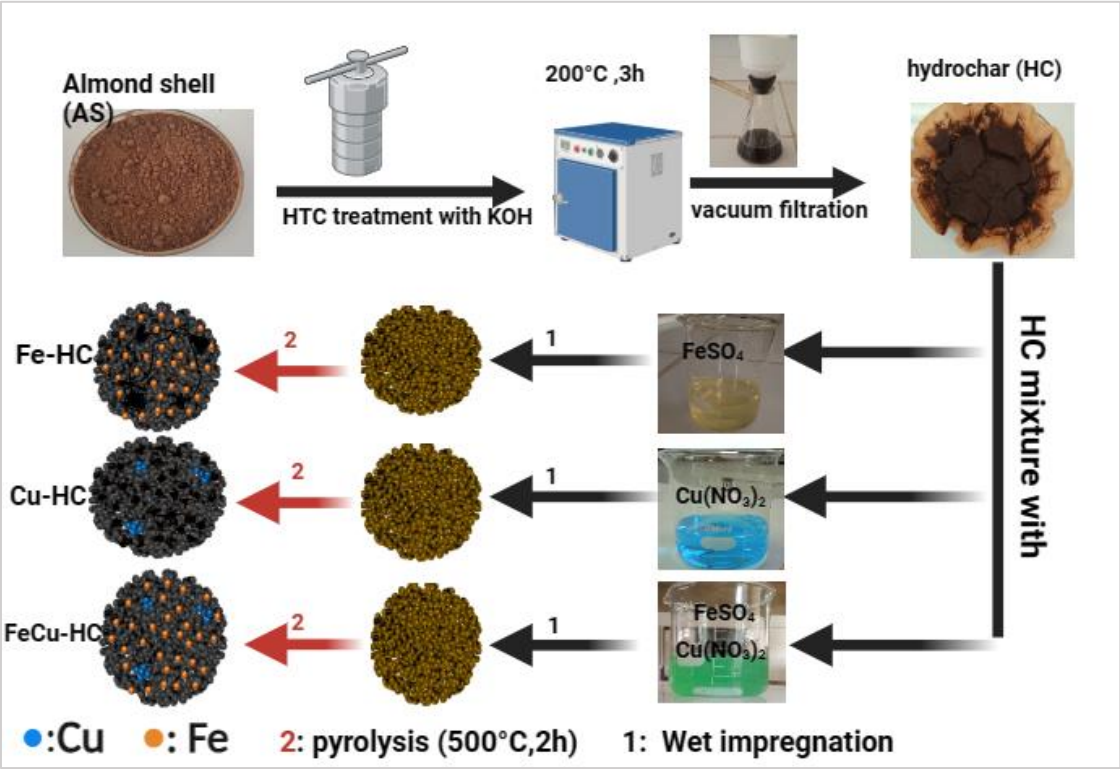


Figure 58: schéma de la préparation des trois catalyseurs : Fe-HC, Cu-HC, et FeCu-HC

3. Caractérisation

La structure et la cristallinité des échantillons tels que préparés ont été caractérisées par une analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) sur un diffractomètre D8 Advance (Bruker, Allemagne). La surface spécifique des échantillons tels que préparés a été mesurée par les méthodes Brunauer-Emmett-Teller (BET) dans un appareil d'adsorption d'azote AUTOSORB-1. Les liaisons chimiques à la surface du catalyseur ont été détectées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) (Nexus, Thermo Nicolet). La forme et la microstructure du catalyseur FeCu-HC ont été analysées par microscopie électronique à

balayage (MEB) (JSM-5610LV). L'analyse des éléments codopés et leur présence a été réalisée par EDS et le mapping.

4. Procédé expérimental

Des essais en lot expérimentaux ont été réalisés dans un bécher en verre de 250 mL placé sur une plaque chauffante avec agitation magnétique (Stuart, SB 162) à une vitesse de 150 tr/min, comme le montre la figure 59. Pour toutes les expériences, un volume de travail de 100 mL de solution de MO à une concentration spécifique, préparé par dilution de la solution mère, a été utilisé. La température et le temps de réaction et la dose de H_2O_2 utilisés dans la réaction de type Fenton pour la dégradation du MO (35.5°C et 1 h, 4 mM, respectivement) ont été fixés aux meilleures valeurs trouvées dans une étude préliminaire selon les conditions décrites (Adachi et al., 2023a). Pendant une heure d'oxydation, un échantillon contenant les polluants a été extrait, puis isolé par le processus de filtration. Cela a permis d'évaluer et d'analyser la concentration des polluants dans la solution. La concentration des polluants a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (modèle : 2005, HJD501) à une longueur d'onde de 464 nm, comme illustré dans la Figure 30 (Queirós et al., 2019). L'efficacité de l'élimination de la couleur a été évaluée à l'aide de l'équation 1 (Pourali et al., 2022):

$$\textbf{Taux de décoloration (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \times 100 \qquad \textbf{équations : 1}$$

Où R (%) est l'efficacité de l'élimination de la matière organique, C_0 (mg/L) et C_t (mg/L) sont les concentrations initiale et finale de la matière organique, respectivement.

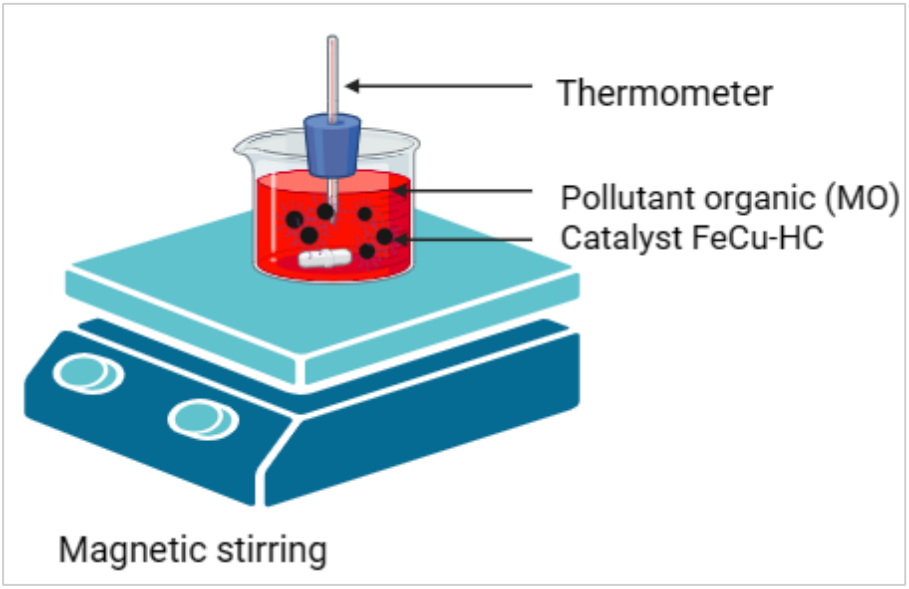


Figure 59: Montage utilisé dans le procédé Fenton hétérogène

5. Plan expérimental

Le modèle Box-Behnken Design (BBD) a été appliqué pour optimiser le pH de solution, la concentration du polluant organique MO et la masse du catalyseur (FeCu-HC), ainsi que pour évaluer la corrélation entre ces trois variables. Ainsi, pour le BBD, il a été nécessaire de réaliser 15 expériences, dans lesquelles les trois variables ont été codifiées en trois niveaux, variant dans les plages suivantes : le pH de solution (X_1= 3 à 6), la concentration du polluant organique MO (X_2=20 à 100 mg/L), masse du catalyseur FeCu-HC (X_3 = 1 à 2 g/L). Ces trois variables ont donc été utilisées pour déterminer le coefficient du modèle en termes quadratiques (tableau 31). La réponse prédite (Y_i,) représente le taux de dégradation du MO en termes de R (%), selon l'équation 2 :

$$\mathbf{Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n}(\beta_i X_i) + \sum_{i=1}^{n}\left(\beta_{ii} X_i^2\right) + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n}(\beta_{ij} X_i X_j) + \varepsilon} \quad \textbf{equation 2}$$

Où β_0 est le coefficient d'interception ; β_i, β_{ii}, et β_{ij} (avec i=1,2,3 ; j=1,2,3) sont les coefficients linéaires, les coefficients au carré et les coefficients d'interaction, respectivement. X_i et Y_j sont les variables indépendantes codés et ε est l'erreur aléatoire (El Ouadrhiri et al., 2021b).

Tableau 31: Plages expérimentales et niveaux des variables indépendantes

Code	Variable	Unité	-1	0	1
X_1	**pH de solution**	**-**	3.0	4.5	6.0
X_2	**Concentration du MO**	**g/mL**	20.0	60.0	100.0
X_3	**Masse du FeCu-HC**	**g/L**	1.0	1.5	2.0

Résultat et discussion

1. Analyse FTIR

Le spectre d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de l'hydrochar (HC) ainsi que celui de l'hydrochar Codopé avec le fer et le cuivre (FeCu-HC) sont présentés dans la figure 60. Du fait, des impuretés présentes dans la biomasse issue de coquilles d'amande, les modifications observées au niveau des bandes d'absorption à 480 et 548 cm^{-1} sont plus prononcées. Ces changements sont associés aux vibrations d'étirement de la liaison Cu-O (Zhao et al., 2020) et aux vibrations de valence de la liaison Fe-O (Adachi et al., 2023a). Le groupe C-H aromatique (812 cm^{-1}), C-OH (2922 et 2853 cm^{-1}) sur le FeCu-HC a été décalé, tandis que les groupes fonctionnels C-O ont légèrement augmenté. Cela a été attribué à l'introduction réussie de Fe^{2+} et Cu^{2+}, ce qui indique une reformation catalytique et un accroissement des groupes oxygénés

dans le processus de pyrolyse (Wan et al., 2019). Les pics près de la bande d'absorption à 3428 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement O-H présents dans les alcools, les phénols et les acides carboxyliques, tandis que ceux à 1616 cm^{-1} sont attribués aux groupes C=O.

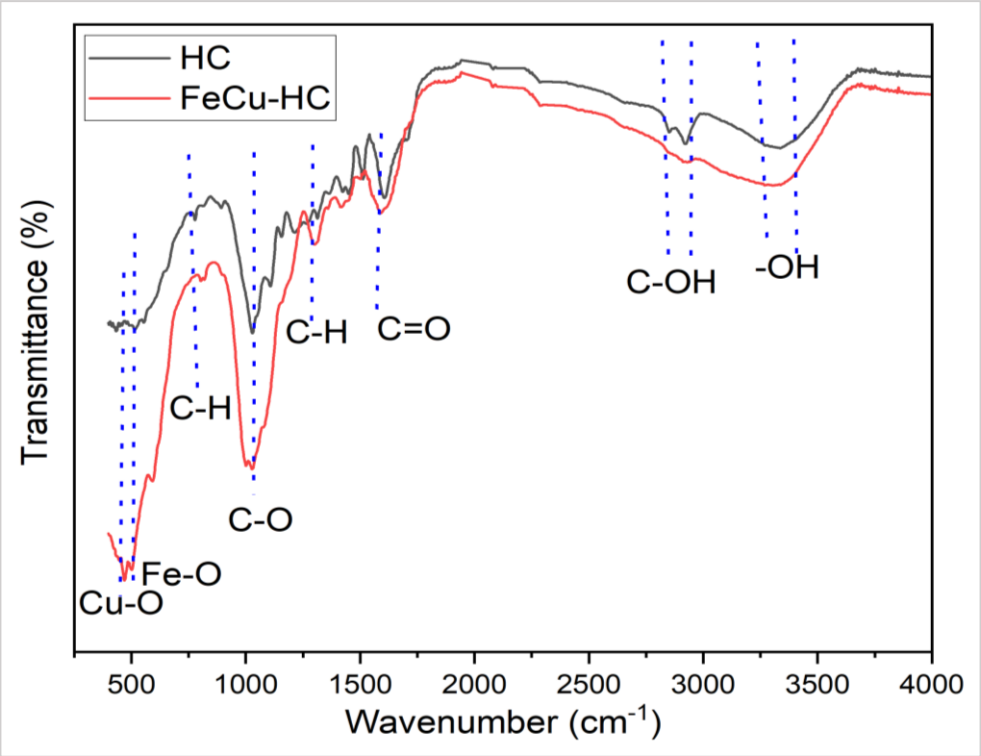


Figure 60: Spectres FTIR du hydrochar vierge (HC) et de l'hydrochar Codopé au fer et au cuivre (FeCu-HC)

2. Analyse MEB

Des images au microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour vérifier le Codopage des atomes de fer et de cuivre sur l'hydrochar (HC). Comme le montre la Figure 61, les pores superficiels (Figure 61a) et les pores internes (Figure 61b) de l'hydrochar ont été chargés par des particules de fer et de cuivre, montrant une exposition distincte sur le plan cristallin. Les cartographies EDS du FeCu-HC (Figure 61c) montrent et confirment également la présence de ces éléments dans le catalyseur. L'analyse EDS de l'hydrochar vierge (HC) et de l'hydrochar Codopé a été utilisée pour étudier la composition chimique globale du catalyseur préparé (Figure 62, tableau 32). Les résultats de l'analyse montrent que l'hydrochar vierge (HC) contient des quantités négligeables de 0.00% de cuivre (Cu) et 0.01% de Fer (Fe) respectivement. Après la pyrolyse, les fractions atomiques des deux métaux augmentent de 6.04 % pour le cuivre et de 8.56 % pour le fer dans le catalyseur Codopé, avec un rapport atomique de Cu/Fe presque égal à 1 :1, ce qui indique que le Codopage des deux métaux a été réalisé avec succès.

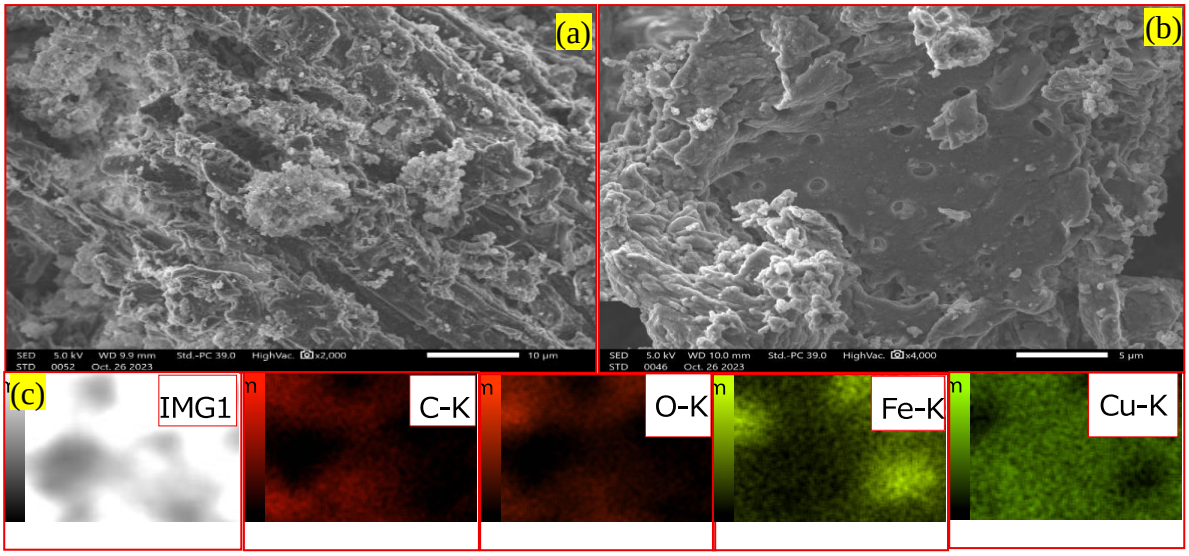


Figure 61 : Image MEB de HC vierge (a), de FeCu-HC codopé par hydrochar (b), (c) images de cartographie EDS de FeCu-HC

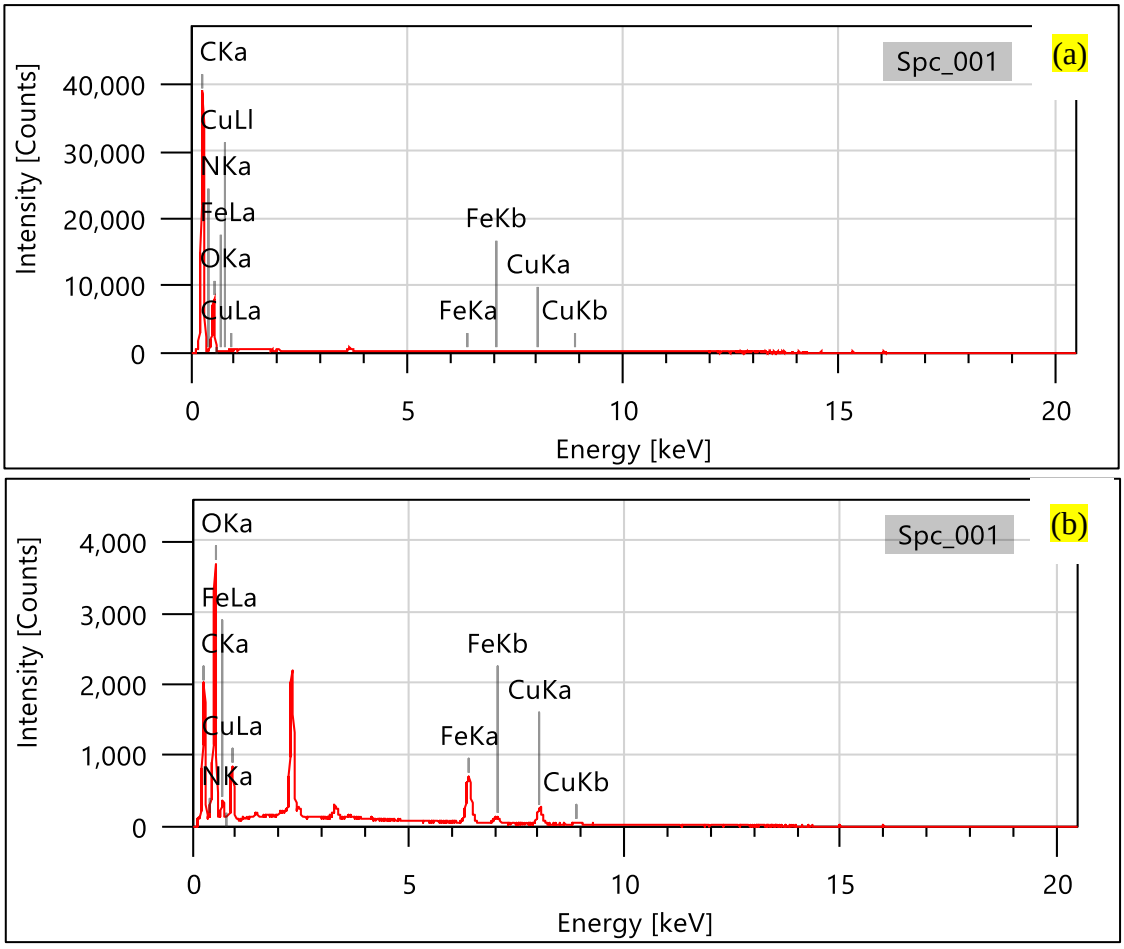


Figure 62: Analyse EDS de l'hydrochar vierge (a) et de l'hydrochar codopé FeCu-HC (b)

Tableau 32:Analyse EDS des concentrations atomiques des éléments présents dans (HC) et (FeCu-HC)

Catalyseur	Concentration atomique (%)				Total (%)
	C	O	Fe	Cu	
HC	74.44 ±0.06	25.55 ±0.10	0.01 ±0.00	00 ±0.01	100
FeCu-HC	45.25 ±0.17	40.15 ±0.22	8.56 ±0.09	6.04 ±0.12	100

3. Analyse DRX

Pour identifier les principales différences structurelles entre l'hydrochar (HC) et le catalyseur codopé FeCu-HC, une analyse de diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée (Figure 63). Les résultats de l'analyse de l'hydrochar (HC) montrent des pics autour de 2θ = 15°, 22° et 36°, qui ont été attribués à la cellulose (Raheem et al., 2022). Les pics observés autour de 36° et 45° indiquent une déviation du carbone amorphe. Cela suggère que la biomasse brute a été carbonisée sous forme de carbone (Zhang et al., 2022). En fait, les pics associés à la cellulose sont restés aux mêmes positions, mais sont devenus plus nets et ont développé une forme plus définie à une sévérité HTC plus élevée, ce qui indique une transformation en carbone désordonnée (Azzaz et al., 2022). La cristallinité de l'hydrochar (HC) a été améliorée, probablement grâce à l'élimination de composants tels que l'hémicellulose et la lignine de l'écorce d'amande brute (Xie et al., 2014). L'analyse du catalyseur FeCu-HC montre, en plus du plan carboné amorphe observé autour de 2θ égal à 23°, la présence de pics caractéristiques de plans cristallins (111), (220), (311), (444), (511) de Fe_2O_3, observés respectivement aux valeurs de 2θ de 18.5°, 29.5°, 35.61°, 47.34° et 79°. Ces observations suggèrent la formation de Fe_2O_3 pendant le processus de pyrolyse. De plus, nous observons des pics correspondant au dopage par le cuivre dans le catalyseur FeCu-HC, avec des valeurs de 2θ égales à 26.50°, 66.28°, 41.07° et 50.45° correspondant aux plans de réseau (004), (-311), (131) et (062) des oxydes de cuivre (CuO). Comme prévu, les pics caractéristiques de Fe_2O_3 et CuO sont apparus sur le FeCu-HC, avec une faible intensité, démontrant le bon dopage des métaux fer et cuivre. Les variations observées dans les pics de diffraction entre HC et FeCu-HC sont attribuables à la qualité de la pyrolyse, qui a été réalisée de manière efficace (Zhang et al., 2020).

