

Année universitaire : 2019-2020

DÉDICACES

A la mémoire de ma mère bien-aimée,

A mon très cher père,

A ma très chère fiancée,

A mes frères et sœurs,

A ma chère tante,

A tous ceux qui m'ont encouragé.

*Veillez trouver dans cette Thèse, le fruit
de votre soutien durant ces longues années.*



Louange à Dieu seul pour la force qu'il m'a accordée afin de mener ce travail à son terme

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au niveau du Laboratoire de Catalyse, Matériaux et Environnement de l'École Supérieure de Technologie de Fès et au Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès

Remerciements

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et ma reconnaissance au Professeur **Farid ZERROUQ**, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet, pour ses grandes qualités humaines, son aide inestimable, ses conseils, ses compétences scientifiques, ainsi que l'orientation judicieuse et continue, qu'il m'a témoignée tout au long de ces cinq années en me donnant la liberté d'action pour faire mes propres choix, et forger ma propre personnalité.*

*Je saisis cette occasion pour exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur **Anissa LAHRICHI**, pour m'avoir permis de réaliser ces travaux dans les meilleures conditions, avec son équipe et au sein de son laboratoire de recherche. Son aide précieuse, sa disponibilité, ses remarques pertinentes, son soutien permanent et ses encouragements, m'ont permis de ne jamais faiblir et de poursuivre mes travaux, jusqu'au bout.*

*Monsieur **Ihya AÏT ICHOU**, Professeur à la Faculté des Sciences – Agadir, et son Doyen sortant, m'a fait le grand honneur d'accepter d'être le Président du jury de cette thèse. Qu'il trouve ici ma gratitude et mes sentiments de respect.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Ali ASSABBANE**, Professeur à la Faculté des Sciences - Agadir, Monsieur **Abdelazize RAÂDA**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques - Errachidia et Monsieur **Youssef MOURAD**, Professeur à l'École Supérieure de Technologie – Fès, qui ont bien voulu accepter d'être les Rapporteurs de cette thèse.*

*Professeur **Mustapha TALEB**, Professeur **Sanae LAÏRINI** et Professeur **Anissa LAHRICHI**, vous m'avez fait l'honneur d'examiner ce mémoire, et de juger ce travail. Je vous remercie pour l'intérêt.*

*Je voudrais également remercier Madame **Latifa HICHMINE**, Agent ONEEP pour m'avoir permis d'effectuer les analyses DCO et COT, et pour sa serviabilité et sa grande gentillesse.*

*Un grand Merci à tous les doctorants du laboratoire de chimie de la faculté de médecine et de pharmacie pour leur accueil, leur bonne humeur, leur conseil et tout particulièrement à Madame **Soumaya BOUMCHITA** et Madame **Meryem IDRISSE**, mes collègues, Monsieur **Yassine BISSI**, Madame **Lamia ZAARI LAMBARKI**, qui n'ont jamais cessé de m'aider et de m'encourager dans les moments d'incertitude, afin d'aller jusqu'au bout de ce travail.*

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de doctorat national.

Table des matières

DÉDICACES

Remerciements

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Liste de symboles et unités de mesure

	Page
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Section A. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
INTRODUCTION.....	4
Chapitre I. COLORANTS	5
I. Propriétés générales	5
I.1 Introduction	5
I.2 Colorants et pigments	6
I.3 Processus de la teinture textile	6
I.4 Couleur et structure chimique	7
II. Classification	8
II.1 Colorants naturels	8
II.2 Colorants synthétiques	8
II.3 Indice de Couleur	9
III. Classification des colorants textiles	9
III.1 Classification selon la structure chimique.....	10
III.1.1 Colorants Nitrés ou Nitrosés	10
III.1.2 Colorants Azoïques.....	10
III.1.3 Colorants Diphénylméthanes & Triphénylméthanes	10
III.1.4 Colorants Xanthène.....	11
III.1.5 Colorants Indigoides.....	11
III.1.6 Colorants Anthraquinoniques.....	12

III.1.7	Colorants Phtalocyanines.....	12
III.2	Classification selon le domaine d'application	13
III.2.1	Colorants directes	13
III.2.2	Colorants à mordants	14
III.2.3	Colorants de Cuve.....	14
III.2.4	Colorants dispersés.....	14
III.2.5	Colorants réactifs.....	15
III.2.6	Colorants acides.....	15
III.2.7	Colorants Basiques.....	15
IV.	Toxicité et impacts environnementaux	16
IV.1	Toxicité.....	16
IV.2	Impacts environnementaux.....	16
IV.3	Législation Environnementale	17
Chapitre II.	PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES COLORANTS TEXTILES.....	19
I.	Introduction	19
II.	Procèdes biologiques	20
III.	Procèdes physiques & physico-chimiques	20
III.1	Adsorption sur charbon actif	20
III.2	Filtration membranaire.....	21
III.3	Coagulation-Floculation.....	21
IV.	Procèdes chimiques	22
IV.1	Procèdes d'oxydation avancée POA	23
IV.1.1	Introduction	23
IV.1.2	Réactivité et mécanisme d'action des radicaux hydroxyles	23
IV.1.3	Constante cinétique	25
IV.1.3.1	Réaction entre OH° et un composé organique.....	25
IV.1.3.2	Autres réactions.....	26
IV.2	Oxydation par l'ozone (Ozonation).....	27
IV.2.1	Ozonation simple (O_3).....	27
IV.2.2	Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	27
IV.3	Photo-oxydation.....	28
IV.3.1	Photolyse de l'ozone (UV/O_3)	28
IV.3.2	Photolyse de peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)	28
IV.3.3	Photo-peroxonation ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)	29
IV.3.4	Photocatalyse hétérogène (semi-conducteur).....	29

IV.4	Oxydation catalytique par le peroxyde d'hydrogène	30
IV.4.1	Réactivité du peroxyde d'hydrogène	30
IV.4.1.1	En milieu acide.....	30
IV.4.1.2	En milieu basique.....	31
IV.4.2	Oxydation catalytique par H ₂ O ₂ en phase homogène	31
IV.4.2.1	Procédé Fenton (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺)	31
IV.4.2.2	Procédé Photo-Fenton (H ₂ O ₂ / UV / Fe ²⁺).....	32
IV.5	Oxydation catalytique par H ₂ O ₂ en phase hétérogène	33
IV.5.1	Système H ₂ O ₂ / Charbon actif.....	33
IV.5.2	Système H ₂ O ₂ / Métal – Oxyde métallique	34
IV.5.3	Système H ₂ O ₂ / Catalyseur supporté.....	35
IV.5.3.1	Interactions Métal-Support.....	36
IV.5.3.2	Cinétique de la réaction catalytique	36
IV.5.3.3	Facteurs influençant la réaction catalytique	37
CONCLUSION.....		40
Section B. MATÉRIEL ET MÉTHODES		41
INTRODUCTION.....		42
Chapitre III. MATÉRIEL ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX		43
I.	Produits chimiques (réactifs et solutions).....	43
I.1	Introduction	43
I.2	Polluants modèles choisis.....	43
I.2.1	Généralités	43
I.2.2	Structure chimique et toxicité	44
I.2.2.1	Violet Basique 3.....	44
I.2.2.2	Rouge Direct 28.....	45
I.2.2.3	Noir à Mordant 11	46
I.3	Sels précurseurs.....	47
I.3.1	Choix de Fer	47
I.3.2	Choix de Cuivre	47
I.4	Peroxyde d'hydrogène	48
I.4.1	Choix de l'oxydant.....	48
I.4.2	Stabilité et stockage	48
II.	Matériaux utilisés	49