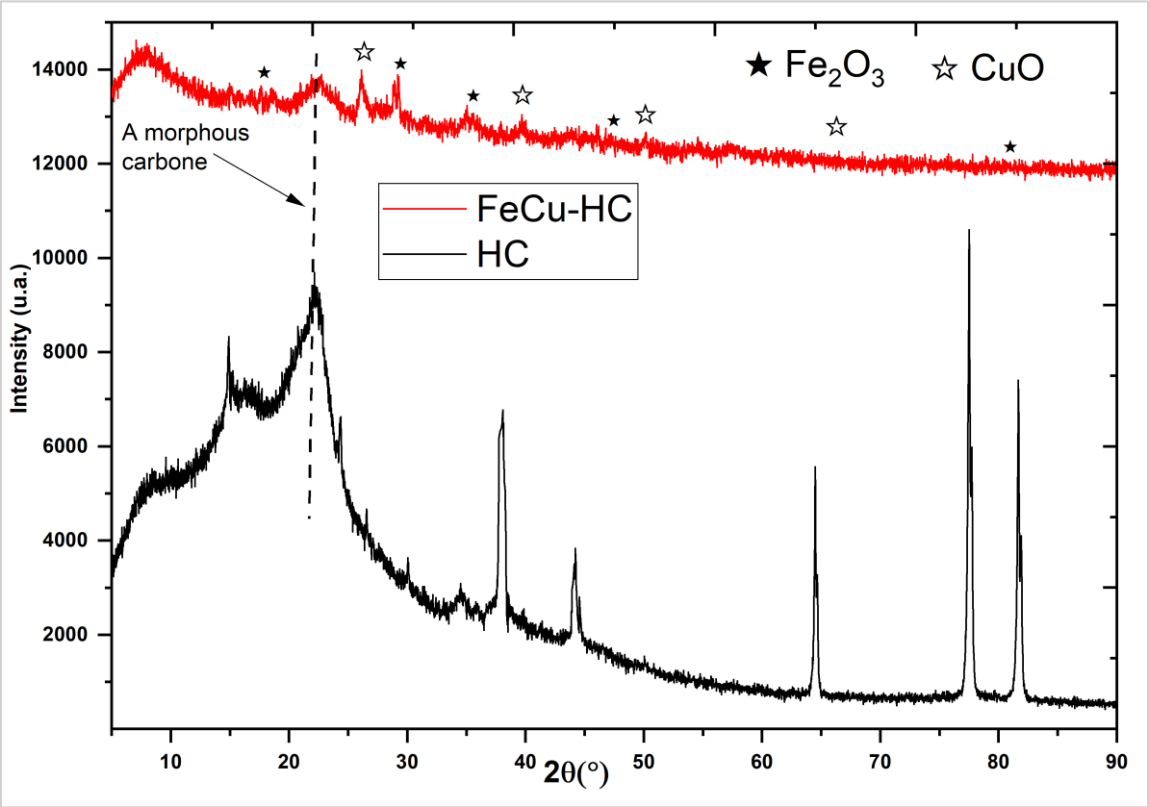


Figure 63: Diagrammes DRX du biochar vierge (HC) et de l'hydrochar codopé avec du fer et du cuivre FeCu-HC

4. Analyse BET

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (N_2) pour l'hydrochar (a) et le catalyseur codopé (b) sont présentées à la figure 64. Selon la classification originale de l'UICPA des isothermes de physisorption et des boucles associées (Thommes et al., 2015), les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (N_2) de nos catalyseurs bimétalliques (FeCu-HC) adoptent une isotherme de type II, qui indique une adsorption monocouche-multicouche sans restriction jusqu'à une pression relative élevée. La présence d'une boucle d'hystérésis de type H3 prouve que la surface des échantillons est dominée par des agrégats non rigides de particules en forme de plaques, mais aussi dans le réseau de pores constitué de macropores qui ne sont pas complètement remplis de condensat de pores (Oulhakem et al., 2022), l'analyse de l'adsorption-désorption de l'azote (N_2) avec l'observation révélée par la microscopie électronique à balayage. En outre, la surface BET obtenue est de 2.18 m^2/g pour le catalyseur codopé FeCu-HC et de 2.79 m^2/g pour l'hydrochar (HC). La diminution de la surface BET après l'imprégnation d'ions de fer et de cuivre est le résultat de l'occupation des pores.

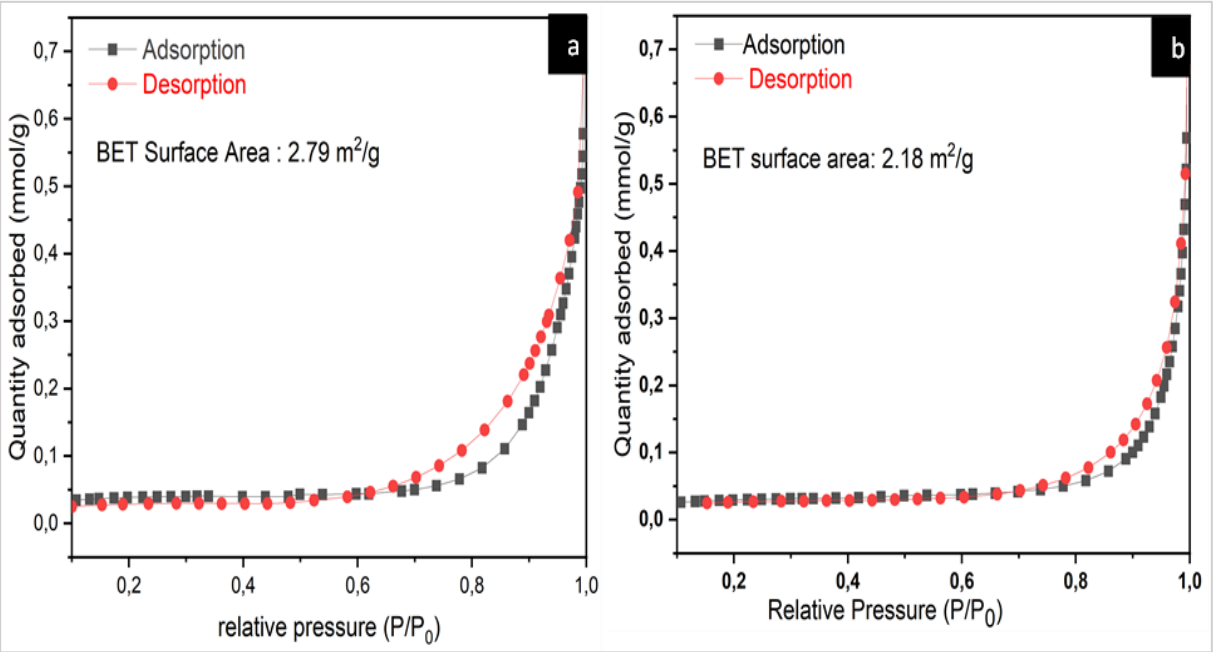


Figure 64:Isothermes de physisorption de N_2 pour (a) les catalyseurs hydrochars (HC), (b) les catalyseurs FeCu-HC codopés

5. Effets des catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés

La figure 65 illustre l'efficacité de décoloration de la MO pour différents catalyseurs préparés, évaluée dans les conditions de l'étude (Adachi et al., 2023a). Les efficacités de dégradation pour les catalyseurs Cu-HC, Fe-HC et FeCu-HC étaient respectivement de 66.61%, 84.11% et 96% (Figure 65a). Comparé aux deux catalyseurs (Cu-HC, Fe-HC), le catalyseur FeCu-HC a montré une efficacité de dégradation exceptionnelle pour le méthyl orange (MO), ce qui indique que l'efficacité de dégradation du catalyseur Fenton bimétallique est supérieure à celle du catalyseur Fenton monométallique. Le cuivre peut, peut-être, participer aux réactions de Fenton dans une gamme plus large de valeurs de pH (Nieto-Juarez et al., 2010). Par conséquent, l'oxydation du Cu peut également activer la décomposition de H_2O_2 pour générer des radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$) selon l'équation (1). Afin d'accélérer la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} conformément à l'équation (2) du mécanisme de Haber-Weiss, cela augmente la vitesse de réaction dans le processus hétérogène de Fenton, conduisant à la production de radicaux libres hautement réactifs (Xin et al., 2021b).

$$Cu^{+} + H_2O_2 \longrightarrow Cu^{2+} + OH^{\cdot} + OH^{-} \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^{-} \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} \quad (3)$$

Etant donné que le potentiel de réduction standard de Fe^{3+}/Fe^{2+} est de 0.77 V et celui de Cu^{2+}/Cu^{+} de 0.17 V, la réduction de Fe^{3+} par Cu (Equation. (3)) est thermodynamiquement favorable, ce qui est bénéfique pour les cycles redox Fe^{3+}/Fe^{2+} et Cu^{2+}/Cu^{+}. Par conséquent, grâce à l'interaction des paires Fe^{3+}/Fe^{2+} et Cu^{+}/Cu^{2+}, le transfert interfacial d'électrons est considérablement amélioré dans le FeCu-HC (Figure 65b). Sur la base des résultats ci-dessus, le catalyseur bimétallique FeCu-HC a été sélectionné pour une analyse plus approfondie afin d'optimiser les conditions du processus hétérogène de Fenton (masse du catalyseur, pH, concentration en méthyl orange) dans le but de maximiser l'élimination du colorant.

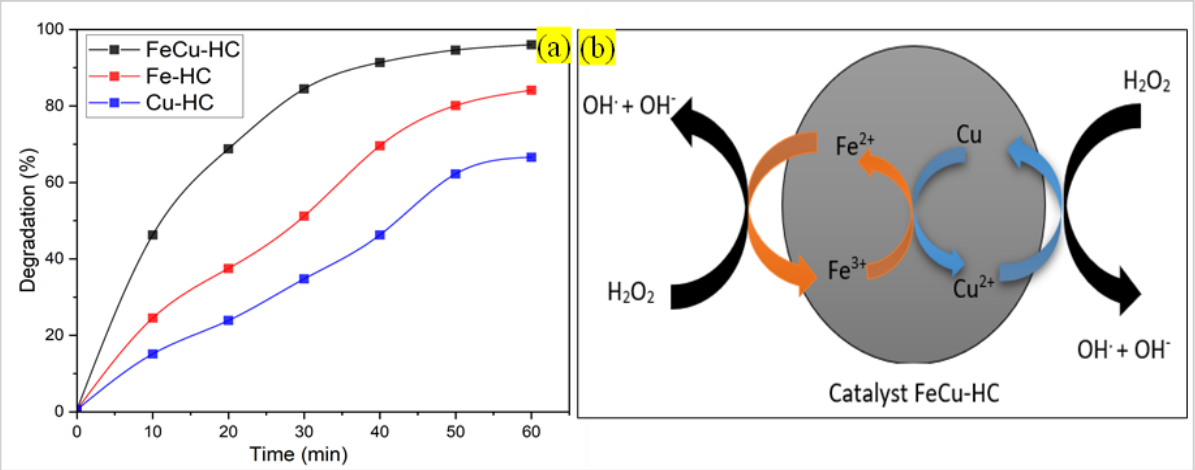


Figure 65 : (a) Efficacité de dégradation (%) de la MO par les différents catalyseurs préparés, (b) schéma des réactions de Fenton hétérogènes par le catalyseur FeCu-HC

6. Optimisation des conditions de dégradation par modulation statistique

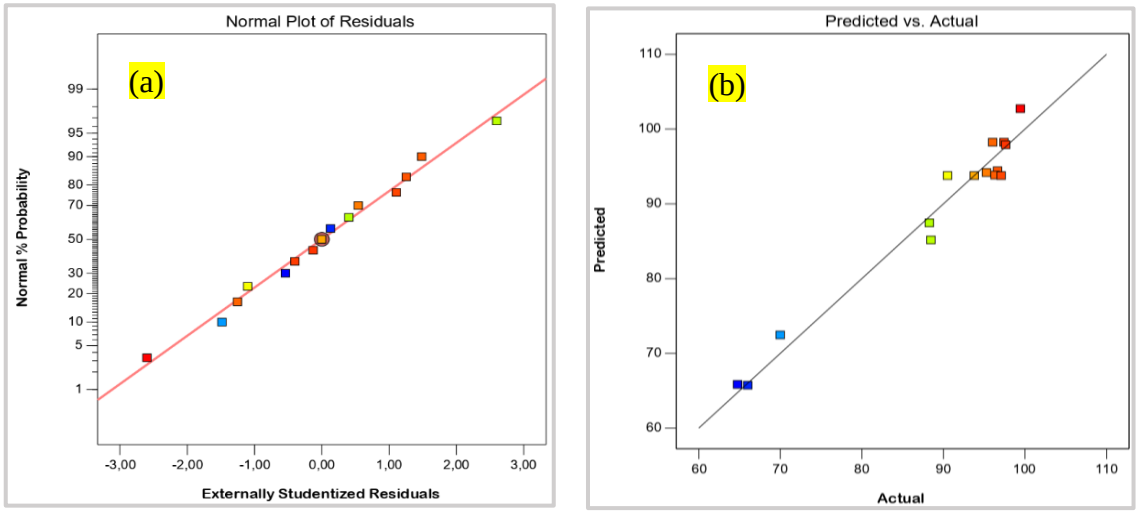


Figure 66:(a) Représentation des résidus normalisés, (b) Représentation des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles du modèle

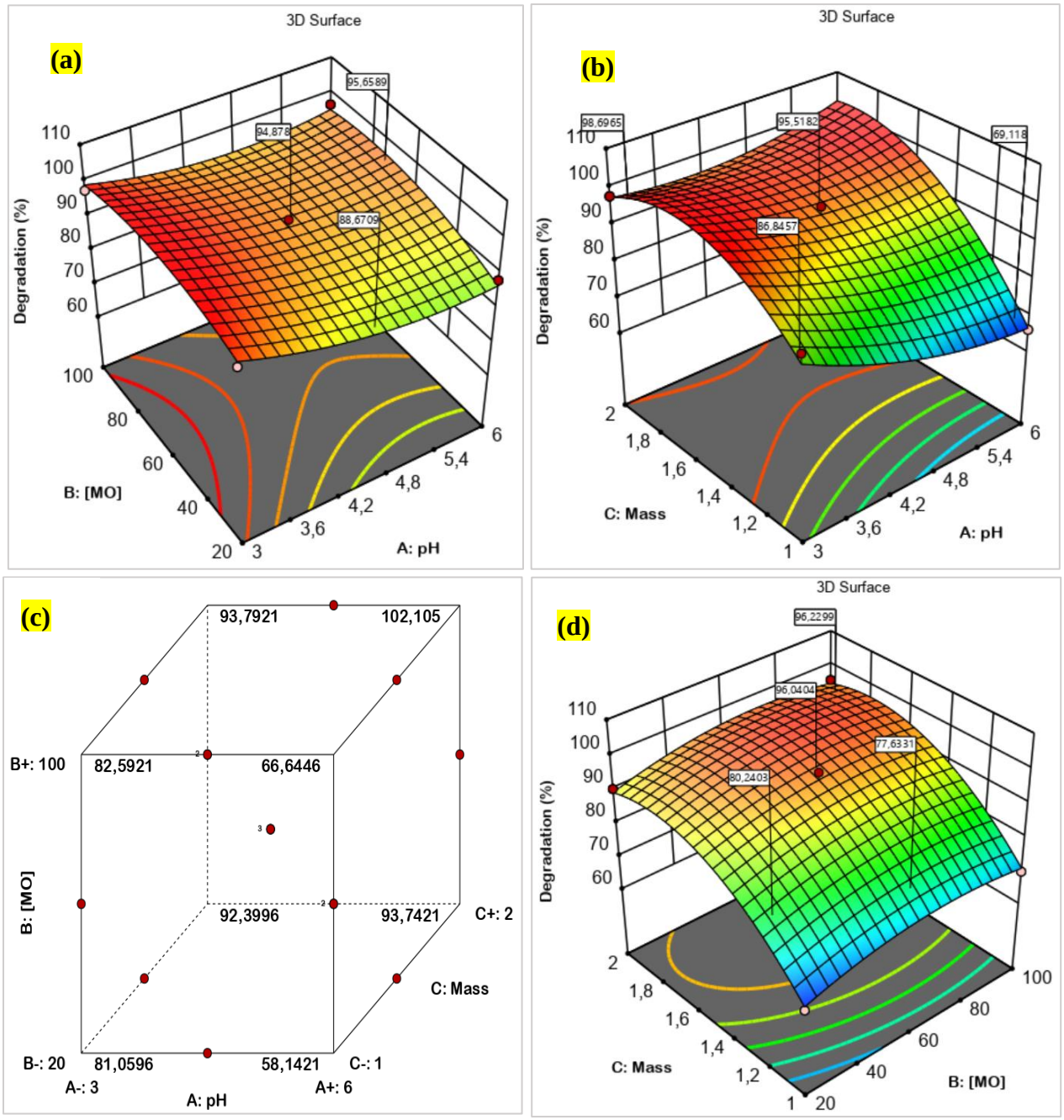


Figure 67 : Surface de réponse 3D illustrant l'impact des trois variables étudiées sur l'efficacité de la dégradation du méthyl orange par le procédé Fenton hétérogène avec le catalyseur FeCu-HC

Le catalyseur FeCu-HC a été intégré dans le modèle Box-Behnken Design (BBD) avec une matrice de 15 expériences, visant à identifier les conditions expérimentales optimales pour une réaction d'oxydation efficace. Les données correspondantes sont résumées dans le tableau 33. L'analyse BBD a été réalisée en trois exemplaires avec des conditions de point central (X_1 = 4.5, X_2 = 60 mg/L, et X_3 = 1.5 g/L pour le pH, la concentration de MO, et la masse du catalyseur, respectivement). La validité des tests du modèle statistique est évaluée, en partie, sur la base des résultats de l'analyse de variance (ANOVA) présentés dans le tableau 34. Les

valeurs du ratio moyen carré du modèle, les valeurs F indiquées et les valeurs P de l'intervalle de confiance des termes du modèle ont été déterminées à 95 %, ce qui signifie que les valeurs P < 5 % garantissent la signification du modèle (Assila et al., 2023). Par conséquent, les valeurs de F (31.98) et de P (0.0007) démontrent que la validation statistique est très significative. L'influence la plus significative sur l'efficacité de dégradation de MO a été déterminée comme étant la masse du catalyseur FeCu-HC (valeur F = 160.35), suivie de l'influence modeste de la concentration de MO (F = 7.17), de l'effet du pH de la solution (valeur F = 15.62) et de l'effet d'interaction entre le pH et la masse (F = 21.54). Cependant, il est possible que le bruit soit la seule raison pour laquelle l'importante valeur de manque d'ajustement de 29.06 % puisse être absente. Le modèle s'ajuste bien lorsqu'il n'y a pas de manque d'ajustement significatif. De plus, les valeurs des coefficients de corrélation R^2 = 0.98 et $R^2_{ajusté}$ = 0.95 montrent que le modèle créé est très prédictif et bien adapté aux valeurs expérimentales (Boutra et al., 2022). En outre, une corrélation positive substantielle a été trouvée entre les valeurs anticipées et expérimentales de l'efficacité de dégradation de MO par le procédé hétérogène de Fenton utilisant le catalyseur FeCu-HC, comme le montrent les données affichées dans les figures 66a et 66b. Ensuite, le point de données correspondait presque exactement à une ligne droite sur le graphique de probabilité normale des résidus. Cela indique la performance efficace du modèle, confirmant sa pertinence pour la dégradation des polluants organiques par le procédé hétérogène de Fenton. L'équation 3 représente la relation polynomiale du second ordre, établissant la régression entre les trois paramètres et la réponse de l'efficacité de dégradation.

$$\textbf{Taux de dégradation (\%)} = 94.92 - 3.65X_1 + 2.47X_2 + 11.70X_3 + 1.74X_1X_2 + 6.06X_1X_3 - 0.03X_2X_3 + 3.75X_1^2 - 4.08X_2^2 - 10.79X_3^2 \qquad \textbf{équation : 3}$$

Les symboles X_1, X_2 et X_3 représentent respectivement les variables indépendantes du pH de la solution, de la concentration en MO et de la masse du catalyseur FeCu-HC. Un effet antagoniste est indiqué par la présence d'un signe négatif devant les termes observés, tandis qu'un effet synergique est marqué par un signe positif (Khouni et al., 2010). L'analyse de l'équation révèle l'impact significatif de la masse du catalyseur sur la réaction de Fenton hétérogène, tout en indiquant que l'interaction entre la concentration en MO et la masse du catalyseur n'est pas importante dans ce contexte.

Tableau 33: Codes et variables de la matrice BBD et données expérimentales pour l'efficacité de l'élimination de la MO

	Variables			Réponse	
Run	**A : pH**	**B : [MO] (mg/L)**	**C: $m_{(FeCu-HC)}$ (g/L)**	**Taux de dégradation (%)**	
				Expérimental	**Prédite**
1	3.0	100	1.5	97.43	98.25
2	6.0	100	1.5	96.64	94.43
3	4.5	60	1.5	93.78	93.79
4	3.0	60	1.0	88.47	85.17
5	4.5	60	1.5	90.51	93.79
6	6.0	20	1.5	88.28	87.46
7	3.0	60	2.0	97.64	97.91
8	4.5	60	1.5	97.08	93.79
9	3.0	20	1.5	96.04	98.25
10	4.5	100	1.0	69.99	72.47
11	6.0	60	2.0	99.44	102.74
12	4.5	20	1.0	64.76	65.85
13	6.0	60	1.0	66.01	65.74
14	4.5	100	2.0	95.28	94.19
15	4.5	20	2.0	96.33	93.85

Tableau 34: Analyse ANOVA du modèle quadratique pour le taux de dégradation (%)

Source	**Somme des carrés**	**dl**	**Moyenne des carrés**	**F-value**	**P-value**	**Remarques**
Model	1965.58	9	218.40	31.98	0.0007	**Significatif**
A-pH	106.65	1	106.65	15.62	0.0108	
B-[MO]	48.96	1	48.96	7.17	0.0440	
C-Masse	1095.12	1	1095.12	160.35	< 0.0001	
AB	12.15	1	12.15	1.78	0.2399	
AC	147.14	1	147.14	21.54	0.0056	
BC	0.0049	1	0.0049	0.0007	0.9797	
A^2	52.05	1	52.05	7.62	0.0398	
B^2	61.48	1	61.48	9.00	0.0301	

C^2	429.71	1	429.71	62.92	0.0005	
Manque d'adéquation	27.16	3	9.05	2.59	0.2906	**Non significatif**
Erreur pure	6.99	2	3.49			
Cor Total	1999.73	14				
Std. Dev.	2.61		**R^2**	0.9829		
Moyenne	89.00		**$R^2_{ajusté}$**	0.9522		
C.V. %	2.94		**$R^2_{prédit}$**	0.7748		
Précision de l'Adéquation				16.9454		

Les figures 67a, 67b, 67c et 67d présentent des graphiques de surface de réponse tridimensionnels (3D) pour la décoloration de MO en fonction du pH de la solution, de la masse du catalyseur FeCu-HC et de la concentration en [MO]. La figure 67a montre l'effet du pH par rapport à la concentration en MO sur l'efficacité de décoloration. Une augmentation de la concentration en MO de 20 à 100 mg/L entraîne une augmentation de 7.5 % de l'efficacité de décoloration. D'autre part, une augmentation du pH de 3 à 6 entraîne une légère diminution du taux de décoloration, d'environ 8 %. La figure 67b montre l'effet de la masse du catalyseur FeCu-HC en fonction du pH de la solution. Une augmentation de la dose de catalyseur de 1g/L à 2g/L entraîne une augmentation du taux de décoloration d'environ 10%, confirmant l'importance de la masse dans les résultats obtenus (Tableau 34). D'autre part, une augmentation du pH de la solution entraîne une diminution d'environ 14 %. À partir de la figure 67c, nous pouvons conclure qu'en 60 minutes, avec une plage d'environ 1.7 g/L pour la masse du catalyseur et une concentration élevée en MO d'environ 80 mg/L, une élimination de la décoloration de plus de 98.5 % peut être obtenue. Cependant, à mesure que leurs doses diminuent, l'efficacité de décoloration diminue.

7. Fonction de désirabilité utilisée pour l'optimisation numérique

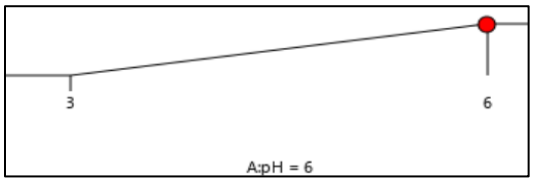
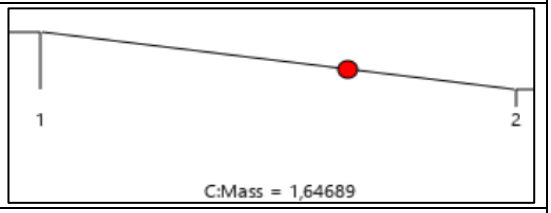
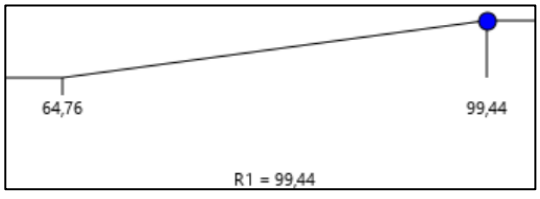
L'un des objectifs de cette étude est d'atteindre une efficacité maximale de la dégradation selon les critères mentionnés dans le tableau 35. La meilleure solution parmi celles déterminées par la fonction de désirabilité est la plus grande valeur de la fonction D (figure 68), qui correspond aux ratios énumérés dans le tableau 36.

Tableau 35: Valeurs expérimentales et prédites pour l'efficacité de la dégradation de la MO (%) dans des conditions optimales

Facteur codé	**Facteur**	**Valeur**	**Prédiction optimale du modèle**	**Confirmation expérimentale du modèle**	**Erreur (%)**
A=X_1	**pH**	6.00	**Taux de décoloration (%)**	**Taux de décoloration (%)**	
B=X_2	**[MO] (mg/L)**	100.00	99.43	98.97	0.46*
C=X_3	**Masse du catalyseur (g/L)**	1.65			

* : pourcentage d'erreur entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle

Tableau 36: Objectifs et Contraintes pour l'optimisation numérique des trois objectifs sélectionnés en fonction de désirabilité (Désirabilité = 1.00)

Nom	**Objectif**	**Valeur minimale**	**Valeur maximale**	**Importance**	**Graphe**
A :pH	Maximiser	3	6	3	
B:[MO]	Maximiser	20	100	4	
C:Mass	Minimiser	1	2	1	
R (%)	Maximiser	64.76	99.44	5	

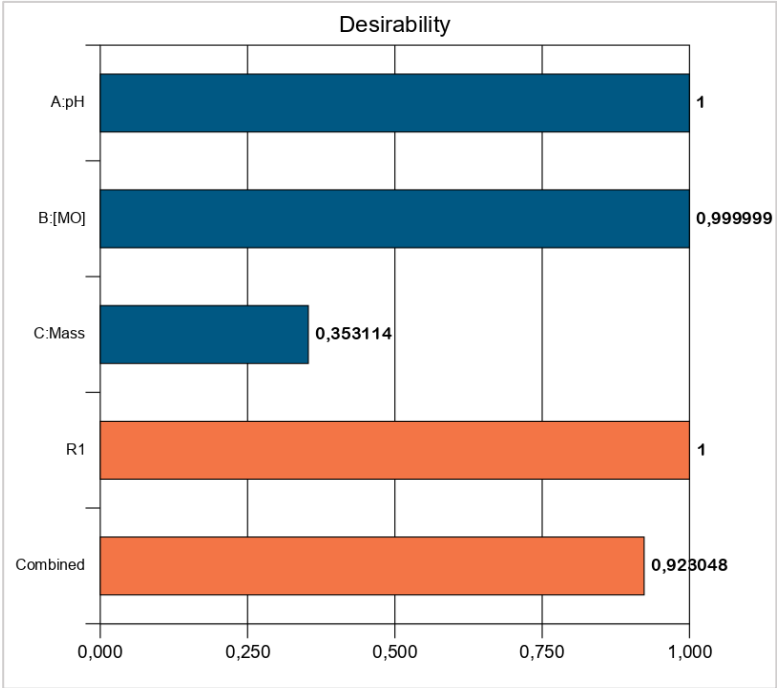


Figure 68: Désirabilité pour l'optimisation du taux de dégradation à l'aide du plan BBD

L'option de point de prédiction du logiciel Design Expert a été utilisée pour optimiser les variables du processus hétérogène de Fenton. Le tableau 35 montre les valeurs prédites et observées pour l'efficacité de dégradation des MO dans des conditions optimales. Pour valider la méthodologie de surface de réponse (MSR) basée sur la conception de Box-Behnken sous les conditions d'optimisation sélectionnées, des expériences ont été menées pour la décoloration d'une solution aqueuse. Il a été observé que l'efficacité de dégradation expérimentale (98.97 %) et l'efficacité de dégradation prédite (99.43 %) présentaient une erreur de 0.5 %. Par conséquent, il a été confirmé que l'équation 2 était capable de calculer avec précision le taux de dégradation du polluant organique dans la solution aqueuse.

8. Production de radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$)

La dégradation de la matière organique (MO) a été surveillée lors des tests par balayage UV/Vis sur l'ensemble des longueurs d'onde disponibles (Guetni et al., 2022; Wang et al., 2019). Comme illustré dans la Figure 69a, la matière organique (MO) a montré une absorption significative du rayonnement autour de 465 nm (Adachi et al., 2022). L'intensité du signal à 465 nm diminue avec le temps d'oxydation croissant jusqu'à ce qu'aucun signal ne soit détecté dans la plage des longueurs d'onde analysées. Aucun autre signal UV/Vis n'a été observé lors de l'analyse de l'échantillon, ce qui indique l'absence de toute radiation absorbante intermédiaire à cette longueur d'onde. Cette illustration montre comment le méthyl orange se dégrade et perd sa couleur en raison de la réaction hétérogène de Fenton, qui altère le chromophore du colorant (Chen et al., 2008). Afin de mieux comprendre le mécanisme, une expérience de piégeage a été

réalisée pour étudier le rôle des radicaux (OH·), Dans la réaction de Fenton. Les résultats présentés dans la Figure 69b indiquent que l'ajout de n-butanol (10 mM) a considérablement réduit l'efficacité de dégradation de MO. Cela suggère que les principales espèces actives dans le processus de Fenton hétérogène qui décomposent MO sont les radicaux OH· (Liu et al., 2013).

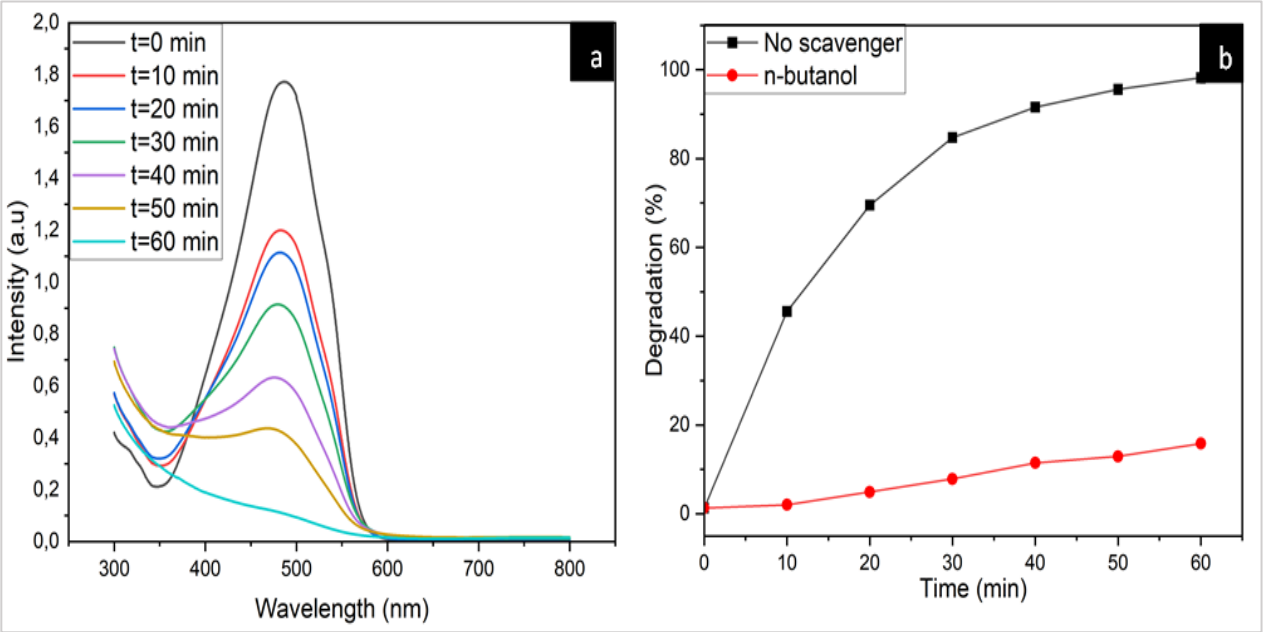


Figure 69: (a) Spectres d'absorption UV-Visible de la dégradation de la MO par le catalyseur FeCu-HC pendant le temps de réaction. (b) Dégradation de la MO par le système FeCu-HC/H_2O_2 avec ou sans agent de piégeage (OH·)

9. Réutilisation et stabilité du catalyseur FeCu-HC

Contrairement aux catalyseurs homogènes, la caractéristique la plus importante des catalyseurs hétérogènes est leur capacité à être recyclés et réutilisés après chaque réaction. Après chaque cycle, le catalyseur Fe/Cu-HC a été récupéré, nettoyé avec de l'eau distillée, séché à 100°C, puis calciné pendant trois heures à 400°C pour évaluer sa stabilité (Zhang et al., 2021). L'efficacité de la dégradation du colorant (R%) atteinte à la fin de chaque essai expérimental était de 98.32 %, 98.16 %, 96.89 %, 96.74 % et 96.72 %, respectivement, comme illustré dans la Figure 70. Ces valeurs indiquent que, même après cinq expériences consécutives, l'efficacité de dégradation du polluant organique est restée constamment au-dessus de 96 %. Cette performance constante confirme que le catalyseur bimétallique Fe/Cu-HC démontre une stabilité significative et est bien adapté pour une réutilisation dans d'autres processus de dégradation. En outre, la fuite du site actif métallique et le blocage du site actif suite à l'accumulation de l'intermédiaire adsorbé sur la surface du catalyseur pourraient être la cause de la légère diminution de l'activité oxydante du catalyseur (1.65 %) (Tang and Wang, 2019).

La lixiviation du fer et du cuivre du catalyseur FeCu-HC a été évaluée dans des solutions de colorants traitées à l'aide de la méthode PCI-SEO afin de confirmer davantage cette stabilité (tableau 37). Après cinq cycles, la lixiviation moyenne du fer a été limitée à 3.42 mg/L et celle du cuivre à 5.02 mg/L, démontrant ainsi la capacité robuste de l'hydrochar (HC) à retenir à la fois le fer et le cuivre. L'analyse FT-IR du catalyseur FeCu-HC au cours des 5 cycles est présentée à la figure 71. Les spectres du catalyseur hétérogène Fenton FeCu-HC après les dégradations successives ne montrent aucun changement significatif, ce qui confirme que le catalyseur lui-même est très stable et peut conserver une bonne activité catalytique sur une période prolongée (Ganiyu et al., 2016). Ces résultats suggèrent que le catalyseur FeCu-HC, tel qu'il a été préparé, présente une excellente stabilité et des performances de recyclage remarquables.