II.1	Catalyseurs supportés.....	49
II.1.1	Catalyseurs en poudre	49
II.1.2	Supports	49
II.2	Cendres volantes.....	49
II.2.1	Origine des cendres volantes.....	49
II.2.2	Cendres volantes utilisées.....	50
II.3	Dolomite.....	50
II.3.1	Définition et choix de la dolomite	50
II.3.2	Origine de la dolomite utilisée.....	51
III.	Protocoles expérimentaux	51
III.1	Préparation des catalyseurs.....	51
III.2	Préparation des catalyseurs supportés sur les CV.....	53
III.2.1	Prétraitement des supports brutes	53
III.2.2	Imprégnation des supports prétraités par les sels métalliques.....	53
III.2.3	Nomenclature et composition des catalyseurs	54
III.3	Tests catalytiques	55
III.3.1	Test d'adsorption sur les supports.....	55
III.3.2	Tests préliminaires.....	56
III.3.3	Tests de l'activité catalytique.....	56
III.3.4	Procédure de prélèvement	57

Chapitre IV. MÉTHODES INSTRUMENTALES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES .. 58

I.	Introduction	58
II.	Méthodes instrumentales - Caractérisation des matériaux.....	58
II.1	Microscopie Electronique à Balayage MEB	58
II.1.1	Principe de fonctionnement	58
II.1.2	Choix de la technique.....	58
II.1.3	Objectif et Modèle de l'appareil	58
II.2	Diffraction des rayons X DRX	59
II.2.1	Description de la technique.....	59
II.2.2	Appareillage et mode opératoire	60
III.	Techniques analytiques - Cinétique de l'oxydation	60
III.1	Spectrophotométrie UV-visible.....	60
III.2	Spectrométrie de Masse - Plasma à Couplage Inductif ICP-MS.....	62
III.3	Demande chimique en Oxygène DCO	62

III.3.1	Principe et Protocole Opérateur.....	62
III.3.2	Abattement de la demande chimique en oxygène.....	63
III.4	Carbone Organique Total COT	63
III.4.1	Principe et Protocole opératoire.....	63
III.4.2	Abattement du carbone organique total.....	64
III.5	Mesure pH - Point de charge nulle.....	64
Section C.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	65
INTRODUCTION.....		66
Chapitre V.		
CARACTERISATION DES MATÉRIAUX ET TESTS PRÉLIMINAIRES		67
I.	Caractérisation des Matériaux.....	68
I.1	Composition structurale	68
I.1.1	Cendres Volantes	68
I.1.2	Catalyseur de Cuivre	69
I.1.3	Catalyseur de Fer.....	70
I.2	Composition morphologique	71
I.2.1	Cendres volantes.....	71
I.2.2	Catalyseur de cuivre	72
I.2.3	Catalyseur de Fer.....	73
II.	Tests préliminaires.....	74
II.1	Détermination de longueur d'onde maximale.....	74
II.2	Etablissement des courbes d'étalonnage	75
II.3	Tests sur les supports.....	76
II.3.1	Tests d'adsorption sur les trois colorants étudiés.....	76
II.3.1.1	Capacité d'adsorption des cendres volantes	76
II.3.1.2	Capacité d'adsorption de la dolomite.....	77
II.3.2	Activité catalytique des supports	77
II.4	Activité catalytique des précurseurs.....	78
III.	Tests catalytiques préliminaires	79
Chapitre VI.		
ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DES COLORANTS TEXTILES PAR LE PROCÉDE CWPO		82
I.	Oxydation catalytique du colorant Rouge direct 28 par le système Cu-CV/H ₂ O ₂	83

I.1	Introduction	83
I.2	Effet de la dose de catalyseur	83
I.3	Effet de la teneur en cuivre	85
I.4	Effet de la concentration initiale de RD28	86
I.5	Effet de la concentration d'oxydant H_2O_2	87
I.6	Effet de pH	88
I.7	Effet de la température	91
I.8	Etude cinétique	92
I.9	Recyclage du catalyseur 7,5 Cu-CV	93
I.10	Conclusion	95
II.	Oxydation catalytique du colorant Noir à mordant 11 par le système Cu.Fe-CV/H_2O_2	96
II.1	Introduction	96
II.2	Effet de la dose de catalyseur	96
II.3	Effet de la teneur en métal	98
II.4	Effet de la concentration initiale de NM11	99
II.5	Effet de la concentration d'oxydant H_2O_2	101
II.6	Effet de pH	102
II.7	Effet de la température	104
II.8	Etude cinétique	105
II.9	Recyclage du catalyseur 5Cu.3Fe-CV	107
II.10	Conclusion	108
III.	Oxydation catalytique du Violet basique 3 par le système Fe-CV/H_2O_2	109
III.1	Introduction	109
III.2	Effet de la dose de catalyseur	109
III.3	Effet de la teneur en fer	111
III.4	Effet de la concentration initiale de VB3	112
III.5	Effet de la concentration d'oxydant H_2O_2	113
III.6	Effet de pH	114
III.7	Effet de la température	115
III.8	Etude cinétique	116
III.9	Recyclage du catalyseur 4Fe-CV	118
III.10	Conclusion	119

Chapitre VII.

MODÉLISATION DE L'OXYDATION CATALYTIQUE D'UN MÉLANGE DE COLORANTS..... 120

Introduction	121
I. Modélisation de l'oxydation catalytique d'un mélange de colorant.....	123
I.1 Introduction	123
I.2 Formulation du problème	123
I.3 Objectif de l'étude.....	123
I.4 Facteurs influents et niveaux choisis	124
I.5 Réalisation des essais.....	125
I.6 Construction du plan d'expériences	126
II. Modélisation de l'oxydation catalytique du mélange RD28/NM11	126
II.1 Spectre UV- visible du mélange RD28/NM11	126
II.2 Tableau d'expérimentation	127
II.3 Codage des facteurs.....	127
II.4 Analyse mathématique	129
II.4.1 Effets principaux	130
II.4.2 Effets de l'interactions entre les facteurs	130
II.5 Comparaison de réponses observées et prédites	130
II.6 Analyse graphique.....	132
II.7 Optimisation des résultats	134
III. Modélisation de l'oxydation catalytique du mélange RD28/VB3	135
III.1 Spectre UV-visible du mélange RD28/VB3	135
III.2 Tableau d'expérimentation	135
III.3 Codage de facteurs.....	136
III.4 Analyse mathématique	136
III.4.1 Effets principaux	137
III.4.2 Effets de l'interaction entre les facteurs	137
III.5 Comparaison de réponses observées et prédites	137
III.6 Analyse graphique.....	139
III.7 Optimisation des résultats	141
IV. Modélisation de l'oxydation catalytique du mélange RD28/NM11/VB3.....	141
IV.1 Spectre UV-visible du mélangeternaire RD28/NM11/VB3.....	141
IV.2 Tableau d'expérimentation	142
IV.3 Codage des facteurs.....	143