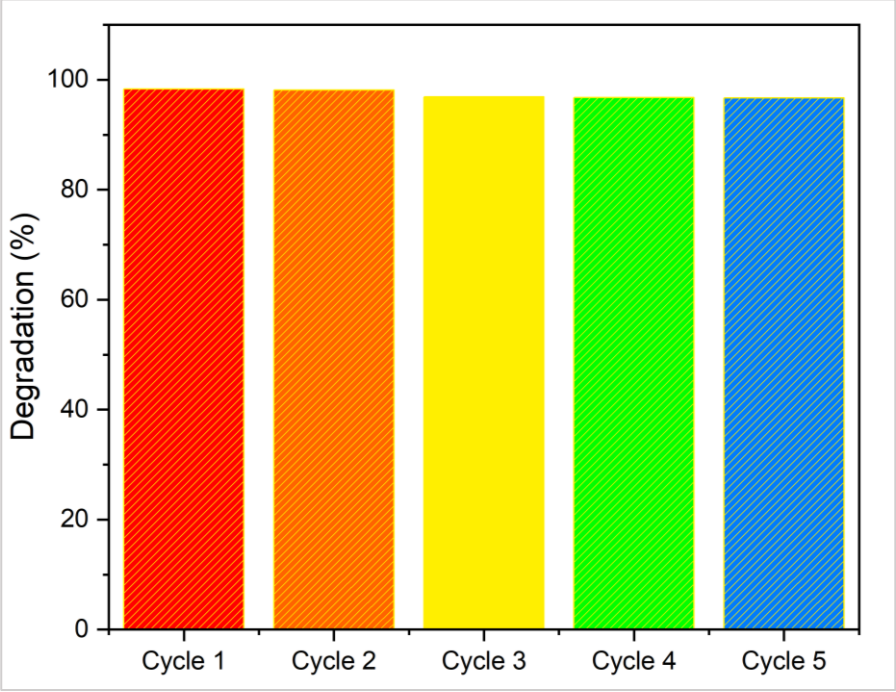


Figure 70: Efficacité de la dégradation du méthyl orange (MO) (%) à travers des cycles consécutifs dans la réaction de Fenton hétérogène avec FeCu-HC. Conditions de réaction : [MO] =100 mg/L, masse du catalyseur =1.65 g/L, [H_2O_2] = 4 mM, pH = 6, T = 35+2°C

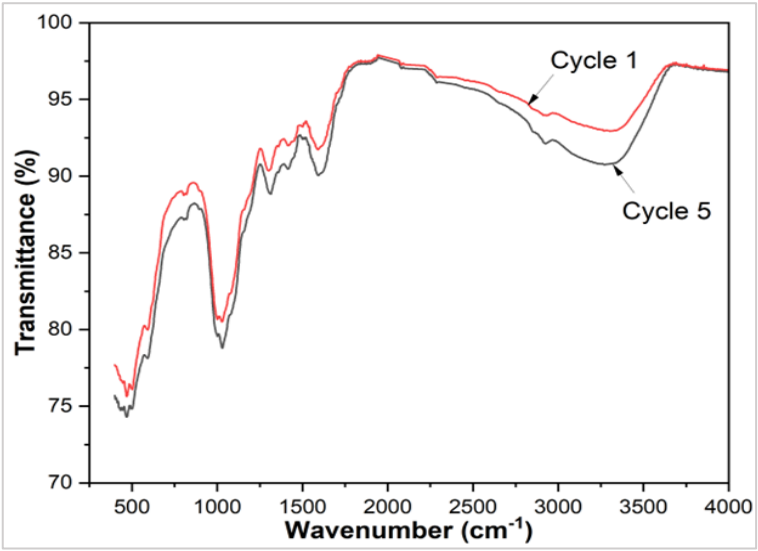


Figure 71 : Spectres FTIR du FeCu-HC pour le cycle 1 et le cycle 5

Tableau 37: Lixiviation du Fe et du Cu après 5 cycles de recyclage

Numéro de recyclage	Lixiviation du fer (mg/L)	Lixiviation du cuivre (mg/L)
1	5.535	8.711
2	3.345	7.369
3	2.747	3.939
4	2.725	2.597
5	2.756	2.487

Tableau 38 : Comparaison de la dégradation de la matière organique par le procédé Fenton hétérogène utilisant différents catalyseurs dans diverses conditions optimales

Catalyseur	Conditions optimales	Taux de dégradation	Référence
Fe/Cu-MMT	Masse du catalyseur = 1.5 g/L, [RhB] = 100 mg/L ,[H_2O_2] = 5 mM/L, t= 90 min, pH= 7	87.90 %	(Zhang et al., 2021)
FeCu-HC	Masse du catalyseur = 1.65 g/L, [MO] = 100 mg/L, [H_2O_2] = 4 mM/L, t=60 min, pH= 6	98.97%	**Cette étude**
$CuFe_2O_4$	Masse du catalyseur = 0.1 g/L, [MB] = 50 mg/L, [H_2O_2] = 0,5 mM/L, t=25 min, pH= 3.2	74.00 %	(Qin et al., 2018)
CuFeZSM-5	Masse du catalyseur = 0.3 g/L, [R6G] =100 mg/L, [H_2O_2] = 40 mM/L, t=45 min, pH= 3.4	100.00 %	(Dükkanci et al., 2010)
Pepper stalks BC/$CuFeO_2$	Masse du catalyseur = 0.5 g/L, [TC] =20 mg/L ,[H_2O_2] = 50 mM/L, t=300 min, pH= 6.3	100.00 %	(Xin et al., 2021c)
CuFe@biochar	Masse du catalyseur = 15 mg/L, [MB] =50mg/L, [H_2O_2] = 16 mM/l, t=20 min, pH= 2.5	100 %	(Liu et al., 2022)

Le Tableau 38 compare l'efficacité du catalyseur FeCu-HC dans la dégradation de la matière organique (MO) avec les résultats d'une étude précédente. Cette comparaison porte sur le traitement de colorants synthétiques par le procédé de Fenton hétérogène, en utilisant différents catalyseurs solides et en les appliquant dans diverses conditions optimales (pH, dose de H_2O_2, concentration de polluant organique, masse du catalyseur, temps de réaction). Dans notre étude, cette comparaison met en évidence une efficacité de dégradation particulièrement élevée de la matière organique (MO) (98.97 %) par rapport aux autres catalyseurs mentionnés. Il convient de noter que ces résultats ont été obtenus en utilisant une masse réduite de catalyseur, ainsi qu'une concentration élevée de polluant organique, dans une solution dont le pH a été maintenu à 6. Cela suggère que le catalyseur FeCu-HC est un bon choix pour une réaction de Fenton hétérogène. Ces résultats indiquent que les différents systèmes catalytiques réagissent de manière distincte, ce qui complique la généralisation des conditions optimales pour maximiser la dégradation de la matière organique d'un système à l'autre.

10. Application sur une solution colorée synthétique

10.1. Détermination des longueurs d'onde des absorbances maximales des rejets synthétiques

Une solution fille de méthyl orange (MO) et de méthyl violet (MV), chacune à une concentration de 100 mg·L⁻¹, a été préparée, puis soumise à un balayage spectral dans la plage de longueurs d'onde de 400 à 800 nm. Comme le montre la figure 72, des pics d'absorption ont été observés aux longueurs d'onde de 464 nm et 584 nm.

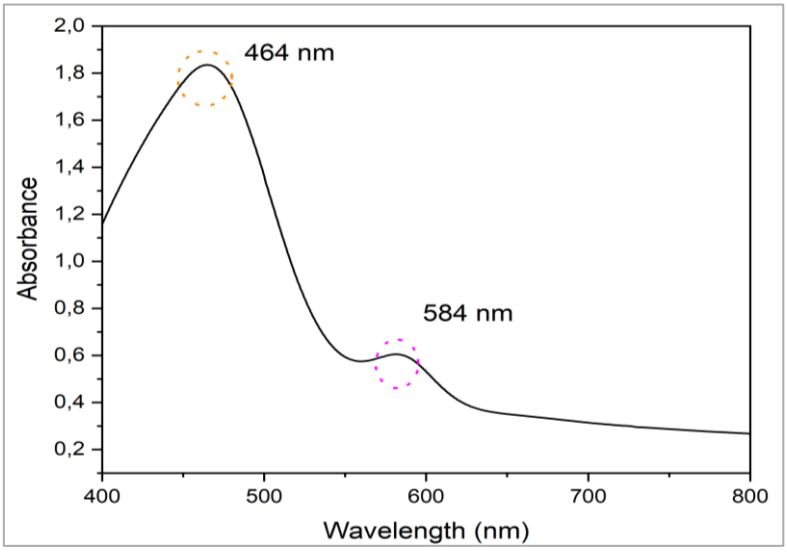


Figure 72:Balayage spectral du mélange de solutions de MO et de MV à une concentration de 100 mg·L⁻¹

10.2. Test de l'efficacité de dégradation du mélange synthétique

Dans le cadre de l'application des procédés de traitement, la concentration des polluants organiques constitue un facteur crucial influençant l'efficacité de la dégradation. La figure 73 illustre l'efficacité de dégradation des colorants méthyl orange (MO) et méthyl violet (MV) par le procédé Fenton hétérogène, montrant une augmentation significative en fonction du temps d'électrolyse. Après 60 minutes, les taux de dégradation atteignent respectivement 83.24 % pour le MO et 98.72 % pour le MV, ce qui indique une réactivité plus élevée et une dégradation plus efficace du MV par rapport au MO dans les mêmes conditions expérimentales. De plus, ces résultats indiquent que le procédé Fenton hétérogène favorise une dégradation plus prononcée du méthyl violet, probablement en raison des différences structurelles entre les deux colorants (Le méthyl orange appartient au groupe des azoïques et possède un cycle aromatique. En revanche, le méthyl violet (MV) ne contient pas de groupe azoïque, bien que sa structure chimique comprenne des cycles aromatiques), lesquelles affectent leur réactivité avec les radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$) générés durant l'électrolyse.

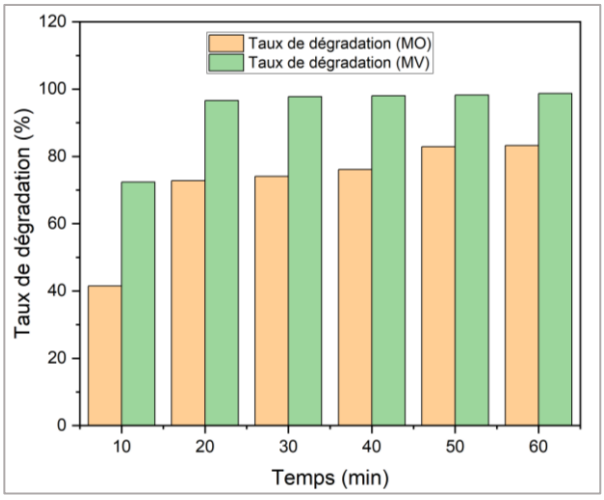


Figure 73:Évolution de la dégradation du mélange synthétique. Conditions de réaction : masse de catalyseur = 1.65 g/L, [mélange] = 100 mg/L, pH = 6, [H_2O_2] = 4 mM, T = 35+ 2°C, t = 60 min

Conclusion

En conclusion, un catalyseur de Fenton hétérogène efficace à base d'hydrochar de coque d'amande codopé avec du fer et du cuivre (FeCu-HC) a été préparé avec succès par la méthode de carbonisation hydrothermique suivie d'une pyrolyse. L'impact des trois paramètres expérimentaux sur le taux de dégradation du méthyl orange (MO) a été évalué en utilisant une conception de Box-Behnken couplée à une méthodologie de surface de réponse. Dans des conditions optimales (masse du catalyseur = 1.65 g/L, [MO] = 100 g/L, pH = 6), un taux de

dégradation de 98.97 % pour le MO a été obtenu par le processus de Fenton hétérogène. Les radicaux hydroxyles (OH·) jouent un rôle prédominant dans la dégradation du méthyl orange par le processus de Fenton hétérogène. Le catalyseur bimétallique FeCu-HC a démontré une activité stable sur 5 cycles d'utilisation avec une perte minimale d'efficacité. Cette étude a fourni une approche technique simple et peu coûteuse pour la préparation d'un catalyseur bimétallique hautement efficace à base d'hydrochar pour le traitement des eaux usées contaminées par un colorant azoïque. Les futures recherches se concentreront sur l'application de catalyseurs dérivés de biomasse dans le traitement des eaux usées, y compris la dégradation d'autres polluants, l'optimisation des processus et l'évaluation des coûts.

Conclusion générale

La gestion des déchets biogéniques, qu'ils soient de source domestique ou industrielle, est considérée comme un problème environnemental critique dans les pays d'Afrique en développement en raison d'un manque de connaissances scientifiques et de législation spécifique pour une gestion durable. La crise de la pollution liée aux déchets est une préoccupation mondiale, nécessitant une gestion environnementale efficace pour garantir un développement durable à l'échelle globale. Toutefois, Il existe plusieurs méthodes de gestion des déchets, par exemple la fermentation, le bio-raffinage, la pyrolyse, la gazéification et la digestion anaérobie. Cependant, les impacts environnementaux, tels que la production de gaz à effet de serre issue de la fermentation, les émissions de CO_2 libérées par le bio-raffinage, ainsi que les émissions de polluants atmosphériques comme les particules fines, les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatils (COV) s'ils ne sont pas correctement contrôlés, sont les principales préoccupations liées à l'incinération et à la mise en décharge. En revanche, ces déchets solides peuvent être utilisés et exploités dans plusieurs domaines et transformés en matériaux utiles qui offrent une alternative plus écologique aux produits conventionnels. Cela permet de préserver les écosystèmes naturels et de réduire la pollution de l'air, de l'eau et des sols. D'une part, L'augmentation de la pollution de l'eau est de plus en plus préoccupante en raison de la croissance démographique et des rejets d'eaux usées industrielles non traitées ou partiellement traitées, créant un sérieux problème. Bien que de nombreuses méthodes soient disponibles pour éliminer les polluants réfractaires, les coûts élevés et les problèmes de sous-produits toxiques empêchent leur déploiement à grande échelle. Lorsqu'un procédé d'oxydation avancée est choisi pour le traitement des eaux usées, les sous-produits générés par certains POA sont toxiques ou nocifs, nécessitant un traitement supplémentaire, ce qui augmente le coût. Par conséquent, il est impératif de développer des catalyseurs dérivés de matériaux naturels pour les procédés d'oxydation avancée, afin de garantir une efficacité optimale dans le traitement des eaux usées et d'assurer une gestion économique des déchets biogéniques.

Cette recherche visait à perfectionner les technologies de traitement des eaux usées en adoptant une approche axée sur l'utilisation de ressources naturelles, dans le but de minimiser leur impact sur l'environnement. Dans ce travail de recherche, les investigations ont principalement porté sur l'élaboration, l'optimisation, la caractérisation et l'évaluation des performances de nouveaux types de matériaux biosourcés synthétisés à partir de déchets biogéniques disponibles localement, tels que les glands de chêne vert, le cactus, résidus de bois, les coques d'amandes provenant de l'industrie agroalimentaire. Parmi les méthodes d'élaboration étudiées, on trouve

la carbonisation hydrothermale (CHT) associée à la fonctionnalisation in situ et à l'activation chimique, avec pour objectif de créer des matériaux carbonés poreux et dopés, possédant des propriétés physico-chimiques contrôlées et remarquables. L'efficacité des biomatériaux de glands de chêne vert et de cactus a été évaluée pour l'élimination des effluents textiles par le procédé de coagulation-floculation. Les performances des catalyseurs carbonés synthétisés ont été évaluées pour l'élimination de polluants organiques, notamment le colorant textile (méthyl orange), par le procédé d'oxydation avancée Fenton hétérogène.

Dans le chapitre 2, l'élimination de la turbidité et de la décoloration des effluents de textiles par le procédé de coagulation-floculation ont été réalisés par deux biomatériaux, le gland de chêne vert et cactus comme biocoagulant, et jus de cactus comme biofloculant. L'étude de l'influence des facteurs expérimentaux, tels que l'effet du jus de cactus, le pH, et la dose des deux biocoagulants (glands de chêne vert et cactus), sur le taux d'élimination de la turbidité et de la décoloration a été réalisée pour tester leur contribution à l'optimisation du procédé de coagulation floculation. Pour ce faire, un plan de Box Behnken couplé à la méthodologie de surface de réponse a été réalisé à fin d'examiner l'influence de biocoagulant (X_1), de biofloculant (X_2), du pH de solution (X_3) sur l'efficacité d'élimination de la turbidité et de la décoloration. Les tests ANOVA ont révélé un excellent modèle de régression linéaire avec une forte corrélation. Dans des conditions optimales, les expériences de coagulation-floculation des eaux usées textiles ont montré un taux d'élimination maximal de 90.34 % pour la turbidité et de 69.46 % pour la décoloration. Les résultats de cette étude indiquent que la technique de coagulation-floculation utilisant les glands de chêne vert et la poudre de cactus comme coagulants, ainsi que le jus de cactus comme floculant naturel, s'est avérée être une méthode durable et efficace pour traiter les eaux usées polluantes plus complexes et fluctuantes, telles que les eaux usées textiles.

Dans le chapitre 3, la dégradation du méthyl orange par le procédé Electro-Fenton a été réalisée par l'initiation des réactions entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) dans une cellule en verre cylindrique non divisée, avec une électrode en graphite de carbone et une électrode en acier inoxydable. Un plan d'expérience de Box-Behnken (BBD) couplé à la méthodologie de surfaces de réponse à trois facteurs, la concentration de colorant [MO], le courant appliqué (I_C), et la concentration de fer [Fe^{2+}] a été utilisée pour déterminer les paramètres de fonctionnement optimaux pour la réponse du taux de décoloration. Les résultats de l'ANOVA montrent que les efficacités d'élimination du MO étaient de 94.9 % aux conditions de fonctionnement optimales pour les processus Electro

Fenton. L'analyse UV-vis a indiqué que le méthyl orange est d'abord oxydé en intermédiaires incolores (principalement des acides aliphatiques) au fur et à mesure du temps d'électrolyse, puis en dioxyde de carbone. Les résultats ont également montré que la MSR était une technique puissante pour optimiser les conditions opérationnelles des processus Electro Fenton pour l'élimination du MO.

Dans le chapitre 4, un processus simple de synthèse de catalyseur carbonés dopés au fer (II) à partir de déchets de sciure de bois a été mis au point, impliquant la carbonisation hydrothermale catalysée par l'acide citrique. À cette fin, un plan BBD utilisant la méthodologie de surface de réponse a été mis en place pour examiner l'influence de la concentration de polluant organique (MO), de la masse du catalyseur (5%Fe@BC) et de la température de la solution aqueuse (T) sur le taux de dégradation. Les données de caractérisation (FTIR, MEB-EDS, DRX) indiquent que le matériau préparé (5%Fe@BC) a incorporé les éléments de fer de façon efficace, confirmant ainsi la réussite du dopage. L'analyse des radicaux piégés ($OH^{\cdot}$) et l'évolution des spectres d'absorption UV-visible de la solution de MO ont mis en évidence que la génération des radicaux ($OH^{\cdot}$) jouait un rôle central dans le mécanisme réactionnel de dégradation du MO. Dans des conditions optimales (0.50 g/L pour la masse du catalyseur, 50 mg/L pour la concentration de polluant organique, et 35.5°C pour la température), un taux de dégradation du MO de 93% a été atteint. Cette étude présente une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour synthétiser un catalyseur de haute performance à base de sciure de bois dopés au Fer pour la décontamination de l'eau par des processus de Fenton hétérogène.

Le chapitre 5 traite la transformation des déchets solides de coquilles d'amande (AS) en hydrochar par carbonisation hydrothermale assistée par hydroxyde de potassium (KOH), associée à une activation chimique pour obtenir un hydrochar carboné efficace. Par la suite, ce matériau a été immergé dans une solution contenant des ions de fer et de cuivre, puis soumis à une pyrolyse à 500 °C pendant 2 heures afin de synthétiser un catalyseur bimétallique (FeCu-HC). Les résultats expérimentaux montrent que l'efficacité de dégradation du MO par les catalyseurs bimétalliques est supérieure à celle des catalyseurs monométalliques. Afin de maximiser le taux de dégradation du polluant organique, un plan d'expérience de Box-Behnken de 15 essais a été élaboré en utilisant trois facteurs : le pH de la solution, la concentration de MO, et la masse du catalyseur (FeCu-HC). Cette approche a été couplée à la méthodologie de surface de réponse pour optimiser les conditions expérimentales. Sous les conditions d'optimisation sélectionnées, à savoir un pH de 6, une concentration de MO de 100 mg/L et une masse de catalyseur de 1.65 g/L, une efficacité de dégradation expérimentale de 98.97 % a été

atteinte. En outre, l'étude de la stabilité du catalyseur Fenton hétérogène Fe/Cu-HC après cinq cycles d'élimination du méthyl orange (MO) montre un taux de dégradation toujours supérieur à 96%. De plus, l'analyse FT-IR après ces cinq cycles ne révèle pas de changements significatifs dans la structure du catalyseur (pics), ce qui confirme que le catalyseur possède une excellente stabilité et des performances de recyclage remarquables. Les résultats obtenus pour les quatre chapitres ont été satisfaisants, démontrant une amélioration significative de la performance des procédés de traitement des polluants organiques. En effet, le taux d'élimination atteint environ 69.46 % pour la coagulation-floculation, environ 94.9 % pour l'Electro-Fenton, 93.00 % pour le procédé Fenton hétérogène (Fe@BC) et environ 98.97 % pour le procédé Fenton hétérogène à base de catalyseurs bimétalliques (FeCu-HC). De plus, les résultats de cette thèse ont confirmé qu'il est possible de transformer les déchets biogéniques en matériaux carbonés respectueux de l'environnement et de grande valeur, avec une efficacité élevée pour l'élimination des polluants organiques dans des solutions aqueuses.

Perspectives

Cette étude peut constituer une base solide pour développer des initiatives et des stratégies d'affaires destinées à lancer le processus de fabrication de biocatalyseurs. Elle a pour but d'évaluer leur efficacité à l'échelle pilote avant de passer à une production industrielle à large échelle dédiée au traitement des eaux usées. L'un des défis majeurs dans l'industrie des procédés d'oxydation avancée est la difficulté à évaluer et à caractériser l'efficacité de la dégradation des contaminants en temps réel, ce qui est crucial pour optimiser les conditions de réaction et améliorer la performance du traitement. Pour les travaux futurs, le coût de fabrication des catalyseurs basés sur la carbonisation hydrothermale doit être calculé et comparé à celui des catalyseurs commerciaux. En outre, les paramètres du processus tels que la taille et le type de déchets en amont, la température de chauffage, etc. doivent être étudiés, ce qui sera bénéfique pour la production à grande échelle. Le processus de conversion des déchets solides en catalyseurs de Fenton devrait être étendu à d'autres types de déchets, tels que les déchets animaux, afin de les transformer en produits utiles pour des applications environnementales. Les chercheurs futurs doivent étudier l'utilisation de l'intelligence artificielle et des techniques de machine learning pour le contrôle et l'optimisation des POA. La gestion des sous-produits toxiques générés par les procédés d'oxydation avancée reste un défi significatif, nécessitant des avancées technologiques pour leur détection et leur traitement, ouvrant ainsi des opportunités considérables pour l'innovation en matière de traitement des eaux usées. Des études supplémentaires devraient être entreprises pour séparer et analyser la phase aqueuse du processus de carbonisation hydrothermale. De plus, l'hydrochar produit à partir de ces biomasses devrait être évalué pour son potentiel d'application dans les sols agricoles, afin de déterminer sa viabilité pour d'autres utilisations.

Références

Abdallah, M., Hijazi, A., Hamieh, M., Alameh, M., Toufaily, J., Rammal, H., 2016. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). J. Mater. Environ. Sci. 7, 4036–4048.

Abdel-fattah, T.M., Mahmoud, M.E., Ahmed, S.B., Huff, M.D., Lee, J.W., Kumar, S., 2015. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. J. Ind. Eng. Chem. 22, 103–109. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.030

Abu Hasan, H., Alias, J., Arbain, F.N., Sheikh Abdullah, S.R., Kasan, N.A., Muhamad, M.H., 2021. Reusing sago mill effluent as a substrate for bio-based polymeric flocculant fermentation: Optimisation of operational conditions. Environ. Technol. Innov. 23, 101704. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101704

Adachi, A., El, F., Ebraheem, O., Musad, A., Raed, S., 2023a. Iron - doped catalyst synthesis in heterogeneous Fenton like process for dye degradation and removal : optimization using response surface methodology. SN Appl. Sci. https://doi.org/10.1007/s42452-023-05543-0

Adachi, A., El Ouadrhiri, F., El Manssouri, I., Moussaoui, F., El Bourachdi, S., Lahkimi, A., 2023b. Removal of Dyes by Adsorption Process Using Date Pits as Material Environmentally Friendly. Ecol. Eng. Environ. Technol. 24, 181–193. https://doi.org/10.12912/27197050/171494

Adachi, A., El Ouadrhiri, F., Kara, M., El Manssouri, I., Assouguem, A., Almutairi, M.H., Bayram, R., Mohamed, H.R.H., Peluso, I., Eloutassi, N., Lahkimi, A., 2022. Decolorization and Degradation of Methyl Orange Azo Dye in Aqueous Solution by the Electro Fenton Process: Application of Optimization. Catalysts 12, 1–12. https://doi.org/10.3390/catal12060665

Adachi, A., Soujoud, R., El Ouadrhiri, F., Tarik, M., Hmamou, A., Eloutassi, N., Lahkimi, A., 2023c. Cactus and Holm Oak Acorn for Efficient Textile Wastewater Treatment by Coagulation-Flocculation Process Optimization Using Box-Benhken Design. J. Ecol. Eng. 24, 315–328. https://doi.org/10.12911/22998993/162784

Adewuyi, A.S., Adewumi, J.R., 2018. Optimization of Coagulation-Flocculation Process for the Treatment of Wastewater Using Inorganic and Three Natural Coagulants. Futa J. Eng. Eng. Technol. 12, 260–265.

Adeyemo, A.A., Adeoye, I.O., Bello, O.S., 2017. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. Appl. Water Sci. 7, 543–568. https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y

Adjeroud, N., Dahmoune, F., Merzouk, B., Leclerc, J.P., Madani, K., 2015. Improvement of electrocoagulation-electroflotation treatment of effluent by addition of Opuntia ficus indica pad juice. Sep. Purif. Technol. 144, 168–176. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.018

Aghaie-Khouzani, M., Forootanfar, H., Moshfegh, M., Khoshayand, M.R., Faramarzi, M.A., 2012. Decolorization of some synthetic dyes using optimized culture broth of laccase producing ascomycete Paraconiothyrium variabile. Biochem. Eng. J. 60, 9–15. https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.09.002

Akyol, A., Yatmaz, H.C., Bayramoglu, M., 2004. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. Appl. Catal. B Environ. 54, 19–24. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.05.021

Al-Qaradawi, S., Salman, S.R., 2002. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 148, 161–168. https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00086-2

Alcazar-Ruiz, A., Villardon, A., Dorado, F., Sanchez-Silva, L., 2023. Hydrothermal carbonization coupled with fast pyrolysis of almond shells: Valorization and production of valuable chemicals. Waste Manag. 169, 112–124. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.07.004

Alizadeh, S., Sadeghi, H., Vosoughi, M., Dargahi, A., Mokhtari, S.A., 2022. Removal of humic acid from aqueous media using Sono-Persulphate process: optimization and modelling with response surface methodology (RSM). Int. J. Environ. Anal. Chem. 102, 3707–3721. https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1772777

Amiri, F., Mousavi, S.M., Yaghmaei, S., 2011. Enhancement of bioleaching of a spent Ni/Mo hydroprocessing catalyst by Penicillium simplicissimum. Sep. Purif. Technol. 80, 566–576. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.012

Amran, A.H., Zaidi, N.S., Syafiuddin, A., Zhan, L.Z., Bahrodin, M.B., Mehmood, M.A., Boopathy, R., 2021. Potential of carica papaya seed-derived bio-coagulant to remove turbidity from polluted water assessed through experimental and modeling-based study. Appl. Sci. 11. https://doi.org/10.3390/app11125715

Amuda, O.S., Alade, A., 2006. Coagulation / flocculation process in the treatment of abattoir wastewater 196, 22–31. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.039

Antov, M.G., Šćiban, M.B., Petrović, N.J., 2010. Proteins from common bean (Phaseolus vulgaris) seed as a natural coagulant for potential application in water turbidity removal. Bioresour. Technol. 101, 2167–2172. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.020

Arbor, A., 2007. Sorption of Mercuric Ion by Synthetic Nanocrystalline Mackinawite (FeS) 41, 7699–7705.

Ardila-Leal, L.D., Poutou-Piñales, R.A., Pedroza-Rodríguez, A.M., Quevedo-Hidalgo, B.E., 2021. A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases. Molecules 26. https://doi.org/10.3390/molecules26133813

Arias, C., Lluı, P., Centellas, F., Garrido, A., Brillas, E., Marı, R., 2007. Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton ´ a Rodrı 66, 1660–1669. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.039

Assila, O., Barros, Ó., Fonseca, A.M.F., Parpot, P., Soares, O.S.G.P., Pereira, M.F.R., Zerrouq, F., Kherbeche, A., Rombi, E., Tavares, T., Neves, I.C., 2023. Degradation of pollutants in water by Fenton-like oxidation over LaFe-catalysts: Optimization by experimental design. Microporous Mesoporous Mater. 349. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112422

Azzaz, A.A., Ghimbeu, C.M., Jellai, S., El-Bassi, L., Jeguirim, M., 2022. Olive Mill by-Products Thermochemical Conversion via Hydrothermal Carbonization and Slow Pyrolysis: Detailed Comparison between the Generated Hydrochars and Biochars Characteristics. Processes 10. https://doi.org/10.3390/pr10020231

Babar, M., Munir, H.M.S., Nawaz, A., Ramzan, N., Azhar, U., Sagir, M., Tahir, M.S., Ikhlaq, A., Mohammad Azmin, S.N. huda, Mubashir, M., Khoo, K.S., Chew, K.W., 2022. Comparative study of ozonation and ozonation catalyzed by Fe-loaded biochar as catalyst to remove methylene blue from aqueous solution. Chemosphere 307, 135738. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135738

Baird, R.B., Eaton, A.D., Federation, W.E., 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 23rd Edition Item Details :

Bakshi, P.S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K., Kumar, N.S., 2020. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. Int. J. Biol. Macromol. 150, 1072–1083. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113

Baldrian, P., Merhautová, V., Gabriel, J., Nerud, F., Stopka, P., Hrubý, M., Beneš, M.J., 2006. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. Appl. Catal. B Environ. 66, 258–264. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.001

Barhoumi, N., Oturan, N., Olvera-Vargas, H., Brillas, E., Gadri, A., Ammar, S., Oturan, M.A., 2016. Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment. Water Res. 94, 52–61. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.042

Barka, N., Ouzaouit, K., Abdennouri, M., Makhfouk, M. El, 2013. Dried prickly pear cactus (Opuntia ficus indica) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 44, 52–60. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.007

Bel Hadjltaief, H., Da Costa, P., Beaunier, P., Gálvez, M.E., Ben Zina, M., 2014. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. Appl. Clay Sci. 91–92, 46–54. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.01.020

Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., El Harfi, A., 2019. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. Heliyon 5. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711

Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escaleira, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta 76, 965–977. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019

Bhatia, S., Othman, Z., Ahmad, A.L., 2007. Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using Moringa oleifera seeds as natural coagulant. J. Hazard. Mater. 145, 120–126. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.003

Binh, T., Dong, C., Huang, C.P., Chen, C., Hsieh, Shu-ling, Hsieh, Shuchen, 2020. Journal of Environmental Chemical Engineering Fe-Cu bimetallic catalyst for the degradation of hazardous organic chemicals exempli fi ed by methylene blue in Fenton-like reaction. J. Environ. Chem. Eng. 8, 104139. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104139

Boutra, B., Sebti, A., Trari, M., 2022. Response surface methodology and artificial neural network for optimization and modeling the photodegradation of organic pollutants in water. Int. J. Environ. Sci. Technol. 19, 11263–11278. https://doi.org/10.1007/s13762-021-03875-1

Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J., 2000. **采用先**进的电化学氧化工艺对2,4- D进行矿化. Water Res. 34, 2253–2262.

Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. Chem. Rev. 109, 6570–6631. https://doi.org/10.1021/cr900136g

Bruns, R.E.Scarminio, P., Borrega, M., Svedsrom, K., 2006. Statistical design-chemometrices.412.

Burkinshaw, S.M., Son, Y., 2010. Dyes and Pigments The dyeing of supermicro fi bre nylon with acid and vat dyes. Dye. Pigment. 87, 132–138.

https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.03.009

Buxton, G. V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O− in Aqueous Solution. J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 513–886. https://doi.org/10.1063/1.555805

Campbell, A., 2002. The potential role of aluminium in Alzheimer's disease. Nephrol. Dial. Transplant. 17, 17–20. https://doi.org/10.1093/ndt/17.suppl_2.17

Carboneras Contreras, M.B., Fourcade, F., Assadi, A., Amrane, A., Fernandez-Morales, F.J., 2019. Electro Fenton removal of clopyralid in soil washing effluents. Chemosphere 237. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124447

Casado, J., 2019. Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. J. Environ. Chem. Eng. 7, 102823. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102823

Casado, J., Fornaguera, J., Galán, M.I., 2005. Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted Electro-Fenton technology in a pilot reactor. Environ. Sci. Technol. 39, 1843–1847. https://doi.org/10.1021/es0498787

Cavazzuti, M., 2013. Optimization Methods: From Theory to Design. Springer-Verlag Berlin Heidelb. 53, 1689–1699.

Chakinala, A.G., Gogate, P.R., Burgess, A.E., Bremner, D.H., 2009. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. Chem. Eng. J. 152, 498–502. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.05.018

Chen, Y.P., Liu, S.Y., Yu, H.Q., Yin, H., Li, Q.R., 2008. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. Chemosphere 72, 532–536. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.054

Chen, Z.X., Jin, X.Y., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. J. Colloid Interface Sci. 363, 601–607. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.057

Choudhary, M., Ray, M.B., Neogi, S., 2019. Evaluation of the potential application of cactus (Opuntia ficus-indica) as a bio-coagulant for pre-treatment of oil sands process-affected water. Sep. Purif. Technol. 209, 714–724. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.033

Choy, S.Y., Prasad, K.M.N., Wu, T.Y., Raghunandan, M.E., Ramanan, R.N., 2014. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. J. Environ. Sci. (China) 26, 2178–2189. https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.024

Chu, J.H., Kang, J.K., Park, S.J., Lee, C.G., 2020. Application of magnetic biochar derived from food waste in heterogeneous sono-Fenton-like process for removal of organic dyes from aqueous solution. J. Water Process Eng. 37, 101455. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101455

Clarke, E.A., Anliker, R., 1980. Organic Dyes and Pigments. Handb. Environ. Chem. 3, 181–215. https://doi.org/10.1007/978-3-540-38522-6_7

Climat, C. supérieur de l'eau et du, n.d. Réutilisation des eaux usées en agriculture. Roy. du maroc consiel supieur l'eau du Clim.

Corresp, D.C., Warrens, M.J., Jurman, G., Chicco, D., Warrens, M.J., Jurman, G., 2021. Computer Science Manuscript to be reviewed The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE , MAE , MAPE , MSE , and RMSE in The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE , MAE , MAPE , MSE , and RMSE i.

Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D., 2012. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 238, 41–52. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.009

Daud, N.K., Ahmad, M.A., Hameed, B.H., 2010. Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe-Montmorillonite K10 catalyst. Chem. Eng. J. 165, 111–116. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.072

Daverey, A., Tiwari, N., Dutta, K., 2019. Utilization of extracts of Musa paradisica (banana) peels and Dolichos lablab (Indian bean) seeds as low-cost natural coagulants for turbidity removal from water. Environ. Sci. Pollut. Res. 26, 34177–34183. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3850-9

de Luna, M.D.G., Sablas, M.M., Hung, C.M., Chen, C.W., Garcia-Segura, S., Dong, C. Di, 2020. Modeling and optimization of imidacloprid degradation by catalytic percarbonate oxidation using artificial neural network and Box-Behnken experimental design. Chemosphere 251, 126254. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126254

Demirel, M., Kayan, B., 2012. Application of response surface methodology and central composite design for the optimization of textile dye degradation by wet air oxidation 1–10.

Deng, J., Dong, H., Zhang, C., Jiang, Z., Cheng, Y., Hou, K., Zhang, L., Fan, C., 2018. Nanoscale zero-valent iron/biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine. Sep. Purif. Technol. 202, 130–137. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.048

Ding, Y., Pan, C., Peng, X., Mao, Q., Xiao, Y., Fu, L., Huang, J., 2020. Deep mineralization of bisphenol A by catalytic peroxymonosulfate activation with nano CuO/Fe3O4 with strong

Cu-Fe interaction. Chem. Eng. J. 384, 123378. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123378

Divakaran, R., Pillai, V.N.S., 2002. Flocculation of algae using chitosan. J. Appl. Phycol. 14, 419–422. https://doi.org/10.1023/A:1022137023257

Dkhissi, O., El Hakmaoui, A., Souabi, S., Chatoui, M., Jada, A., Akssira, M., 2018. Treatment of vegetable oil refinery wastewater by coagulation-flocculation process using the cactus as a bio-flocculant. J. Mater. Environ. Sci. 9, 18–25. https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.1.3

Douara, N., Bestani, B., Benderdouche, N., Duclaux, L., 2016. Sawdust-based activated carbon ability in the removal of phenol-based organics from aqueous media. Desalin. Water Treat. 57, 5529–5545. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1005151

Draper, N.R., 1997. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments. J. Stat. Plan. Inference 59, 185–186. https://doi.org/10.1016/s0378-3758(97)81631-x

Duan, P., Qi, Y., Feng, S., Peng, X., Wang, W., Yue, Y., Shang, Y., Li, Y., Gao, B., Xu, X., 2020. Enhanced degradation of clothianidin in peroxymonosulfate/catalyst system via core-shell FeMn @ N-C and phosphate surrounding. Appl. Catal. B Environ. 267, 118717. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118717

Duan, X., Sun, H., Ao, Z., Zhou, L., Wang, G., Wang, S., 2016. Unveiling the active sites of graphene-catalyzed peroxymonosulfate activation. Carbon N. Y. 107, 371–378. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.016

Dükkanci, M., Gündüz, G., Yilmaz, S., Prihod'ko, R. V., 2010. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. J. Hazard. Mater. 181, 343–350. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.016

Dung, T., Hoa, N., Huy, M., Tham, K., 2011. Magnetic Fe 2 MO 4 (M : Fe , Mn) activated carbons : Fabrication , characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. J. Hazard. Mater. 185, 653–661. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.068

Eid, M., Ali, M., Abdelsalam, H., Ammar, N.S., Ibrahim, H.S., 2018. Response surface methodology for optimization of the adsorption capability of ball-milled pomegranate peel for different pollutants. J. Mol. Liq. 250, 433–445. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.025

El Mansouri, I., Lahkimi, A., El Outassi, N., Adachi, A., Bekkari, H., 2023. Use of a New Bio-Flocculent Extracted from Moroccan Cactus in the Treatment of Polyphenol-Laden Waste by the Flocculation Coagulation Process. Ecol. Eng. Environ. Technol. 24, 51–62.

https://doi.org/10.12912/27197050/163123

El Ouadrhiri, F., Althomali, R.H., Adachi, A., Abdu Musad Saleh, E., Husain, K., Lhassani, A., Hassan, I., Mostafa Moharam, M., Kassem, A.F., Chaouch, M., Ali Oturan, M., Lahkimi, A., 2023. Nitrogen and phosphorus co-doped carbocatalyst for efficient organic pollutant removal through persulfate-based advanced oxidation processes. J. Saudi Chem. Soc. 27, 101648. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2023.101648

El Ouadrhiri, F., Elyemni, M., Lahkimi, A., Lhassani, A., Chaouch, M., Taleb, M., 2021a. Mesoporous Carbon from Optimized Date Stone Hydrochar by Catalytic Hydrothermal Carbonization Using Response Surface Methodology: Application to Dyes Adsorption. Int. J. Chem. Eng. 2021. https://doi.org/10.1155/2021/5555406

El Ouadrhiri, F., Elyemni, M., Lahkimi, A., Lhassani, A., Chaouch, M., Taleb, M., 2021b. Mesoporous Carbon from Optimized Date Stone Hydrochar by Catalytic Hydrothermal Carbonization Using Response Surface Methodology: Application to Dyes Adsorption. Int. J. Chem. Eng. 2021, 5555406. https://doi.org/10.1155/2021/5555406

Elleuch, L., Messaoud, M., Djebali, K., Attafi, M., Cherni, Y., Kasmi, M., Elaoud, A., Trabelsi, I., Chatti, A., 2020. A new insight into highly contaminated landfill leachate treatment using Kefir grains pre-treatment combined with Ag-doped TiO2 photocatalytic process. J. Hazard. Mater. 382. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121119

ELsayed, E.M., Nour El-Den, A.A., Elkady, M.F., Zaatout, A.A., 2020. Comparison of coagulation performance using natural coagulants against traditional ones. Sep. Sci. Technol. 00, 1–9. https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1795674

Emmi, S.S., Takacs, E., 2008. Water Remediation by electron beam treatment. Radiat. Chem. From basics to Appl. Mater. life Sci.

Ennawaoui, A., Lalam, K., Harmen, Y., Morabit, A. El, Chhiti, Y., Chebak, A., Benssitel, M., 2022. Cactus Cladode Juice as Bioflocculant in the Flocculation-Thickening Process for Phosphate Washing Plant : A Comparative Study with Anionic Polyacrylamide.

Erdem, E., Çölgeçen, G., Donat, R., 2005. The removal of textile dyes by diatomite earth 282, 314–319. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.166

Faculty, S., 1997. research note degradation of organochloride compounds by 03 and. Science (80-.). 31, 2387–2391.

Farasat, Z., Panahi, R., Mokhtarani, B., 2017. Timecourse study of coagulation-flocculation process using aluminum sulfate. Water Conserv. Manag. 1, 7–9. https://doi.org/10.26480/wcm.02.2017.07.09

Farinella, N. V., Matos, G.D., Arruda, M.A.Z., 2007. Grape bagasse as a potential biosorbent

of metals in effluent treatments. Bioresour. Technol. 98, 1940–1946. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.07.043

Ferraz, E.R.A., Grando, M.D., Oliveira, D.P., 2011. The azo dye Disperse Orange 1 induces DNA damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in Daphnia similis and Vibrio fischeri. J. Hazard. Mater. 192, 628–633. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.063

Ferreira, E.S.B., Hulme, A.N., Quye, A., Ferreira, E., 2004. The natural constituents of historical textile dyes 329–336.