IV.4	Analyse mathématique	143
IV.4.1	Effets principaux	143
IV.4.2	Effet de l'interaction entre les facteurs.....	144
IV.5	Comparaison des réponses observées et prédites.....	144
IV.6	Analyse graphique	145
IV.7	Optimisation des résultats	147

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES.....	148
--	------------

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	151
--	------------

ANNEXES.....	161
---------------------	------------

Liste des figures

	Page
Figure I-1 : Structure chimique du groupe chromophore des deux classes nitrés & nitrosés.	10
Figure I-2 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe azoïque.	10
Figure I-3 : Structure chimique du groupe chromophore des deux classes Diphénylméthanes & Triphénylméthanes.	11
Figure I-4 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe Xanthène.	11
Figure I-5 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe Indigoïdes.	12
Figure I-6 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe Anthraquinoniques.	12
Figure I-7 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe phtalocyanines.	13
 Figure III-1: Structure chimique développée du VB3.	 45
Figure III-2 : Structure chimique développée du RD28.	46
Figure III-3 : Structure chimique développée du NM ₁₁	46
Figure III-4 : Aspect visuel des CV.	50
Figure III-5 : Aspect visuel de la poudre de la dolomite.	51
Figure III-6: Procédure d'imprégnation suivie de la préparation du catalyseur métallique supporté.	52
Figure III-7: Représentation schématique du mode de dépôt en vrac.	52
Figure III-8 : Protocole suivi pour la calcination du support imprégné séché.	54
 Figure IV-1 : Illustration de la condition de Bragg : réflexion sélective sur une famille de plan (h,k,l)	 59
Figure IV-2 : Principe de la Loi de Beer-Lambert.	61
 Figure V-1: Diffractogramme des rayons X de support CV.	 68
Figure V-2: Diffractogramme des rayons X de catalyseur 7.5 Cu-CV.	69
Figure V-3: Diffractogramme des rayons X de catalyseur 4 Fe-CV.	70
Figure V-4 : Images micrographiques par MEB des cendres volantes.	72
Figure V-5: Images micrographiques par MEB Du catalyseur 7.5 Cu-CV	73
Figure V-6: Images micrographiques par MEB de catalyseur 4 Fe-CV	73
Figure V-7 : Evolution des Spectres UV-visible des trois colorants RD28, NM11 et VB3.	74
Figure V-8 : Courbes d'étalonnage des trois colorants RD28, NM11 et VB3.	75
Figure V-9 : (a) Effet temps de contact sur le taux d'abattement des colorants par le support CV. (b) Quantités adsorbés à l'équilibre.	76
Figure V-10 : (a) Effet temps de contact sur le taux d'abattement des colorants par le support DO. (b) Quantités adsorbés à l'équilibre.	77

Figure VI-1 : Effet de la dose de catalyseur sur le taux d'abattement de RD28.....	84
Figure VI-2 : Effet de la teneur en cuivre sur le taux d'abattement de RD28.....	85
Figure VI-3 : Effet de la concentration initiale de RD28 sur le taux d'abattement.....	86
Figure VI-4 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur le taux d'abattement.....	88
Figure VI-5 : Effet de pH initial de la solution sur le taux d'abattement de RD28	89
Figure VI-6 : Effet de la température de solution sur le taux d'abattement.	91
Figure VI-7 : Etude cinétique de la dégradation du RD28 en fonction de la température.	92
Figure VI-8 : Résultats des tests de recyclage du catalyseur 7,5 Cu-CV lors de l'oxydation du RD28.....	94
Figure VI-9: Effet de la dose de catalyseur sur le taux d'abattement de NM11	97
Figure VI-10 : Effet de la teneur en Co-métal Cu-Fe sur le taux d'abattement de NM11.	98
Figure VI-11 : Effet de la concentration initiale de NM11 sur le taux d'abattement.	100
Figure VI-12 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur le taux d'abattement.....	101
Figure VI-13 : Effet de pH initial de la solution sur le taux d'abattement de NM11	102
Figure VI-14 : Effet de pH initial de la solution sur le taux d'abattement de NM11.	104
Figure VI-15 : Etude cinétique de la dégradation du NM11 en fonction de la température.	105
Figure VI-16 : Résultats des tests de recyclage du catalyseur 5Cu.3Fe-CV lors de l'oxydation du NM11.....	107
Figure VI-17 : Effet de la dose de catalyseur sur le taux d'abattement de VB3	110
Figure VI-18 : Effet de la teneur en fer sur le taux d'abattement de VB3.....	111
Figure VI-19 : Effet de la concentration initiale de VB3 sur le taux d'abattement	112
Figure VI-20 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur le taux d'abattement.....	114
Figure VI-21 : Effet de pH initial de la solution sur le taux d'abattement de VB3	115
Figure VI-22 : Effet de la température de solution sur le taux d'abattement	116
Figure VI-23 : Etude cinétique de la dégradation du VB3 en fonction de la température.....	117
Figure VI-24 : Résultats des tests de recyclage du catalyseur 4Fe-CV lors de l'oxydation du VB	118
Figure VII-1 : Evolution des spectres UV-visible de RD28, NM11 et RD28/NM11.	126
Figure VII-2: Représentation de la corrélation entre les réponses observées et prédites - Étude du mélange RD28/NM11.....	131
Figure VII-3 : Diagrammes de surface et de contour du taux d'abattement du mélange RD28/NM11	133
Figure VII-4 : Diagramme d'optimisation du taux d'abattement du mélange binaire RD28/NM11.	134
Figure VII-5 : Evolution des spectres UV-visible de RD28, VB3 et RD28/VB3.	135
Figure VII-6 : Représentation de la corrélation entre les réponses observées et prédites - Étude du mélange RD28/VB3.....	138

<i>Figure VII-7 : Diagrammes de surface et de contour du taux d'abattement du mélange RD28/VB3</i>	<i>140</i>
<i>Figure VII-8 : Diagramme d'optimisation du taux d'abattement du mélange binaire RD28/VB3.</i>	<i>141</i>
<i>Figure VII-9: Evolution des spectres UV-visible de NM11, VB3 et NM11/VB3.</i>	<i>142</i>
<i>Figure VII-10 : Représentation de la corrélation entre les réponses observées et prédites - Étude du mélange RD28/NM11/VB3.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure VII-11: Diagrammes de surface et de contour du taux d'abattement du mélange RD28/NM11/VB3.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure VII-12 : Diagramme d'optimisation du taux d'abattement du mélange ternaire RD28/ NM11/VB3.....</i>	<i>147</i>