Flaten, T.P., 2001. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. Brain Res. Bull. 55, 187–196. https://doi.org/10.1016/S0361-9230(01)00459-2

Fu, D., Agustiono, T., Li, H., Wang, H., Wang, Y., Li, Q., 2021. Co-oxidative removal of arsenite and tetracycline based on a heterogeneous Fenton-like reaction using iron nanoparticles-impregnated biochar ☆. Environ. Pollut. 290, 118062. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118062

Fu, F., Wang, Q., Tang, B., 2010. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. J. Hazard. Mater. 174, 17–22. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.009

Fuertes, A.B., Arbestain, M.C., Sevilla, M., MacIá-Agulló, J.A., Fiol, S., López, R., Smernik, R.J., Aitkenhead, W.P., Arce, F., MacIas, F., 2010. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. Aust. J. Soil Res. 48, 618–626. https://doi.org/10.1071/SR10010

Gai, C., Zhang, F., Lang, Q., Liu, T., Peng, N., Liu, Z., 2017. Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol. Appl. Catal. B Environ. 204, 566–576. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.005

Gamarra-Güere, C.D., Dionisio, D., Santos, G.O.S., Vasconcelos Lanza, M.R., de Jesus Motheo, A., 2022. Application of Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes for the methylparaben degradation: A comparative study. J. Environ. Chem. Eng. 10, 106992. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106992

Ganiyu, S.O., Zhou, M., Martínez-Huitle, C.A., Ghaedi, M., Rahimi, M. reza, Ghaedi, A.M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K., Olvera-Vargas, H., Gore-Datar, N., Garcia-Rodriguez, O., Mutnuri, S., Lefebvre, O., Wang, Q., Huang, L., Quan, X., Li Puma, G., 2016. Application of least squares support vector regression and linear multiple regression for modeling removal of methyl orange onto tin oxide nanoparticles loaded on activated

carbon and activated carbon prepared from Pistacia atlantica wood. Appl. Catal. B Environ. 404, 672–680. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.026

Ganzenko, O., Oturan, N., Sirés, I., Huguenot, D., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2018. Fast and complete removal of the 5-fluorouracil drug from water by electro-Fenton oxidation. Environ. Chem. Lett. 16, 281–286. https://doi.org/10.1007/s10311-017-0659-6

Ganzenko, O., Trellu, C., Oturan, N., Huguenot, D., Péchaud, Y., van Hullebusch, E.D., Oturan, M.A., 2020. Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement. Chemosphere 253. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126659

Gao, L., Volpe, M., Lucian, M., Fiori, L., Goldfarb, J.L., 2019. Does hydrothermal carbonization as a biomass pretreatment reduce fuel segregation of coal-biomass blends during oxidation ? Energy Convers. Manag. 181, 93–104. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.009

García-Rodríguez, O., Bañuelos, J.A., El-Ghenymy, A., Godínez, L.A., Brillas, E., Rodríguez-Valadez, F.J., 2016. Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes. J. Electroanal. Chem. 767, 40–48. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.01.035

Garcia-Segura, S., Almeida, L.C., Bocchi, N., Brillas, E., 2011. Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology. J. Hazard. Mater. 194, 109–118. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.089

Gazi, S., Ananthakrishnan, R., 2011. Semi-Quantitative Determination of Hydroxyl Radicals by Benzoic Acid Hydroxylation: An Analytical Methodology for Photo-Fenton Systems. Curr. Anal. Chem. 8, 143–149. https://doi.org/10.2174/157341112798472297

Genli, N., Kutluay, S., Baytar, O., Şahin, Ö., 2022. Preparation and characterization of activated carbon from hydrochar by hydrothermal carbonization of chickpea stem: an application in methylene blue removal by RSM optimization. Int. J. Phytoremediation 24, 88–100. https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1926911

Georgiou, D., Aivazidis, A., Hatiras, J., Gimouhopoulos, K., 2003. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. Water Res. 37, 2248–2250. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00481-5

Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerozohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soylak, M., Purkait, M.K., 2011. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green.

Desalination 281, 226–233. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.068

Ghanbari, F., Moradi, M., 2015. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. J. Environ. Chem. Eng. 3, 499–506. https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.018

Ghorbannezhad, P., Bay, A., Yolmeh, M., Yadollahi, R., Moghadam, J.Y., Ghorbannezhad, P., Bay, A., Yolmeh, M., Yadollahi, R., 2016. Optimization of coagulation – flocculation process for medium density fiberboard (MDF) wastewater through response surface methodology 3994. https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1170636

Gimenez, C., Coso, B., Bastida, R.M., 2001. (12) United States Patent 1.

Greaves, C., 1983. A Powder Neutron Diffraction Investigation of Vacancy Ordering and Covalence in 7-Fe2Oa 333, 325–333.

Gu, L., Zhu, N., Guo, H., Huang, S., Lou, Z., Yuan, H., 2013. Adsorption and Fenton-like degradation of naphthalene dye intermediate on sewage sludge derived porous carbon. J. Hazard. Mater. 246–247, 145–153. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.012

Guetni, I., Belaiche, M., Ferdi, C.A., Oulhakem, O., Alaoui, K.B., Naimi, Z., 2022. Engineering the photocatalytic efficiency of nanoscale TiO2 anatase with doped (Nd/Y) and co-doped (Nd-Y/Nd-Sm) lanthanides to decompose the azo dye orange G under UV-VIS irradiation. New J. Chem. 46, 10162–10183. https://doi.org/10.1039/d2nj01167k

Guo, C., Qin, X., Guo, R., Lv, Y., Li, M., Wang, Z., Li, T., 2021. Optimization of heterogeneous Fenton-like process with Cu-Fe@CTS as catalyst for degradation of organic matter in leachate concentrate and degradation mechanism research. Waste Manag. 134, 220–230. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.08.021

Guo, S., Zhang, G., Guo, Y., Yu, J.C., 2013. Graphene oxide-Fe2O3 hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants. Carbon N. Y. 60, 437–444. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.058

Hameed, Y.T., Idris, A., Hussain, S.A., Abdullah, N., 2016. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. J. Environ. Manage. 184, 494–503. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.033

Hamza, M., Abdelhedi, R., Brillas, E., Sirés, I., 2009. Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes. J. Electroanal. Chem. 627, 41–50. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.12.017

Hao, X.L., Zou, L.Y., Zhang, G.S., Zhang, Y.B., 2009. Magnetic field assisted Fenton reactions

for the enhanced degradation of methyl blue 20, 99–101. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2008.09.058

Harrelkas, F., Azizi, A., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Pons, M.N., 2009. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. Desalination 235, 330–339. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.012

Hashemian, S., Salari, K., Yazdi, Z.A., 2014. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. J. Ind. Eng. Chem. 20, 1892–1900. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.009

He, H., Zhou, Z., 2017. Technology Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 0, 1–32. https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1405673

He, J., Yang, X., Men, B., Wang, D., 2015. ScienceDirect Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials : A review. JES 39, 97–109. https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003

Hihara, T., Okada, Y., Morita, Z., 2002. Photo-oxidation and -reduction of vat dyes on water-swollen cellulose and their lightfastness on dry cellulose 53, 153–177.

Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J.M., Rodriguez-Vives, S., Martinez-Ferez, A., 2013. Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. Chem. Eng. J. 220, 117–124. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.065

Hsueh, C.L., Huang, Y.H., Wang, C.C., Chen, C.Y., 2005. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. Chemosphere 58, 1409–1414. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.091

Hu, C., Huang, D., Zeng, G., Cheng, M., Gong, X., 2018. The combination of Fenton process and Phanerochaete chrysosporium for the removal of bisphenol A in river sediments : Mechanism related to extracellular enzyme , organic acid and iron. Chem. Eng. J. 338, 432–439. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.068

Huang, Q., Chen, C., Zhao, X., Bu, X., Liao, X., Fan, H., Gao, W., Hu, H., Zhang, Y., Huang, Z., 2021. Malachite green degradation by persulfate activation with CuFe2O4@biochar composite: Efficiency, stability and mechanism. J. Environ. Chem. Eng. 9, 105800. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105800

Huang, X., Gao, B., Rong, H., Yue, Q., Zhang, Y., Teng, P., 2015. Effect of using polydimethyldiallylammonium chloride as coagulation aid on polytitanium salt

coagulation performance , floc properties and sludge reuse. Sep. Purif. Technol. 143, 64–71. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.024

Huang, X., Wan, Y., Shi, B., Shi, J., Chen, H., Liang, H., 2020. Chemosphere Characterization and application of poly-ferric-titanium-silicate- sulfate in disperse and reactive dye wastewaters treatment. Chemosphere 249, 126129. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126129

Huang, Y., Chen, C., Huang, G., Chou, S.S., 2018. Comparison of a novel electro-Fenton method with Fenton ' s reagent in treating a highly contaminated wastewater 17–24.

Huang, Y.H., Tang, C., Zeng, H., 2012. Removing molybdate from water using a hybridized zero-valent iron / magnetite / Fe (II) treatment system. Chem. Eng. J. 200–202, 257–263. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.047

Hurtado, L., Romero, R., Mendoza, A., Brewer, S., Donkor, K., Gómez-espinosa, R.M., Natividad, R., 2019. Journal of Photochemistry & Photobiology A : Chemistry Paracetamol mineralization by Photo Fenton process catalyzed by a Cu / Fe- PILC under circumneutral pH conditions. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 373, 162–170. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.012

Hussain, S., Aneggi, E., Trovarelli, A., Goi, D., 2022. Removal of Organics from Landfill Leachate by Heterogeneous Fenton-like Oxidation over Copper-Based Catalyst. Catalysts 12, 1–17. https://doi.org/10.3390/catal12030338

Huzir, N.M., Aziz, M.M.A., Ismail, S.B., Mahmood, N.A.N., Umor, N.A., Faua'ad Syed Muhammad, S.A., 2019. Optimization of coagulation-flocculation process for the palm oil mill effluent treatment by using rice husk ash. Ind. Crops Prod. 139, 111482. https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2019.111482

Idel-aouad, R., Valiente, M., Yaacoubi, A., Tanouti, B., López-Mesas, M., 2011. Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. J. Hazard. Mater. 186, 745–750. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.056

Ifelebuegu, A.O., Ezenwa, C.P., 2011. Removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment by fenton-like oxidation. Water. Air. Soil Pollut. 217, 213–220. https://doi.org/10.1007/s11270-010-0580-0

Isarain-Chávez, E., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Garrido, J.A., Brillas, E., 2011. Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector. Water Res. 45, 4119–4130. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.026

Isikgor, F.H., Becer, C.R., 2015. Polymer Chemistry the production of bio-based chemicals and polymers 4497–4559. https://doi.org/10.1039/c5py00263j

Jawad, A.H., Sahu, U.K., Jani, N.A., ALOthman, Z.A., Wilson, L.D., 2022. Magnetic crosslinked chitosan-tripolyphosphate/MgO/Fe3O4 nanocomposite for reactive blue 19 dye removal: Optimization using desirability function approach. Surfaces and Interfaces 28, 101698. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101698

Jha, A.K., Sit, N., 2021. Comparison of response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) modelling for supercritical fluid extraction of phytochemicals from Terminalia chebula pulp and optimization using RSM coupled with desirability function (DF) and genetic. Ind. Crops Prod. 170, 113769. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113769

Jing, C., Li, Y.L., Landsberger, S., 2016. Review of soluble uranium removal by nanoscale zero valent iron 164. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.06.027

Joshi, R.K., Gogate, P.R., 2012. Degradation of dichlorvos using hydrodynamic cavitation based treatment strategies. Ultrason. Sonochem. 19, 532–539. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.005

Jung, K.W., Lee, S.Y., Lee, Y.J., Choi, J.W., 2019. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like process for bisphenol A removal at neutral pH using hierarchically structured manganese dioxide/biochar nanocomposites as catalysts. Ultrason. Sonochem. 57, 22–28. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.039

Kajeiou, H., Sbaa, M., Darmous, A., 2023. Materials Today : Proceedings Physico-chemical , chemical and biological characterization of wastewater treatment plant of Oujda (Eastern Morocco) and possibility of reuse in irrigation. Mater. Today Proc. 72, 3326–3335. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.355

Kamagate, M., Assadi, A.A., Kone, T., Giraudet, S., Coulibaly, L., Hanna, K., 2018. Use of laterite as a sustainable catalyst for removal of fluoroquinolone antibiotics from contaminated water. Chemosphere 195, 847–853. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.165

Kang, X., Li, C., Ding, W., Ma, Y., Zhou, X., Gao, S., 2023. Journal of Water Process Engineering Optimization of biological enzymes combined with Fe 2 + -activated advanced oxidation process for waste activated sludge conditioning using the response surface method. J. Water Process Eng. 53, 103634. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103634

Karam, A., Bakhoum, E.S., Zaher, K., Karam, A., 2021. Coagulation / flocculation process for

textile mill effluent treatment : experimental and numerical perspectives numerical perspectives. Int. J. Sustain. Eng. 14, 983–995. https://doi.org/10.1080/19397038.2020.1842547

Karam, S., 2004. Application de la méthodologie des Plans d'expériences et de l'Analyse de données à l'Optimisation des Processus de Dépôt. Univ. Limoges 39, 204.

Karthikeyan, S., Pachamuthu, M.P., Isaacs, M.A., Kumar, S., Lee, A.F., Sekaran, G., 2016. Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: A Fenton type bimetallic catalyst for N,N-diethyl-p-phenyl diamine degradation. Appl. Catal. B Environ. 199, 323–330. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.040

Katsoyiannis, A., Samara, C., 2004. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: Occurrence and removal. Water Res. 38, 2685–2698. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.027

Kavitha, V., Palanivelu, K., 2005. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. Water Res. 39, 3062–3072. https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.011

Kayalvizhi, K., Alhaji, N.M.I., Saravanakkumar, D., Mohamed, S.B., Kaviyarasu, K., Ayeshamariam, A., Al-Mohaimeed, A.M., AbdelGawwad, M.R., Elshikh, M.S., 2022. Adsorption of copper and nickel by using sawdust chitosan nanocomposite beads – A kinetic and thermodynamic study. Environ. Res. 203, 111814. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111814

Khanikar, N., Bhattacharyya, K.G., 2013. Cu (II) -kaolinite and Cu (II) -montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol , 4-chlorophenol and 2 , 4-dichlorophenol. Chem. Eng. J. 233, 88–97. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.018

Khatri, A., Peerzada, M.H., Mohsin, M., White, M., 2015. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. J. Clean. Prod. 87, 50–57. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.017

Khatri, A., White, M., Padhye, R., Momin, N.H., 2014. The use of reflectance measurements in the determination of diffusion of reactive dyes into cellulosic fiber. Color Res. Appl. 39, 63–69. https://doi.org/10.1002/col.21764

Khatri, Z., Ahmed, F., Khaliq, A., Kim, I., 2014. Cold pad-batch dyeing of cellulose nanofibers with reactive dyes. https://doi.org/10.1007/s10570-014-0320-5

Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M., Derriche, Z., 2007. Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. Adsorption 13, 149–158. https://doi.org/10.1007/s10450-007-9016-6

Khouni, I., Marrot, B., Ben Amar, R., 2010. Decolourization of the reconstituted dye bath

effluent by commercial laccase treatment: Optimization through response surface methodology. Chem. Eng. J. 156, 121–133. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.007

Khuri, I., Mukhopadhyay, S., 2010. Response surface methodology. https://doi.org/10.1002/wics.73

Koopmans, R.J., 2006. R & D challenges for the 21st century { { 537–543. https://doi.org/10.1039/b602948e

Kubo, D., Kawase, Y., 2018. Hydroxyl radical generation in electro-Fenton process with in situ electro-chemical production of Fenton reagents by gas-diffusion-electrode cathode and sacrificial iron anode. J. Clean. Prod. 203, 685–695. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.231

Kuleyin, A., Gök, A., Akbal, F., 2021. Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode. J. Environ. Chem. Eng. 9. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104782

Kumar, A., Gupta, M., 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications 26, 3995–4021. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012

Kumar, Pankaj, Kumar, Pramod, Rao, P.V.C., Choudary, N. V., Sriganesh, G., 2017. Saw dust pyrolysis: Effect of temperature and catalysts. Fuel 199, 339–345. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.099

Lai, L., He, Y., Zhou, H., Huang, B., Yao, G., Lai, B., 2021. Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous catalysts in peroxide activation processes : Characteristics , applications and mechanisms. J. Hazard. Mater. 416, 125809. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125809

Laiju, A.R., Sivasankar, T., Nidheesh, P. V., 2014. Iron-loaded mangosteen as a heterogeneous Fenton catalyst for the treatment of landfill leachate. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 10900–10907. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2883-y

Lei, H., Li, H., Li, Zhong, Li, Zhaoxu, Chen, K., Zhang, X., Wang, H., 2010. Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode. Process Saf. Environ. Prot. 88, 431–438. https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.06.005

Li, H., Shi, B., Fu, X., Zhang, H., Yang, H., 2023. Journal of Environmental Chemical Engineering Preparation and application of red mud-based zero-valent iron heterogeneous Fenton catalyst : A new idea for red mud recycling. J. Environ. Chem. Eng. 11, 109998. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109998

Li, J., Li, M., Sun, H., Ao, Z., Wang, S., Liu, S., 2020. Understanding of the Oxidation Behavior

of Benzyl Alcohol by Peroxymonosulfate via Carbon Nanotubes Activation. ACS Catal. 10, 3516–3525. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05273

Li, J., Li, Y., Xiong, Z., Yao, G., Lai, B., 2019. The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation : A mini-review. Chinese Chem. Lett. 30, 2139–2146. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.04.057

Li, J., Liu, X., Cheng, F., 2017. Bio-refractory organics removal and floc characteristics of poly-silicic- cation coagulants in tertiary-treatment of coking wastewater. Chem. Eng. J. 324, 10–18. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.142

Li, Jianfeng, Li, Jianguo, Liu, X., Du, Z., Cheng, F., 2018. Separation and Puri fi cation Technology E ff ect of silicon content on preparation and coagulation performance of poly-silicic-metal coagulants derived from coal gangue for coking wastewater treatment. Sep. Purif. Technol. 202, 149–156. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.055

Li, K., Huang, Z., Zhu, S., Luo, S., Yan, L., Dai, Y., Guo, Y., Yang, Y., 2019. Removal of Cr(VI) from water by a biochar-coupled g-C3N4 nanosheets composite and performance of a recycled photocatalyst in single and combined pollution systems. Appl. Catal. B Environ. 243, 386–396. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.052

Li, L., Shi, Y., Huang, Y., Xing, A., Xue, H., 2022. The Effect of Governance on Industrial Wastewater Pollution in China. Int. J. Environ. Res. Public Health 19. https://doi.org/10.3390/ijerph19159316

Li, Xiaohu, Chen, S., Angelidaki, I., Zhang, Y., 2018. Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment : Advances and prospects. Chem. Eng. J. 354, 492–506. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.052

Li, Xiang, Zhou, M., Pan, Y., 2018a. Degradation of diclofenac by H2O2 activated with pre-magnetization Fe0: Influencing factors and degradation pathways. Chemosphere 212, 853–862. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.144

Li, Xiang, Zhou, M., Pan, Y., 2018b. Enhanced degradation of 2 , 4-dichlorophenoxyacetic acid by pre- magnetization Fe-C activated persulfate : In fl uential factors , mechanism and degradation pathway. J. Hazard. Mater. 353, 454–465. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.035

Li, Yin, Meas, A., Shan, S., Yang, R., Gai, X., Wang, H., Tsend, N., 2018. Hydrochars from bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution. Bioresour. Technol. 261, 257–264. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.108

Li, Y., Zhang, S., Qin, Y., Yao, C., An, Q., Xiao, Z., Zhai, S., 2022. Journal of Environmental

Chemical Engineering Preparation of cobalt / hydrochar using the intrinsic features of rice hulls for dynamic carbamazepine degradation via efficient PMS activation. J. Environ. Chem. Eng. 10, 108659. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108659

Li, Zhenlu, Lyu, J., Ge, M., 2018. Synthesis of magnetic Cu/CuFe2O4 nanocomposite as a highly efficient Fenton-like catalyst for methylene blue degradation. J. Mater. Sci. 53, 15081–15095. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2699-0

Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals : a comparative review of the chemistry , processes and applications of wet and dry pyrolysis. https://doi.org/10.4155/bfs.10.81

Liew, A.G., Noor, M.J.M.M., Muyibi, S.A., Fugara, A.M.S., Muhammed, T.A., Iyuke, S.E., 2006. Surface water clarification using M. oleifera seeds. Int. J. Environ. Stud. 63, 211–219. https://doi.org/10.1080/00207230500117670

Lim, S., Chung, W., Kim, H., Lee, S., 2010. The influence of housing tenure and marital status on smoking in South Korea. Health Policy (New. York). 94, 101–110. https://doi.org/10.1016/j.healthpol.2009.08.013

Lin, S.H., Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water Res. 31, 2050–2056. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00024-9

Liu, J., Zhang, G., Yu, J.C., Guo, Y., 2013. In situ synthesis of Zn2GeO4 hollow spheres and their enhanced photocatalytic activity for the degradation of antibiotic metronidazole. Dalt. Trans. 42, 5092–5099. https://doi.org/10.1039/c2dt32623j

Liu, X., Wang, X., Yang, W., Yuan, F., Wang, B., Peng, Q., 2022. Impregnating biochar with Fe and Cu by bioleaching for fabricating catalyst to activate H2O2. Appl. Microbiol. Biotechnol. 106, 2249–2262. https://doi.org/10.1007/s00253-022-11853-x

Liu, Y., Jin, W., Zhao, Y., Zhang, G., Zhang, W., 2017. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by A-Fe2O3/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. Appl. Catal. B Environ. 206, 642–652. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.075

Liu, Y.Q., Maulidiany, N., Zeng, P., Heo, S., 2021. Decolourization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes using aerobic granules: Acclimatization and long-term stability. Chemosphere 263, 128312. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128312

Lorimer, J.P., Mason, T.J., Plattes, M., Phull, S.S., Walton, D.J., 2001. Degradation of dye effluent * 73, 1957–1968.

Lou, W., Kane, A., Wolbert, D., Rtimi, S., Assadi, A.A., 2017. Study of a photocatalytic process for removal of antibiotics from wastewater in a falling film photoreactor: Scavenger study and process intensification feasibility. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 122, 213–

221. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.010

Lousada, C.M., Johansson, A.J., Brinck, T., Jonsson, M., 2012. Mechanism of H 2O 2 decomposition on transition metal oxide surfaces. J. Phys. Chem. C 116, 9533–9543. https://doi.org/10.1021/jp300255h

Lü, T., Luo, C., Qi, D., Zhang, D., Zhao, H., 2019. E ffi cient treatment of emulsi fi ed oily wastewater by using amphipathic chitosan-based fl occulant 139, 133–141. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.019

Ma, J.Z.H., Rahaman, J.L.M.H., Chen, Z.Y.Z., 2017. Comparison of Fenton , ultraviolet – Fenton and ultrasonic – Fenton processes on organics and colour removal from pre - treated natural gas produced water. https://doi.org/10.1007/s13762-017-1604-8

Mahamallik, P., Pal, A., 2020. Photo-Fenton process in Co (II) -adsorbed admicellar soft-template on alumina support for methyl orange degradation. Catal. Today 348, 212–222. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.045

Mahi, M., 2009. The ONEP experience for wastewater treatment in small communities : current situation and prospective. Desalination 246, 613–616. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.09.001

Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M., Mazaheri, F., 2010. Single and Binary System Dye Removal from Colored Textile Wastewater by a Dendrimer as a Polymeric Nanoarchitecture : Equilibrium and Kinetics 78, 4660–4668.

Mäkelä, M., 2017a. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. Energy Convers. Manag. 151, 630–640. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.021

Mäkelä, M., 2017b. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. Energy Convers. Manag. 151, 630–640. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.021

Maran, J.P., Sivakumar, V., Sridhar, R., Immanuel, V.P., 2013. Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films. Ind. Crop. Prod. 42, 159–168. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.011

Martínez, L., Hodaifa, G., Rodríguez, S., Giménez, J.A., Ochando, J., 2011. Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction 173, 503–510. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.022

Merzouk, B., Madani, K., Sekki, A., 2010. Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. Desalination 250, 573–577. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.026

Métivier-Pignon, H., Faur-Brasquet, C., Le Cloirec, P., Jaouen, P., 2003. Coupling ultrafiltration with an activated carbon cloth for the treatment of highly coloured wastewaters : A techno-economic study. Environ. Technol. (United Kingdom) 24, 735–743. https://doi.org/10.1080/09593330309385610

Miladinova, P.M., Vaseva, R.K., Lukanova, V.R., 2016. MONO- AND DIS-AZO ACID DYES 16–21.

Mirdamadi, S.H., Khodaei, M., Valanezhad, A., Watanabe, I., Nejatidanesh, F., Savabi, O., 2022. Effect of post heat treatment on surface properties of hydrogen peroxide (H2O2) treated titanium. J. Mater. Res. Technol. 18, 584–590. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.095

Mishra, A., Bajpai, M., 2005. Flocculation behaviour of model textile wastewater treated with a food grade polysaccharide. J. Hazard. Mater. 118, 213–217. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.003

Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., Mittal, J., Kurup, L., 2007. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. J. Hazard. Mater. 148, 229–240. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.028

Moghazy, R.M., 2017. Preliminary study on the dye biosorption efficacy of raw and activated microalgal biomass 7.

Mohammad, A., Zarei, M., Ebratkhahan, M., Hasanzadeh, A., Vafaei, F., 2020. Removal of Phenazopyridine from wastewater by merging biological and electrochemical methods via Azolla filiculoides and electro-Fenton process. J. Environ. Manage. 254, 109802. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109802

Mohd Yunos, F.H., Nasir, N.M., Wan Jusoh, H.H., Khatoon, H., Lam, S.S., Jusoh, A., 2017. Harvesting of microalgae (Chlorella sp.) from aquaculture bioflocs using an environmental-friendly chitosan-based bio-coagulant. Int. Biodeterior. Biodegrad. 124, 243–249. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.07.016

Montes, R.E., Hanrahan, G., Gomez, F.A., 2008. Use of chemometric methodology in optimizing conditions for competitive binding partial filling affinity capillary electrophoresis. Electrophoresis 29, 3325–3332. https://doi.org/10.1002/elps.200700693

Montgomery, D.C., 2013. D esign and Analysis of Experiments Eighth Edition.

Moreira, F.C., Soler, J., Fonseca, A., Saraiva, I., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P., 2016. Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of operational variables. Appl. Catal. B Environ. 182, 161–171. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.014

Muyibi, S.A., Evison, L.M., 1995. Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with Morninga oleifera seeds. Water Res. 29, 2689–2695. https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00133-6

Narasiah, K.S., Vogel, A., Kramadhati, N.N., 2002. Coagulation of turbid waters using Moringa oleifera seeds from two distinct sources. Water Sci. Technol. Water Supply 2, 83–88. https://doi.org/10.2166/ws.2002.0154

Naveen, N.R., Kurakula, M., Gowthami, B., 2020. Materials Today : Proceedings Process optimization by response surface methodology for preparation and evaluation of methotrexate loaded chitosan nanoparticles. Mater. Today Proc. 33, 2716–2724. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.491

Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton ' s peroxidation as an advanced oxidation technique 98, 33–50.

Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T., 2013. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 2099–2132. https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z

Nieto-Juarez, J.I., Pierzchla, K., Sienkiewicz, A., Kohn, T., 2010. Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems: Role of transition metals, hydrogen peroxide and sunlight. Environ. Sci. Technol. 44, 3351–3356. https://doi.org/10.1021/es903739f

O., K., A.E.K., O., L., Y., S., A., 2015. Denitrification Des Eaux Souterraines Par Adsorption Sur Charbon Actif Et Par Coagulation-Floculation Au Sulfate D'Aluminium. LARHYSS J. ISSN 1112-3680 0, 181–190.

Oginni, O., Singh, K., Oporto, G., Dawson-Andoh, B., McDonald, L., Sabolsky, E., 2019. Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. Bioresour. Technol. Reports 7, 100266. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100266

Omri, A., Hamza, W., Benzina, M., 2020. Photo-Fenton oxidation and mineralization of methyl orange using Fe-sand as effective heterogeneous catalyst. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 393, 112444. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112444

Oros, G., Forgacs, E., Cserha, T., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review 30, 953–971. https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001

Oturan, E., Oturan, N., Oturan, M.A., 2018. An unprecedented route of [rad]OH radical reactivity evidenced by an electrocatalytical process: Ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds. Appl. Catal. B Environ. 226, 135–146. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.028

Oturan, N., Brillas, E., Oturan, M.A., 2012. Unprecedented total mineralization of atrazine and

cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. Environ. Chem. Lett. 10, 165–170. https://doi.org/10.1007/s10311-011-0337-z

Oulhakem, O., Zahdi, H., Belaïche, M., Laalioui, S., Naimi, Z., Ikken, B., Alaoui, K.B., Sekkat, Z., 2022. One-step immobilization of tungsten oxide on microporous silica surface as a photocatalyst for water pollutant removal. Microporous Mesoporous Mater. 335, 111784. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111784

Özcan, A., Gençten, M., 2016. Investigation of acid red 88 oxidation in water by means of electro-Fenton method for water purification. Chemosphere 146, 245–252. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.013

Özcan, A., Oturan, M.A., Oturan, N., Şahin, Y., 2009. Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. J. Hazard. Mater. 163, 1213–1220. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.088

Pajootan, E., Arami, M., Rahimdokht, M., 2014. Discoloration of wastewater in a continuous electro-Fenton process using modified graphite electrode with multi-walled carbon nanotubes/surfactant. Sep. Purif. Technol. 130. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.025

Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L., 2007. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. Int. Biodeterior. Biodegrad. 59, 73–84. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.08.006

Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. Water Res. 43, 339–344. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.028

Paprowicz, J., Słodczyk, S., 1988. Application of biologically activated sorptive columns for textile waste water treatment. Environ. Technol. Lett. 9, 271–280. https://doi.org/10.1080/09593338809384567

Park, J., Wang, J.J., Xiao, R., Tafti, N., Delaune, R.D., Seo, D., 2018. Bioresource Technology Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. Bioresour. Technol. 249, 368–376. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.030

Pe, A.F., Moreno-castilla, C., Costa, C.A., Madeira, L.M., 2007. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts 75, 312–323. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.05.003

Peerakiatkhajohn, P., Butburee, T., Sul, J., Thaweesak, S., 2021. Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye Using Al / ZnO Nanoparticles 1–13.

Pereira, M.C., Oliveira, L.C.A., 2012. Iron oxide catalysts : Fenton and Fenton- like reactions À a review 285–302. https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01

Pliego, G., Zazo, J.A., Garcia-Muñoz, P., Munoz, M., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2015. Trends

in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 45, 2611–2692. https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1025646

Poulopoulos, S.G., Nikolaki, M., Karampetsos, D., Philippopoulos, C.J., 2008. Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. J. Hazard. Mater. 153, 582–587. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.002

Pourali, P., Fazlzadeh, M., Aaligadri, M., Dargahi, A., Poureshgh, Y., Kakavandi, B., 2022. Enhanced three-dimensional electrochemical process using magnetic recoverable of Fe3O4@GAC towards furfural degradation and mineralization. Arab. J. Chem. 15, 103980. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103980

Pramod Kumar Raghuwanshi, Monikamadloi, Arvind J. Sharma, Hanumat S. Malviya, S.C., 2002. Agrobased Materials as Coagulant Aid. Water Qual. Res. 37, 745–756.

Preethi, Shanmugavel, S.P., Kumar, G., N, Y.K., M, G., J, R.B., 2024. Recent progress in mineralization of emerging contaminants by advanced oxidation process: A review. Environ. Pollut. 341, 122842. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122842

Qiang, Z., Chang, J.H., Huang, C.P., 2003. Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. Water Res. 37, 1308–1319. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00461-X

Qin, Q., Liu, Y., Li, X., Sun, T., Xu, Y., 2018. Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of methylene blue by reduced CuFe2O4. RSC Adv. 8, 1071–1077. https://doi.org/10.1039/c7ra12488k

Queirós, C.S.G.P., Cardoso, S., Lourenço, A., Ferreira, J., Miranda, I., Lourenço, M.J. V, Pereira, H., Miranda, I., 2019. Characterization of walnut , almond , and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition.

R Ananthashankar, A.G., 2013. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. J. Chem. Eng. Process Technol. 05. https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182

Rahdar, S., Igwegbe, C.A., Ghasemi, M., Ahmadi, S., 2019. Degradation of aniline by the combined process of ultrasound and hydrogen peroxide (US/H 2 O 2). MethodsX 6, 492–499. https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.02.033

Raheem, A., He, Q., Ding, L., Dastyar, W., Yu, G., 2022. Evaluating performance of pyrolysis and gasification processes of agriculture residues-derived hydrochar: Effect of hydrothermal carbonization. J. Clean. Prod. 338, 130578.

https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130578

Ramaraj, R., Unpaprom, Y., 2019. Optimization of pretreatment condition for ethanol production from Cyperus difformis by response surface methodology. 3 Biotech 9, 1–9. https://doi.org/10.1007/s13205-019-1754-0

Rapport mondial des Naations Unie sur la mise en valeur des ressources en eau 2023.Unesco, 2023.

Rasouli, J., Binazadeh, M., Sabbaghi, S., 2024. Synthesis of a novel biomass waste-based photocatalyst for degradation of high concentration organic pollutants under visible light : Optimization of synthesis condition and operational parameters via RSM-CCD. Surfaces and Interfaces 49, 104400. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104400

Rebah, F. Ben, Mnif, W., Siddeeg, S.M., 2018. Microbial flocculants as an alternative to synthetic polymers for wastewater treatment: A review. Symmetry (Basel). 10, 1–19. https://doi.org/10.3390/sym10110556

Ren, G., Zhou, M., Liu, M., Ma, L., Yang, H., 2016. A novel vertical-flow electro-Fenton reactor for organic wastewater treatment. Chem. Eng. J. 298, 55–67. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.011

Revankar, M.S., Lele, S.S., 2007. Synthetic dye decolorization by white rot fungus , Ganoderma sp . WR-1 98, 775–780. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.03.020

Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Frades, J., Buxeda, P., 2001. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. Water Res. 35, 387–396. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00285-2

Román-Ramírez, L.A., Marco, J., 2022. Design of experiments applied to lithium-ion batteries: A literature review. Appl. Energy 320. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119305

Roman, F.F., Diaz De Tuesta, J.L., Praça, P., Silva, A.M.T., Faria, J.L., Gomes, H.T., 2021. Hydrochars from compost derived from municipal solid waste: Production process optimization and catalytic applications. J. Environ. Chem. Eng. 9, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104888

Rosales, E., Sanromán, M.Á., Dias-ferreira, C., 2017. Green zero-valent iron nanoparticles synthesised using herbal extracts for degradation of dyes from wastewater 91, 20713. https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20713

Ruan, Y., Kong, L., Zhong, Y., Diao, Z., Shih, K., Wang, S., Chen, D., 2021. Review on the synthesis and activity of iron-based catalyst in catalytic oxidation of refractory organic pollutants in wastewater. J. Clean. Prod. 321, 128924. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128924

Rubeena, K.K., Hari Prasad Reddy, P., Laiju, A.R., Nidheesh, P. V., 2018. Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye. J. Environ.

Manage. 226, 320–328. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.055

Ruiz, E.J., Arias, C., Brillas, E., Hernández-ramírez, A., Peralta-hernández, J.M., 2011. Chemosphere Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. Chemosphere 82, 495–501. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.013

Sala, M., Gutiérrez-Bouzán, M.C., 2014. Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi-industrial scale. J. Clean. Prod. 65, 458–464. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.006

Samet, Y., Agengui, L., Abdelhédi, R., 2010. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. Chem. Eng. J. 161, 167–172. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.060

Santos, D.H.S., Duarte, J.L.S., Tonholo, J., Meili, L., Zanta, C.L.P.S., 2020. Saturated activated carbon regeneration by UV-light, H2O2 and Fenton reaction. Sep. Purif. Technol. 250, 117112. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117112

Sarabia, L.A., Ortiz, M.C., 2009. 1.12 Response Surface Methodology.

Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S., Govindwar, S.P., 2011. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 42, 138–157. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006

Sasase, T., Yonebayashi, T., Koide, K., 1985. Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with fenton's reagent. Kagaku Kogaku Ronbunshu 11, 70–76. https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.11.70

Satoh, A.Y., Trosko, J.E., Masten, S.J., 2007. Methylene blue dye test for rapid qualitative detection of hydroxyl radicals formed in a Fenton's reaction aqueous solution. Environ. Sci. Technol. 41, 2881–2887. https://doi.org/10.1021/es0617800

Scanlon, B.R., Fakhreddine, S., Rateb, A., de Graaf, I., Famiglietti, J., Gleeson, T., Grafton, R.Q., Jobbagy, E., Kebede, S., Kolusu, S.R., Konikow, L.F., Long, D., Mekonnen, M., Schmied, H.M., Mukherjee, A., MacDonald, A., Reedy, R.C., Shamsudduha, M., Simmons, C.T., Sun, A., Taylor, R.G., Villholth, K.G., Vörösmarty, C.J., Zheng, C., 2023. Global water resources and the role of groundwater in a resilient water future. Nat. Rev. Earth Environ. 4, 87–101. https://doi.org/10.1038/s43017-022-00378-6

Semião, M.A., Haminiuk, C.W.I., Maciel, G.M., 2020. Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160. J. Environ. Chem. Eng. 8, 103617. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103617

Semlalia, S., 2007. International Journal of Environmental Assessment of the health hazards

associated with wastewater reuse : Transmission of geohelminthic infections (Marrakech , Morocco) 37–41. https://doi.org/10.1080/09603120500062037

Senthivelan, T., Kanagaraj, J., Panda, R.C., 2016. Recent trends in fungal laccase for various industrial applications: An eco-friendly approach - A review. Biotechnol. Bioprocess Eng. 21, 19–38. https://doi.org/10.1007/s12257-015-0278-7

Sethu, V., Selvarajoo, A., Chee Wei, L., Ganesan, P., See Lim, G., Xin Yuan, M., 2019. Progress in Energy and Environment Opuntia cactus as a novel bio-coagulant for the treatment of Palm Oil Mill Effluent (POME). Prog. Energy Environ. 9, 11–26.

Seyssiecq, I., Piram, A., Grandcl, C., Wong-wah-chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes , the evaluation of organic micropollutant removal : A review 111. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005

Seyyedi, K., 2014. Treatment of Dye Solution Containing Colored Index Acid Yellow 36 by Electrocoagulation Using Iron Electrodes Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes.

Shabanizadeh, H., Taghavijeloudar, M., 2023. A sustainable approach for industrial wastewater treatment using pomegranate seeds in flocculation-coagulation process: Optimization of COD and turbidity removal by response surface methodology (RSM). J. Water Process Eng. 53, 103651. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103651

Shak, K.P.Y., Wu, T.Y., 2014. Coagulation-flocculation treatment of high-strength agro-industrial wastewater using natural Cassia obtusifolia seed gum: Treatment efficiencies and flocs characterization. Chem. Eng. J. 256, 293–305. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.093

Sharifpour, E., Khafri, H.Z., Ghaedi, M., Asfaram, A., Jannesar, R., 2018. Isotherms and kinetic study of ultrasound-assisted adsorption of malachite green and Pb2+ ions from aqueous samples by copper sulfide nanorods loaded on activated carbon: Experimental design optimization. Ultrason. Sonochem. 40, 373–382. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.030

Sharma, B.R., Dhuldhoya, N.C., Merchant, U.C., 2006. Flocculants - An ecofriendly approach. J. Polym. Environ. 14, 195–202. https://doi.org/10.1007/s10924-006-0011-x

Shen, B., Dong, C., Ji, J., Xing, M., Zhang, J., 2019. Ef fi cient Fe (III)/ Fe (II) cycling triggered by MoO 2 in Fenton reaction for the degradation of dye molecules and the reduction of Cr (VI) 30, 2205–2210. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.09.052

Shi, X., Tian, A., You, J., Yang, H., Wang, Y., Xue, X., 2018. Degradation of organic dyes by

a new heterogeneous Fenton reagent - Fe2GeS4 nanoparticle. J. Hazard. Mater. 353, 182–189. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.018

Sikdar, D., Goswami, S., Das, P., 2021. Synthesis of activated carbon material using sawdust as precursor and its application for dye removal: batch study and optimization using response surface methodology. Biomass Convers. Biorefinery. https://doi.org/10.1007/s13399-021-01385-1

Simi, A., Azeeza, V., 2010. Removal of methylene blue dye using low cost adsorbent. Asian J. Chem. 22, 4371–4376.