Liste des tableaux

	Page
Tableau I-1 : Principaux groupes Chromophores & Auxochromes.....	7
Tableau I-2 : Valeurs Limites Spécifiques de Rejet des industries Textiles selon la loi n° 10-95.....	18
Tableau II-1 : Valeurs des taux de fixation / perte pour différentes combinaisons colorant-fibre.	19
Tableau II-2 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.....	24
Tableau II-3 : Constantes de vitesse de réaction des OH° avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.....	26
Tableau II-4 : Différentes réactions parasites et leurs constantes de vitesse.	26
Tableau III-1: Caractéristiques et qualité de l'eau ultra pure.....	43
Tableau III-2 : Caractéristiques principales des colorants étudiés.....	44
Tableau III-3 : Caractéristiques des sels précurseurs des métaux utilisés pour la préparation des catalyseurs.	47
Tableau III-4 : Propriétés physico-chimiques du peroxyde d'hydrogène.	48
Tableau III-5 : Composition chimique de la dolomite.	51
Tableau III-6: Composition, conditions opératoires & étapes de préparation des catalyseurs.....	54
Tableau V-1 : Résultats de l'activité catalytique des supports CV et DO en présence de peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂ / Taux d'abattement & Ions Cu et Fe en solution.	78
Tableau V-2 : Taux d'abattement & Ions Cu et Fe en solution après 3h de réaction.....	79
Tableau V-3 : Etude de l'activité catalytique par H ₂ O ₂ : Résultats obtenus pour la décoloration de RD28, NM11 et VB3.....	80
Tableau V-4 : Etude comparative des ions métalliques libérés en solution pour différents catalyseurs	81
Tableau VI-1 : Effet du pH initial sur la libération Ions de cuivre en solution.....	90
Tableau VI-2 : Paramètres cinétique de la dégradation du RD28 en fonction de la température.....	93
Tableau VI-3 : Etude comparative des ions de Cuivre et Fer libérés en solution pour les trois catalyseurs bimétalliques.....	99
Tableau VI-4 : Effet du pH initial sur la libération Ions de cuivre et de fer en solution.....	103
Tableau VI-5 : Paramètres cinétique de la dégradation du NM11 en fonction de la température.	106
Tableau VI-6 : Effet de la variation des paramètres opératoires sur la dégradation de NM11 par le procédé CWPO.	108
Tableau VI-7 : Paramètres cinétique de la dégradation du VB3 en fonction de la température.	117
Tableau VI-8 : Effet de la variation des paramètres opératoires sur la dégradation de VB3 par le procédé CWPO.	119

<i>Tableau VII-1 : Longueurs d'ondes maximales des quatre mélanges étudiés.</i>	<i>123</i>
<i>Tableau VII-2 : Niveaux des facteurs pour les trois mélanges étudiés.</i>	<i>125</i>
<i>Tableau VII-3 : Conditions expérimentales fixes des trois mélanges étudiés.</i>	<i>126</i>
<i>Tableau VII-4 : Plan d'expérimentation pour l'étude du mélange binaire RD28/NM11 et résultats.</i>	<i>127</i>
<i>Tableau VII-5 : Codage des valeurs des facteurs (Matrice d'expériences).</i>	<i>128</i>
<i>Tableau VII-6 : Coefficients du modèle liés au taux d'abattement du mélange RD28/NM11.</i>	<i>129</i>
<i>Tableau VII-7 : Estimation des résidus – Étude du mélange RD28/NM11.</i>	<i>131</i>
<i>Tableau VII-8 (continu) : Plan d'expérimentation pour l'étude du mélange binaire RD28/VB3 et résultats.</i>	<i>136</i>
<i>Tableau VII-9 : Coefficients du modèle liés au taux d'abattement du mélange RD28/VB3.</i>	<i>137</i>
<i>Tableau VII-10 : Estimation des résidus – Étude du mélange RD28/VB3.</i>	<i>138</i>
<i>Tableau VII-11 : Plan d'expérimentation pour l'étude du mélange ternaire RD2/NM11/VB3 et résultats.</i>	<i>142</i>
<i>Tableau VII-12 : Coefficients du modèle liés au taux d'abattement du mélange RD28/NM11/VB3.</i>	<i>143</i>
<i>Tableau VII-13 : Estimation des résidus – Étude du mélange RD28/NM11/VB3.</i>	<i>144</i>

Liste des abréviations

AATCC : American Association of Textile Chemists and Colourists

CI : Color Index

COT : Carbone organique total

CTJL : Centrale thermique Jorf Lasfar

CV : Cendres volantes

CWPO : Catalytic wet peroxyde oxydation

Oxydation catalytique utilisant H_2O_2 en milieu aqueux

DBO₅ : Demande Biochimique en oxygène pendant 5 jours

DCO : Demande chimique en oxygène

DO : Dolomite

DRX : Diffraction des rayons X

Ea : Energie d'activation

EUP : Eau ultra pure

FWHM : Full Width at Half Maximum

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

MEB : Microscopie Electronique à balayage

MES : Matière en suspension

NM11 : Noir à mordant 11

PASS : Poly-alumino-silico-sulfate

pH : Potentiel Hydrogène

POA : Procédés d'oxydation avancée

PZC : Point of Zero charge

RD28 : Rouge direct 28

SDC : Society of Dyes and Colourists

VB3 : Violet basic 3

VLSR : Valeurs limites spécifiques de rejets

WPO : Wet peroxyde oxydation

Liste de symboles et unités de mesure

Unités Masse & Concentration

g : gramme

g. cm⁻³ : gramme par centimètre cube

g. mol⁻¹ : gramme par mole

mg. g⁻¹ : milligramme par gramme

g.l⁻¹ : gramme par litre

mg.l⁻¹ : milligramme par litre

ppm : particule par million (=1 mg.L⁻¹)

mg O₂.l⁻¹ : milligramme d'oxygène par litre

mg C.l⁻¹ : milligramme de carbone par litre

µg.l⁻¹ : microgramme par litre

mol.l⁻¹ : mole par litre

mmol.l⁻¹ : milli mole par litre

Unités de de volume

m³ : mètre cube

l : litre (= 1dm³)

ml : millilitre (= 1cm³)

Unités de longueur

m : mètre

µm : micro mètre

nm : nano mètre

Å : angström

Unités de température

°C : degré Celsius

°K : degré Kelvin

Autres unités

l.mol⁻¹.cm⁻¹ : Absorptivité molaire

l.mol⁻¹.s⁻¹ : Constante de vitesse

cm³.g⁻¹ : centimètre cube par gramme
(volume par unité de masse)

m².g⁻¹ : mètre carré par gramme (surface
spécifique)

m³/t.PF : mètre cube par tonne de produit
fini

kJ.mol⁻¹ : Kilojoules par mole (Energie
molaire)

V/ENH : Volt par rapport à un électrode
normal à hydrogène (Potentiel d(oxydo-
réduction)

MΩ. cm⁻¹ : Méga ohm par centimètre
(Résistivité de l'eau purifiée)

µS. cm⁻¹ : micro Siemens par centimètre
(Conductivité)

CFU.ml⁻¹ : colony-forming unit par
millilitre (unité permettant de dénombrer
les bactéries vivantes)

tr.min⁻¹ : tour par minute (vitesse de
rotation)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La préservation de l'environnement implique la maîtrise de la gestion des ressources naturelles, en général les ressources mobilisables en eaux douces. Pratiquement, toutes les formes de vie sont liées à la disponibilité de cette matière vitale incontournable : l'eau. Par ailleurs, la consommation quotidienne occupe un intérêt lié à la santé publique, tandis que le potentiel des ressources naturelles est évalué à 22 *milliards* de m^3 / an , soit l'équivalent de $700 m^3 / habitant / an$ [1].

Ces réserves limitées sont triplement menacées par la consommation galopante et le gaspillage, le réchauffement climatique et la pollution industrielle, urbaine et agricole. Les rejets d'origine industrielle sont de plus en plus ascendants avec le développement industriel et la croissance démographique, ce qui impose le contrôle étroit et la soumission des réglementations qui vise la protection et la restauration de la qualité des eaux superficielles et souterraines. Autrement, la pollution affecte les rivières, les mers et les nappes phréatiques, ce qui entraîne la dégradation des écosystèmes aquatiques et des zones humides.

Le défi est d'autant plus grand lorsque les effluents industriels présentent un effet nocif et toxique, c'est le cas de l'industrie textile, qui consomme des quantités énormes d'eau et génère des rejets liquides avec une forte charge en polluants divers.

De nombreuses techniques innovantes de traitement des eaux usées ont été développées. Parmi ces techniques, l'oxydation catalytique par le peroxyde d'hydrogène par voie humide, apparait une bonne alternative pour la dégradation des polluants organiques en milieu aqueux vues ses performances et son caractère propre qui s'inscrit dans les objectifs de la chimie verte et le développement durable.

Dans le cadre de la présente étude, nous avons travaillé sur la valorisation d'un sous-produit « *Cendres volantes* » et d'un produit naturel « *Dolomite* » pour la préparation des catalyseurs, dont l'activité sera évaluée lors de l'étude cinétique de l'oxydation catalytique des colorants textiles présents dans des effluents synthétiques.

Ce manuscrite est structuré en trois sections. La première est divisée en deux chapitres, dont le premier est réservé à une synthèse bibliographique sur les colorants et plus particulièrement ceux utilisés en industrie textile, ainsi que l'impact de ces matières organiques sur l'environnement.

Alors que le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les différentes techniques de traitement des eaux usées, en particulier les procédés d'oxydation avancée (POA). Le but étant de situer le procédé CWPO parmi les autres méthodes employées et aussi de montrer les principaux avantages de cette technique.

La deuxième section traite, d'une part, l'ensemble des protocoles expérimentaux ainsi que le matériel (*produits et solutions chimiques*) utilisé dans ce travail, et d'autre part, les différentes techniques analytiques et instrumentales utilisées pour le suivi de la cinétique d'oxydation et lors de la caractérisation des divers matériaux.

La troisième et dernière section vise à présenter et à discuter les résultats obtenus. Elle se compose de trois chapitres.

Le cinquième chapitre présente les résultats de caractérisation structurale et morphologique des matériaux, ainsi que les résultats des tests préliminaires élaborés afin d'identifier les catalyseurs les plus performants.

Le sixième chapitre présente l'étude du traitement des trois colorants *rouge direct 28* (RD28), *noir à mordant 11* (NM11) et *violet basic 3* (VB3) par le procédé CWPO. Cette étude comprend l'optimisation des conditions opératoires de l'oxydation catalytique de chacune des solutions de colorants et la discussion de l'effet des conditions opératoires sur la cinétique de dégradation des colorants.

En dernier lieu, le septième chapitre porte sur la modélisation du procédé CWPO suivant l'approche des plans d'expériences, en vue de déterminer les conditions optimales pour l'oxydation catalytique d'un mélange de colorant. Ce chapitre expose, les plans d'expériences et la méthodologie de leur réalisation, suivis d'une étude de la dégradation de divers mélanges de colorants, en présence des trois catalyseurs les plus performants. La dernière partie, est consacrée à l'analyse mathématique puis graphique décrivant la relation entre le taux d'abattement et les facteurs influençant la réaction étudiée, ainsi que la configuration optimale permettant d'avoir un maximum d'abattement des colorants

Nous terminons par une conclusion générale qui rassemble les résultats obtenus et donne les perspectives pour la suite de ce travail.

Section A.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

La pollution des eaux et la dégradation de leur qualité, ainsi que la rareté des ressources en eaux douces, sont des problèmes inquiétants qui peuvent menacer la santé et la sécurité de l'homme et des êtres vivants.

Dans un pays comme le nôtre, la majorité, des eaux usées (*domestiques ou industriels*) sont rejetées dans le milieu aquatique sans aucun traitement préalable, chose qui aggrave encore la situation et met le Maroc face au problème du stress hydrique [2].

Face à ce problème, la prévention en amont, pour minimiser le rejet des polluants dans les milieux récepteurs et le traitement en aval sont devenus des priorités de la politique hydrique au Maroc.

Dans cette revue bibliographique, nous allons présenter dans le premier chapitre une étude approfondie sur les colorants de l'industrie textile, comme exemples des polluants industriels.

En premier lieu, nous allons indiquer les propriétés et la typologie des colorants. En second lieu, nous allons les classer, non seulement selon leur structure chimique, mais aussi selon leur domaine d'application. Avant de mettre en évidence la toxicité et les impacts environnementaux de ces polluants organiques.

Ensuite, dans le deuxième chapitre nous allons exposer les principales techniques appliquées au traitement des eaux usées contaminées par les colorants textiles, en particulier les procédés d'oxydation avancée *POA*.

Au cours de ce chapitre, nous allons mettre en relief le principe, ainsi que les avantages et les inconvénients de chaque procédé, avant de détailler le procédé *CWPO* [*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*], justifier le choix d'une telle technique et préciser les étapes de la cinétique et les facteurs influençant la réaction catalytique.

Chapitre I. COLORANTS

I. Propriétés générales

I.1 Introduction

Les colorants synthétiques et les pigments sont utilisés par les industriels depuis le milieu du XIXe siècle. Les principaux substrats naturels [cotons, Lin, soie, laine, cuir, papier, bois] partagent certaines similitudes, car ils sont essentiellement des polymères saccharidiques ou peptidiques, ces substrats pourraient également être colorés à l'aide d'une gamme relativement courte de colorants et pigments d'origine naturelle.

Un premier objectif de la recherche planifiée sur les colorants synthétiques était donc de remplacer les principaux extraits naturels [alizarine et indigo] par leurs équivalents synthétiques. Simultanément à cet effort diligent, d'autres chimistes ont découvert des chromogènes totalement inconnus dans la nature : l'azine et le triarylméthane par l'oxydation de l'arylamine, les colorants azo par la réaction diazo et éventuellement les complexes azo métalliques et les phtalocyanines. Cette approche systématique a conduit à des chromogènes apparentés, mais nouveaux avec des propriétés exceptionnelles. Liée à cette recherche par un intérêt commun et une envie semblable d'étendre la gamme limitée de substrats naturels, une nouvelle génération des chimistes organiciens spécialistes en polymères a développé vigoureusement des nouvelles fibres, plastomères, élastomères et résines synthétiques. La majorité de ceux-ci diffèrent nettement des polysaccharides et des polypeptides naturels en matière de la structure et des propriétés [3].

Des modèles typiques ont répondu aux exigences : les colorants dispersifs pour les fibres d'ester, les colorants basiques modifiés pour les fibres acryliques et les pigments pour la coloration massive des fibres et des plastiques. Les fibres naturelles ont également bénéficié de cette large vague de recherches : les colorants réactifs pour les fibres cellulosiques et protéiniques et les azurants fluorescents pour les produits textiles, papiers et détergents.