Sinha, A., Lulu, S., Vino, S., Banerjee, S., Acharjee, S., Jabez Osborne, W., 2018. Degradation of reactive green dye and textile effluent by Candida sp. VITJASS isolated from wetland paddy rhizosphere soil. J. Environ. Chem. Eng. 6, 5150–5159. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.004

Sirés, I., Oturan, N., Oturan, M.A., 2010. Electrochemical degradation of β-blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions. Water Res. 44, 3109–3120. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.005

Sirianuntapiboon, S., Chairattanawan, K., 2006. Some properties of a sequencing batch reactor system for removal of vat dyes 97, 1243–1252. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.052

Smucker, B., Krzywinski, M., Altman, N., 2018. Optimal experimental design. Nat. Methods 15, 559–560. https://doi.org/10.1038/s41592-018-0083-2

Song, H., Li, Q., Ye, Y., Pan, F., Zhang, D., Xia, D., 2021. Degradation of cephalexin by persulfate activated with magnetic loofah biochar: Performance and mechanism. Sep. Purif. Technol. 272, 118971. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118971

Sopaj, F., Oturan, N., Pinson, J., Podvorica, F., Oturan, M.A., 2016. Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine. Appl. Catal. B Environ. 199, 331–341. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.035

Spessato, L., Duarte, V.A., Viero, P., Zanella, H., Fonseca, J.M., Arroyo, P.A., Almeida, V.C., 2021. Optimization of Sibipiruna activated carbon preparation by simplex-centroid mixture design for simultaneous adsorption of rhodamine B and metformin. J. Hazard. Mater. 411, 125166. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.125166

Srinivas, V.S.N., Vuppala, N.V.S., 2017. Analysis and optimization of coagulation and flocculation process. Appl. Water Sci. 451–460. https://doi.org/10.1007/s13201-014-0262-y

Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A

review. J. Environ. Manage. 91, 1915–1929. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003

Stolte, M., Sumi, R.I., 2001. F o n d e m e n t histopathologique des modifications de la m u q u e u s e o Ce que I ' endoscopiste peut (et dolt) voir Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus . What the Endoscopist can (and must) see 31, 125–129.

Subramonian, W., Wu, T.Y., Chai, S.P., 2014. A comprehensive study on coagulant performance and floc characterization of natural Cassia obtusifolia seed gum in treatment of raw pulp and paper mill effluent. Ind. Crops Prod. 61, 317–324. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.055

Sun, A., Zhao, H., Wang, M., Ma, J., Jin, H., Zhang, K., 2022. One-Pot Synthesis of Pyrite Nanoplates Supported on Chitosan Hydrochar as Fenton Catalysts for Organics Removal from Water. Catalysts 12. https://doi.org/10.3390/catal12080858

Sun, J.H., Sun, S.P., Fan, M.H., Guo, H.Q., Qiao, L.P., Sun, R.X., 2007a. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. J. Hazard. Mater. 148, 172–177. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.022

Sun, J.H., Sun, S.P., Wang, G.L., Qiao, L.P., 2007b. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. Dye. Pigment. 74, 647–652. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.04.006

Susanti, R.F., Arie, A.A., Kristianto, H., Erico, M., Kevin, G., Devianto, H., 2019. Activated carbon from citric acid catalyzed hydrothermal carbonization and chemical activation of salacca peel as potential electrode for lithium ion capacitor's cathode. Ionics (Kiel). 25, 3915–3925. https://doi.org/10.1007/s11581-019-02904-x

Taa, N., Benyahya, M., Chaouch, M., 2016. Using a bio-flocculent in the process of coagulation flocculation for optimizing the chromium removal from the polluted water. J. Mater. Environ. Sci. 7, 1581–1588.

Tang, J., Wang, J., 2020. Chemosphere Iron-copper bimetallic metal-organic frameworks for ef fi cient Fenton- like degradation of sulfamethoxazole under mild conditions. Chemosphere 241, 125002. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125002

Tang, J., Wang, J., 2019. MOF-derived three-dimensional flower-like FeCu@C composite as an efficient Fenton-like catalyst for sulfamethazine degradation. Chem. Eng. J. 375, 122007. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122007

Tang, J., Wang, J., 2017. Fe-based metal organic framework/graphene oxide composite as an efficient catalyst for Fenton-like degradation of methyl orange. RSC Adv. 7, 50829–50837. https://doi.org/10.1039/c7ra10145g

Tang, L., Xie, Z., Zeng, G., Dong, H., Fan, C., Zhou, Y., Wang, Jiajia, Deng, Y., Wang, Jingjing, Wei, X., 2016. Removal of bisphenol A by iron nanoparticle-doped magnetic ordered mesoporous carbon. RSC Adv. 6, 25724–25732. https://doi.org/10.1039/c5ra27710h

Tawakkoly, B., Alizadehdakhel, A., Dorosti, F., 2019. Evaluation of COD and turbidity removal from compost leachate wastewater using Salvia hispanica as a natural coagulant. Ind. Crops Prod. 137, 323–331. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.038

Teh, C.Y., Budiman, P.M., Shak, K.P.Y., Wu, T.Y., 2016. Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. Ind. Eng. Chem. Res. 55, 4363–4389. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703

Telford, J.K., 2007. A brief introduction to design of experiments. Johns Hopkins APL Tech. Dig. (Applied Phys. Lab. 27, 224–232.

Tepmatee, P., Siriphannon, P., 2016. Facile preparation of copper impregnated aluminum pillared montmorillonite : nanoclays for wastewater treatment 64, 553–560. https://doi.org/10.1515/bpasts-2016-0062

Thiam, A., Salazar, R., 2019. Fenton-based electrochemical degradation of metolachlor in aqueous solution by means of BDD and Pt electrodes: influencing factors and reaction pathways. Environ. Sci. Pollut. Res. 26, 2580–2591. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3768-2

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 87, 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

Tian, Y., Zhou, M., Pan, Y., Du, X., Wang, Q., 2021. MoS2 as highly efficient co-catalyst enhancing the performance of Fe0 based electro-Fenton process in degradation of sulfamethazine: Approach and mechanism. Chem. Eng. J. 403. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126361

Titouhi, H., Belgaied, J.E., 2016. Heterogeneous Fenton oxidation of ofloxacin drug by iron alginate support. Environ. Technol. (United Kingdom) 37, 2003–2015. https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1139630

Torres, N.H., Souza, B.S., Ferreira, L.F.R., Lima, Á.S., dos Santos, G.N., Cavalcanti, E.B., 2019. Real textile effluents treatment using coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment. Chemosphere 236. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.040

Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S.A., Turgut, Z., 2012. Decolorization of textile basic dye

in aqueous solution by ozone. Dye. Pigment. 92, 897–901. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.07.012

Van Der Zee, F.P., Villaverde, S., 2005. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - A short review of bioreactor studies. Water Res. 39, 1425–1440. https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.007

Vel Leitner, N.K., Doré, M., 1997. Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solution: Consequence on hydrogen peroxide consumption in the H2O2/UV and O3/H2O2 systems. Water Res. 31, 1383–1397. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00122-4

Vijayaraghavan, G., Shanthakumar, S., 2016. Performance study on algal alginate as natural coagulant for the removal of Congo red dye. Desalin. Water Treat. 57, 6384–6392. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1008578

Vu, H.P., Nguyen, L.N., Lesage, G., Nghiem, L.D., 2020. Synergistic effect of dual flocculation between inorganic salts and chitosan on harvesting microalgae Chlorella vulgaris. Environ. Technol. Innov. 17, 100622. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100622

Wan, Z., Sun, Y., Tsang, D.C.W., Yu, I.K.M., Fan, J., Clark, J.H., Zhou, Y., Cao, X., Gao, B., Ok, Y.S., 2019. A sustainable biochar catalyst synergized with copper heteroatoms and CO2 for singlet oxygenation and electron transfer routes. Green Chem. 21, 4800–4814. https://doi.org/10.1039/c9gc01843c

Wang, C., Cao, Y., Wang, H., 2019. Copper-based catalyst from waste printed circuit boards for effective Fenton-like discoloration of Rhodamine B at neutral pH. Chemosphere 230, 278–285. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.068

Wang, C., Huang, R., Sun, R., 2020. Green one-spot synthesis of hydrochar supported zero-valent iron for heterogeneous Fenton-like discoloration of dyes at neutral pH. J. Mol. Liq. 320, 114421. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114421

Wang, C.T., Chou, W.L., Chung, M.H., Kuo, Y.M., 2010. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. Desalination 253, 129–134. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.020

Wang, C.T., Hu, J.L., Chou, W.L., Kuo, Y.M., 2008. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. J. Hazard. Mater. 152, 601–606. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.023

Wang, J., Tang, J., 2021. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment : Catalytic mechanisms and applications. J. Mol. Liq. 332, 115755. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115755

Wang, L., Cao, M., Ai, Z., Zhang, L., 2015. Design of a Highly E ffi cient and Wide pH Electro-Fenton Oxidation System with Molecular Oxygen Activated by Ferrous − Tetrapolyphosphate Complex. https://doi.org/10.1021/es505984y

Wang, P., Tang, L., Wei, X., Zeng, G., Zhou, Y., Deng, Y., Wang, J., Xie, Z., Fang, W., 2017. Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II). Appl. Surf. Sci. 392, 391–401. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.052

Wang, Q., Tian, S., Ning, P., 2014a. Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene.

Wang, Q., Tian, S., Ning, P., 2014b. Ferrocene-Catalyzed Heterogeneous Fenton-like Degradation of Methylene Blue : In fl uence of Initial Solution pH.

Wang, S., 2008. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dye. Pigment. 76, 714–720. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.012

Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., Zeng, G., 2018. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation : Process conditions , fundamentals , and physicochemical properties. Renew. Sustain. Energy Rev. 90, 223–247. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071

Wang, Y., Shao, Q., Huang, S., Zhang, B., Xu, C., 2018. High performance and simultaneous sequestration of Cr (VI) and Sb (III) by sul fi dated zerovalent iron. J. Clean. Prod. 191, 436–444. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.217

Wang, Y., Sun, Y., Li, W., Tian, W., Irini, A., 2015. High performance of nanoscaled Fe2O3 catalyzing UV-Fenton under neutral condition with a low stoichiometry of H2O2: Kinetic study and mechanism. Chem. Eng. J. 267, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.016

Wei, Y., Wang, C., Liu, D., Jiang, L., Chen, X., Li, H., Zhang, F., 2019. Chemical Engineering Research and Design Photo-catalytic oxidation for pyridine in circumneutral aqueous solution by magnetic Fe-Cu materials activated H 2 O 2. Chem. Eng. Res. Des. 163, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.08.007

Weissman, S.A., Anderson, N.G., 2015. Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications. Org. Process Res. Dev. 19, 1605–1633. https://doi.org/10.1021/op500169m

Wen, Y., Chen, H., Shen, C., Zhao, M., Liu, W., 2011. Enantioselectivity Tuning of Chiral Herbicide Dichlorprop by Copper : Roles of Reactive Oxygen Species 4778–4784.

Witek-krowiak, A., Chojnacka, K., Podstawczyk, D., Dawiec, A., Buba, K., 2014. Bioresource

Technology Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process 160, 150–160. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.021

Won, M., Hoon, S., Nam, H., Lee, D., Tokmurzin, D., Wang, S., Park, Y., 2022. Bioresource Technology Recent advances of thermochemical conversion processes for biorefinery. Bioresour. Technol. 343, 126109. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126109

Wu, T., 2010. Electrochemical removal of pentachlorophenol in a lab-scale platinum electrolyzer. https://doi.org/10.2166/wst.2010.096

Xiao, L., Shi, Z., Xu, F., Sun, R., 2012. Bioresource Technology Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. Bioresour. Technol. 118, 619–623. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.060

Xie, M., Chen, W., Xu, Z., Zheng, S., Zhu, D., 2014. Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions. Environ. Pollut. 186, 187–194. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.022

Xie, Y., Chen, L., Zhang, X., Yu, C., Wang, C., Huang, R., Du, Q., Xu, H., Feng, L., Sun, W., 2023. Applied Surface Science Photosynergetic bimetallic Fe-Cu codoped melem polymer for boosting Fenton-like catalytic performance : Insights into the enhancement mechanism. Appl. Surf. Sci. 612, 155899. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155899

Xie, Y., Wang, X., Tong, W., Hu, W., Li, P., Dai, L., Wang, Y., Zhang, Y., 2020. FexP/biochar composites induced oxygen-driven Fenton-like reaction for sulfamethoxazole removal: Performance and reaction mechanism. Chem. Eng. J. 396, 125321. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125321

Xin, S., Liu, G., Ma, X., Gong, J., Ma, B., Yan, Q., Chen, Q., Ma, D., Zhang, G., Gao, M., Xin, Y., 2021a. High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO2 for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism. Appl. Catal. B Environ. 280. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119386

Xin, S., Liu, G., Ma, X., Gong, J., Ma, B., Yan, Q., Chen, Q., Ma, D., Zhang, G., Gao, M., Xin, Y., 2021b. High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO2 for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism. Appl. Catal. B Environ. 280. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119386

Xin, S., Liu, G., Ma, X., Gong, J., Ma, B., Yan, Q., Chen, Q., Ma, D., Zhang, G., Gao, M., Xin, Y., 2021c. High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO2 for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism. Appl. Catal. B Environ. 280. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119386

Xu, L., Wu, C., Liu, P., Bai, X., Du, X., Jin, P., 2020. Peroxymonosulfate activation by nitrogen-doped biochar from sawdust for the efficient degradation of organic pollutants 387. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124065

Xu, X., Cao, R., Jeong, S., Cho, J., 2012. Spindle-like Mesoporous α - Fe 2 O 3 Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries 10–13.

Xu, X., Chen, W., Zong, S., Ren, X., Liu, D., 2019. Atrazine degradation using Fe 3 O 4 - sepiolite catalyzed persulfate : Reactivity , mechanism and stability. J. Hazard. Mater. 377, 62–69. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.029

Yang, Y., Chen, T., Sumona, M., Sen, B., 2017. Utilization of iron sulfides for wastewater treatment : a critical review. Rev. Environ. Sci. Bio/Technology. https://doi.org/10.1007/s11157-017-9432-3

Yao, Y., Wang, L., Sun, L., Zhu, S., Huang, Z., WangyangLu, Y.M., Chen, W., 2013. Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. Chem. Eng. Sci. 101, 424–431. https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.009

Yip, A.C., Lam, F.L., Hu, X., 2005. Chemical-Vapor-Deposited Copper on Acid-Activated Bentonite Clay as an Applicable Heterogeneous Catalyst for the Photo-Fenton-like Oxidation of Textile Organic Pollutants 7983–7990.

Yılmaz, Ş., Şahan, T., 2020. Utilization of pumice for improving biogas production from poultry manure by anaerobic digestion: A modeling and process optimization study using response surface methodology. Biomass and Bioenergy 138. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105601

Yu, Y., Huang, F., He, Y., Liu, X., Song, C., Xu, Y., Zhang, Y., 2019. Heterogeneous fenton-like degradation of ofloxacin over sludge derived carbon as catalysts: Mechanism and performance. Sci. Total Environ. 654, 942–947. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.156

Yuan, M., Fu, X., Yu, J., Xu, Y., Huang, J., Li, Q., Sun, D., 2020. Green synthesized iron nanoparticles as highly efficient fenton-like catalyst for degradation of dyes. Chemosphere 261, 127618. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127618

Yuan, W., Zhang, C., Wei, H., Wang, Q., Li, K., 2017. In situ synthesis and immobilization of a Cu(II)-pyridyl complex on silica microspheres as a novel Fenton-like catalyst for RhB degradation at near-neutral pH. RSC Adv. 7, 22825–22835. https://doi.org/10.1039/c7ra02916k

Zarei, M., Beheshti, F., Khataee, A., Hasanzadeh, A., 2019. Journal of Water Process

Engineering Removal of nalidixic acid from aqueous solutions using a cathode containing three-dimensional graphene. J. Water Process Eng. 32, 100978. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100978

Zhang, C., Yang, W., Chen, W.H., Ho, S.H., Pétrissans, A., Pétrissans, M., 2022. Effect of torrefaction on the structure and reactivity of rice straw as well as life cycle assessment of torrefaction process. Energy 240. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122470

Zhang, M., Dong, H., Zhao, L., Wang, D., Meng, D., 2019. Science of the Total Environment A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. Sci. Total Environ. 670, 110–121. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180

Zhang, M., Yao, Q., Guan, W., Lu, C., Lin, J.M., 2014. Layered double hydroxide-supported carbon dots as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for generation of hydroxyl radicals. J. Phys. Chem. C 118, 10441–10447. https://doi.org/10.1021/jp5012268

Zhang, N., Chen, J., Fang, Z., Tsang, E.P., 2019. Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogenous Fenton oxidation of tetracycline. Chem. Eng. J. 369, 588–599. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.112

Zhang, P., Tan, X., Liu, S., Liu, Y., Zeng, G., Ye, S., 2019. Catalytic degradation of estrogen by persulfate activated with iron-doped graphitic biochar : Process variables effects and matrix effects. Chem. Eng. J. 378, 122141. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122141

Zhang, X., Guo, Y., Shi, S., Liu, E., Li, T., Wei, S., Li, Yuhang, Li, Yingying, Sun, G., Zhao, Z., 2021. Efficient and stable iron-copper montmorillonite heterogeneous Fenton catalyst for removing Rhodamine B. Chem. Phys. Lett. 776, 138673. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138673

Zhang, X., Zhang, Y., Ngo, H.H., Guo, W., Wen, H., Zhang, D., Li, C., Qi, L., 2020. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar. Sci. Total Environ. 716. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137015

Zhao, C., Zhou, J., Yan, Y., Yang, L., Xing, G., Li, H., Wu, P., Wang, M., Zheng, H., 2021. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. Sci. Total Environ. 765, 142795. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142795

Zhao, Y., Song, M., Cao, Q., Sun, P., Chen, Y., Meng, F., 2020. The superoxide radicals' production via persulfate activated with $CuFe_2O_4$@Biochar composites to promote the redox pairs cycling for efficient degradation of o-nitrochlorobenzene in soil. J. Hazard. Mater. 400, 122887. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122887

Zheng, H., Zhu, G., Jiang, S., Tshukudu, T., Xiang, X., Zhang, P., He, Q., 2011. Investigations of coagulation – fl occulation process by performance optimization , model prediction and fractal structure of fl ocs. DES 269, 148–156. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.054

Zinatloo-ajabshir, S., Salavati-niasari, M., 2016. Facile route to synthesize zirconium dioxide (ZrO 2) nanostructures : Structural , optical and photocatalytic studies. J. Mol. Liq. 216, 545–551. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.062

Zuli Pratiwi, W., Hadiyanto, H., Widayat, W., 2024. Response surface optimization of UV/H2O2-based photo-oxidative degradation of amoxicillin. Results Eng. 21, 101836. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.101836

Zuorro, A., Fidaleo, Marco, Fidaleo, Marcello, Lavecchia, R., 2014. Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV / H 2 O 2 process. J. Environ. Manage. 133, 302–308. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.012

Zyoud, A., Zu'bi, A., Helal, M.H.S., Park, D.H., Campet, G., Hilal, H.S., 2015. Optimizing photo-mineralization of aqueous methyl orange by nano-ZnO catalyst under simulated natural conditions. J. Environ. Heal. Sci. Eng. 13, 1–10. https://doi.org/10.1186/s40201-015-0204-0