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

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkins en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline [tirée du goudron de houille] par action de l'acide sulfurique en présence du bicarbonate de potassium pour teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande [Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF] que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants. [4]

1.2 Colorants et pigments

Par définition, un colorant est une substance capable de conférer sa couleur à un substrat donné, il doit être soluble dans le milieu d'application lors du processus de la coloration, il présentera également une certaine affinité pour le matériau en cours de teinture et sera absorbé par la solution aqueuse. D'autre part, les pigments sont des colorants composés de particules insolubles dans le milieu d'application. Ils n'ont aucune attraction substantielle pour le matériau et comme les particules sont trop grandes pour pénétrer dans le substrat, elles sont habituellement présentes sur la surface. Le pigment est donc facilement enlevé, à moins qu'il ne soit fixé avec un adhésif [5].

1.3 Processus de la teinture textile

La plupart des procédés de teinture textile impliquent initialement le transfert du produit chimique coloré, ou son précurseur, de la solution aqueuse sur la surface de la fibre ; c'est ce qu'on appelle le processus d'adsorption. De là, le colorant peut se diffuser lentement dans la fibre. Cela se produit par des pores, ou entre des molécules de polymères de fibres, selon la structure interne de la fibre. Le processus global d'adsorption et de pénétration du colorant dans la fibre est appelé absorption. L'absorption est un processus réversible. Le colorant peut donc revenir au milieu aqueux à partir du matériau teint pendant le lavage, c'est le procédé de désorption. Outre l'absorption directe, la coloration d'une fibre peut également, impliquer une précipitation d'un colorant à l'intérieur de la fibre, ou sa réaction chimique avec la fibre. Pour la diffusion dans une fibre, les colorants doivent être présents dans l'eau sous la forme de molécules individuelles. Ce sont souvent des anions colorés ; par exemple, des sels de sodium d'acides sulfoniques comme le rouge Congo. Ils peuvent également être des cations tels que la mauvéine, ou des molécules neutres avec une légère solubilité dans l'eau, comme les colorants dispersés [5].

1.4 Couleur et structure chimique

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible [de 380 à 750 nm]. Tous les composés répondant à cette propriété se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. [6]

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes) [4].

En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués [liaison π], comportant des liaisons non liantes [électron n] ou des complexes de métaux de transition. Et auxochromes de structures aromatiques conjuguées [cycles benzéniques, anthracène, etc.].

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons est placé [amino, hydroxy, alkoxy,...] sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [7]. Les chromophores et les auxochromes habituels sont résumés sur le *Tableau I-1*.

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

Tableau I-1 : Principaux groupes Chromophores & Auxochromes.

II. Classification

II.1 Colorants naturels

Les colorants d'origine naturelle sont tous des composés aromatiques qu'on les trouve à l'état libre ou lié à des glucides ou des protéines. Ils proviennent surtout des plantes [bois, racines, graines, fleurs et fruits], par exemple à partir des extraits des plantes comme la Garance, l'Indigo, la Pourpre, etc.), ou encore des micro-organismes d'origine animale produisant de la matière colorante extraite de la cochenille (Rouge Carmin).

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementations plus strictes.

II.2 Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et de textile grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

Les contributions des plus grands fabricants de colorants et de pigments au monde travaillent en étroite collaboration avec la *SDC « Society of Dyes and Colourists »* pour s'assurer qu'environ 13 000 structures chimiques et 37 000 noms commerciaux sont listés correctement, dont la production totale mondiale de colorants est estimée à 800 milles tonnes/an. Cette dénomination commerciale est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques, parce que d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte.

Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (Mauvéine, Fuchsine, Garance, etc.) puis de noms de minerais (Vert Malachite, Auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (Bleu de Méthylène, Noir d'aniline, Vert Naphthalène, etc.).

Ainsi, les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : *R : Red ; Y : Yellow* ou *G : Green ; B : Blue ; 2 B = more Blue*, etc.) ou une qualité (*L* =résistant à la lumière [*light*]) [8].

II.3 Indice de Couleur

Il s'agit essentiellement du système principal par lequel les colorants sont classés, appelé « *Colour Index, CI* ». Il a été exécuté au Royaume-Uni par la *SDC* et aux États-Unis par l'*AATCC* « *American Association of Textile Chemists and Colorists* ». Il comprend l'attribution d'un nombre à cinq chiffres à chaque produit chimique individuel utilisé comme colorant. Par conséquent, les colorants individuels s'identifient en se référant uniquement à leurs chiffres *CI* (*CI Number*).

L'indice de couleur dispose également d'un système permettant d'attribuer des noms spécifiques (*CI Name*) pour chacun des colorants, afin d'éviter toute confusion concernant les produits chimiques. Ces noms ont été donnés en fonction du nom générique de la classe d'application, de couleur et du numéro d'ordre chronologique d'inscription au *CI* [5].

III. Classification des colorants textiles

Les colorants peuvent être classés de deux façons. Le chimiste organicien les classe selon une structure parentale commune (classification chimique/30 sous-groupes). Le teinturier, qui s'intéresse seulement à la fixation du colorant à la fibre, les classe selon le domaine d'application (19 sous-groupes). Pour chaque sous-groupe, les colorants ont un nom générique d'indice de couleur basé sur l'application particulière et la teinte. Les colorants dans n'importe quel sous-groupe d'application seront utilisés pour des fibres spécifiques en utilisant des méthodes de teinture similaires [9].

III.1 Classification selon la structure chimique

III.1.1 Colorants Nitrés ou Nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe très limitée en nombre et relativement peu importante industriellement. Ils sont des dérivés du phénol qui présentent une structure moléculaire accès simple caractérisée par la présence d'au moins d'un groupe fonctionnel nitro (—NO_2) en position ortho ou para et d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [7] [8].

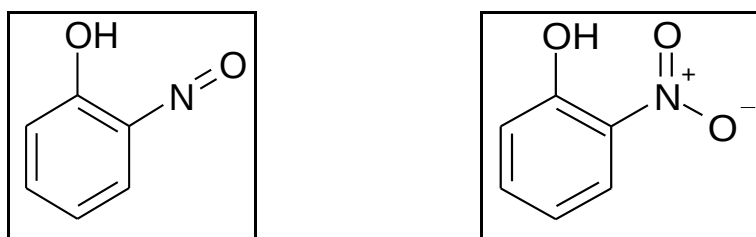


Figure I-1 : Structure chimique du groupe chromophore des deux classes nitrés & nitrosés.

III.1.2 Colorants Azoïques

Les colorants azoïques représentent la plus large classe des colorants synthétiques. Ils sont caractérisés par un groupe fonctionnel azo (—N=N—) unissant deux ou plusieurs systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène et regroupent trois sous-classes dont la moitié appartient à la sous-classe mono-azoïque qui contient un seul groupe azoïque par molécule. Ainsi, on y trouve les diazoïques et tri-azoïques [6].

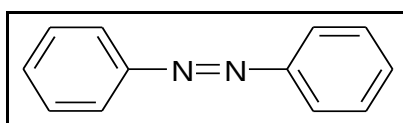


Figure I-2 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe azoïque.

III.1.3 Colorants Diphénylméthanes & Triphénylméthanes

Bien que traités comme des classes séparées dans l'indice de couleur. Ces types de structures sont étroitement liés et constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérive toute une série de matières colorantes.

Le triphénylméthane et ses homologues sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en position para vis-à-vis du carbone méthanique [7].

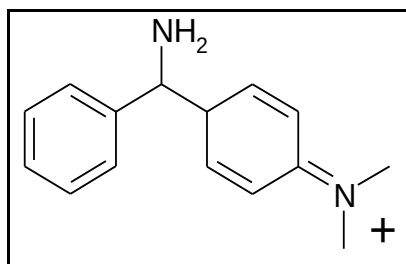
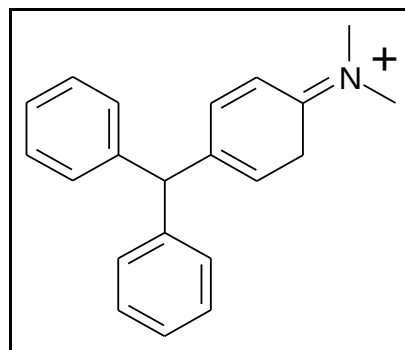


Figure I-3 : Structure chimique du groupe chromophore des deux classes Diphénylméthanes & Triphénylméthanes.

III.1.4 Colorants Xanthène

Le chromogène de la xanthène peut être identifié par une structure associée à un triphénylméthane dans lequel deux noyaux de phényles sont liés par un atome d'oxygène pour former un cycle de pyrane. Des groupements terminaux similaires (amine, hydroxyle ou les deux) sont habituellement présents. Les colorants Xanthène fournissent une fluorescence intense. Le composé le plus connu de cette classe est la fluorescéine, mais leur importance commerciale a diminué lentement [3].

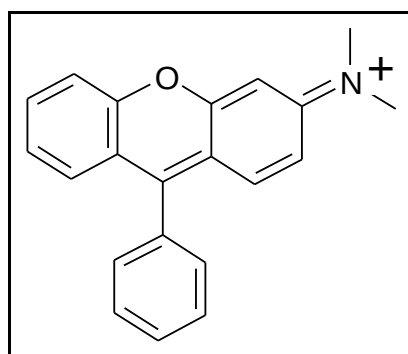


Figure I-4 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe Xanthène.

III.1.5 Colorants Indigoïdes

Le représentant prééminent de cette classe est l'indigo qui est à l'origine obtenue à partir des sources naturelles. L'indigo utilisé à l'heure actuelle est un produit synthétique qui a remplacé celui naturel en raison de son prix moins élevé, sa pureté et son uniformité. Le système chromogène de ces colorants est symétrique et existe principalement dans la forme la plus stable **trans**-. Cependant, des indigoïdes non symétriques sont également connus, dans lesquels les deux moitiés de la molécule unie par la liaison $C = C$ centrale diffèrent selon le motif de substitution [4].

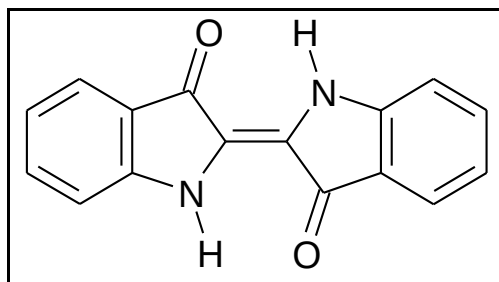


Figure I-5 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe Indigoïdes.

III.1.6 Colorants Anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques peuvent être identifiés par le chromogène de l'anthraquinone qui présente un groupe chromophore carbonyle ($>C=O$), au niveau du noyau quinonique fusionné à deux cycles aromatiques de benzène ; sur cette structure peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Avec une large gamme de nuances, ces composés constituent la classe qui présente la meilleure stabilité à la lumière et aux agents chimiques. D'un point de vue commercial, les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques [10].

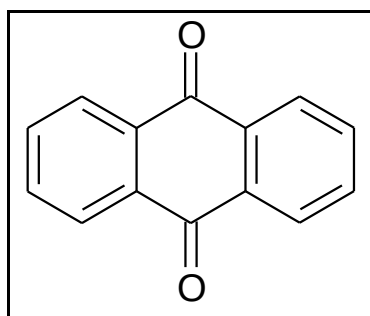


Figure I-6 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe Anthraquinoniques.

III.1.7 Colorants Phtalocyanines

Les dérivés substitués de la classe des phtalocyanines présentent une série de complexes métalliques et leur structure est basée notamment sur l'atome central de cuivre. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [3]. En raison de leur structure moléculaire complexe et de leur haute capacité de transfert d'électrons, les dérivés de la phtalocyanine sont de plus en plus utilisés dans des applications non colorimétriques telles que la catalyse, l'enregistrement optique et les matériaux photoconducteurs [6].

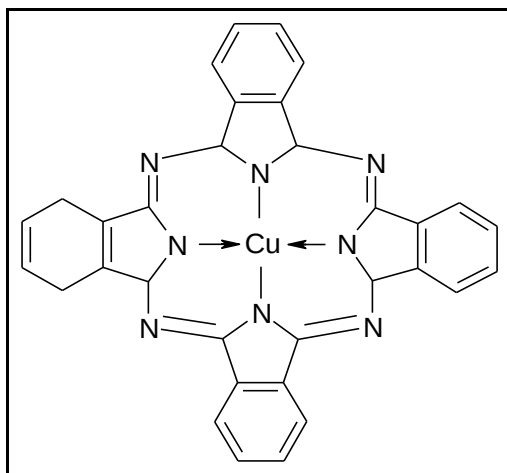


Figure I-7 : Structure chimique du groupe chromophore de la classe phthalocyanines.

III.2 Classification selon le domaine d'application

La classification selon le domaine d'application dite « Tinctoriale » est le principal système adopté par l'indice de couleur, il est avantageux de la considérer avant d'examiner les structures chimiques en détail en raison de la nomenclature et du jargon du colorant issu de ce système [3]. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Ainsi que les méthodes de teinture varient selon la structure chimique de la fibre à teindre, la solubilité du colorant, son affinité élevée vis-à-vis des diverses fibres et le mode de fixation du colorant sur le substrat (liaison ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente) [7].

III.2.1 Colorants directes

Ces colorants hydrosolubles présentent une affinité élevée pour les fibres cellulosiques (Coton et cellulose régénérée), également pour les fibres de polyamide synthétiques (Nylon) [10]. Les forces qui opèrent entre un colorant direct et la cellulose comprennent la liaison hydrogène, les forces dipolaires et l'interaction hydrophobe non spécifique, selon la structure chimique et la polarité du colorant [3]. De tel, ils colorent directement un tissu lorsque la fibre est immergée dans une solution aqueuse du colorant. Afin de minimiser la désorption, des traitements ultérieurs sont appliqués fréquemment au substrat. La plupart des colorants de cette classe sont des composés polyazoïques ainsi que des phthalocyanines.

Le premier colorant de cette série fut le rouge Congo (**Rouge Direct 28**) qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant [7].

III.2.2 Colorants à mordants

Cette classe de colorants nécessite un prétraitement de substrat, c'est le mordantage. Le terme ambigu « mordant » signifie la substance qui s'attache fermement à la fibre et ensuite se combine avec le colorant pour former un complexe coloré, ce complexe s'appelle le lac [9]. Les mordants couramment utilisés sont les oxydes de certains métaux (*Al*, *Fe*, *Cr*, *Co*) et la plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées [7].

L'alizarine est un exemple de colorant mordant, il donne différentes couleurs lorsqu'il est utilisé avec différents mordants. Par exemple, il colore la fibre d'une couleur rouge avec des sels d'aluminium et d'une couleur violette noire avec un mordant de fer. Ainsi que, le **Noir Mordant 11** qui se situe parmi les colorants majeurs de cette classe.

III.2.3 Colorants de Cuve

Ces colorants sont insolubles dans l'eau, mais ils se solubilisent par réduction alcaline sur des sels de sodium d'esters sulfuriques. On obtient des formes solubles (leuco-dérivés) qui peuvent être incolores. C'est dans cette forme qu'ils sont introduits dans le tissu [9]. L'opération de réduction sera pratiquement effectuée dans des cuves en bois, d'où la dénomination « colorants de Cuve ». Une fois que le colorant réduit est absorbé dans la fibre, les formes leuco sont réformées par oxydation avec de l'air ou des produits chimiques en colorants de cuve insolubles [10]. Cette particularité est à l'origine de leur qualité principale, à savoir la bonne résistance aux agents de dégradation.

Les principales classes chimiques de colorants de cuve sont les anthraquinoniques et les indigoïdes, auxquelles appartient l'*Acide Blue 74*. Ainsi, ils possèdent une meilleure affinité pour teindre le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques et très rapidement [4].

III.2.4 Colorants dispersés

Les colorants dispersés purs présentent une solubilité extrêmement faible dans l'eau, ils pénètrent les fibres hydrophobes sous forme d'une dispersion aqueuse fine et s'y fixent sous la forme d'une solution solide, en présence d'un agent solvant tel que le phénol, le crésol ou l'acide benzoïque [9]. Cette dispersion, d'où le nom colorant dispersé est continuellement reconstitué par la dissolution rapide des particules en suspension. La diffusion dans la fibre exige des températures typiques et des pressions élevées [3].

Les colorants de cette classe comme le *Jaune dispersé 1* sont généralement azoïques, nitrosés ou anthraquinoniques et ils sont principalement utilisés sur le polyester, le nylon, l'acétate de cellulose et les fibres acryliques.

III.2.5 Colorants réactifs

Cette classe de colorants solubles a été introduite récemment à la commercialisation, leur caractéristique structurelle fondamentale est la possession d'un groupement chromophore réactif, capable de réagir chimiquement avec un substrat dans des conditions d'application appropriées, pour former une liaison covalente forte « colorant-substrat ». La réaction est très efficace de sorte que pratiquement moins de colorant est perdu par hydrolyse [3].

En général, les classes chimiques représentatives des colorants réactifs sont les azoïques, les anthraquinoniques et les phtalocyanines. Notamment, Ils entrent de plus en plus dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [4].

III.2.6 Colorants acides

Ces colorants anioniques hydrosolubles sont ainsi dénommés « acides » parce qu'ils sont appliqués sur les fibres protéiques grâce à des solutions fortement acides. Cependant, certains colorants acides sont caractérisés par une affinité colorant-fibre, même dans le bain de teinture neutre. Cette affinité considérable est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino de la fibre [3].

Cette classe est bien employée actuellement et la gamme des nuances réalisables est parmi les plus complètes. Ces colorants sont surtout azoïques, anthraquinoniques ou des triphénylméthanes. Ils sont exécutés pour le nylon, la laine, la soie et les fibres acryliques modifiées [10].

III.2.7 Colorants Basiques

Un colorant basique est défini comme une substance qui dispose une affinité directe pour les fibres du type acide, tant que le terme cationique signifie la dissociation du colorant en solution aqueuse pour donner un ion coloré chargé positivement (cation). Cette classe est reconnue pour des colorants hydrosolubles de grosses molécules et une palette des nuances brillantes [3].

L'application originale des colorants basiques était pour la soie, la laine et le coton. En particulier, ils ont bénéficié d'une reprise d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques qui munissent une certaine résistance à la lumière et au lavage [10]. Cette catégorie comprend les colorants azoïques et les triphénylméthanes dont le cristal violet (**Violet Basic 3**) fait partie.

IV. Toxicité et impacts environnementaux

IV.1 Toxicité

La nature toxique de certains colorants et/ou leurs intermédiaires est liée à une exposition étendue à ces produits chimiques. Les effets aigus et à long terme sont généralement bien connus, la toxicité aiguë implique une ingestion orale, une irritation de la peau et des yeux et une sensibilisation cutanée [10]. En particulier, chez les employées au sein des usines de fabrication des colorants, ainsi que ceux qui manipulent ses substances dans le processus de la teinture [11]. Par conséquent, il y a eu une augmentation apparente du nombre de cancers de la vessie chez les ouvriers de l'industrie textile. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants azoïques et basiques et surtout ceux de la famille des triphénylméthanes sont les plus toxiques.

Certains colorants présentent un potentiel mutagène. Le test d'Âmes est couramment utilisé comme premier dépistage pour la prédiction de la mutagénicité d'une substance [12]. En ce qui concerne les colorants azoïques ; dont la plupart ne sont pas initialement toxiques (excepté ceux à groupement amine libre) ; le test de Prival est considéré plus efficace, ce test simule le clivage enzymatique réducteur de la liaison azoïque apparaissant chez les mammifères [13]. Les résultats des tests peuvent également permettre la prédiction d'un potentiel cancérigène, qui apparaisse après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation. Ainsi, la réduction d'un colorant peut donc augmenter ou diminuer la toxicité du colorant d'origine. Il est clair donc que les colorants ne doivent pas envahir notre environnement. Pour cette raison, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale. C'est l'objectif principal de ce travail de thèse.

IV.2 Impacts environnementaux

Environ une moyenne de 15 à 20 % des colorants est perdue dans les flux de déchets [14]. D'où un certain nombre d'agents volatils nocifs sont libérés dans l'environnement, où ils persistent depuis longtemps en raison de leur grande stabilité à la lumière et/ou à la

température et à leur résistance à la dégradation. L'impact sur l'environnement est donc considérable à différents niveaux.

Tout d'abord, l'eutrophisation qui consiste en la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altèrent la production d'eau potable. Aussi, l'impact de la sous-oxygénation au cours du transfert des charges de la matière organique à travers les rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [4]. Par conséquent, l'accumulation de ces matières organiques provoque des aspects anormaux du goût, de l'odeur et de la coloration des eaux.

Au niveau des dangers à long terme, les colorants organiques synthétiques sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Ceci est accompagné d'une bioaccumulation de ses substances, chez les organismes ne disposant pas des mécanismes spécifiques qui leur permettent, soit l'empêchement de la résorption d'une molécule, soit évacuer la substance une fois qu'elle est absorbée [15]. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

IV.3 Législation Environnementale

Les ressources naturelles en eau au Maroc sont parmi les plus faibles au monde. En effet, le potentiel des ressources en eau naturelles est évalué à 22 *milliards m³/an*, soit l'équivalent de 700 *m³/habitant/an*, communément admis comme seuil critique indiquant l'apparition de pénuries et de crise latente d'eau (*stress hydrique*).

À cette limitation des ressources en eau s'ajoute la dégradation de la qualité de l'eau suite à l'augmentation de la pollution. Notamment, à cause d'une consommation énorme de l'eau par les industries textiles, dont les eaux résiduelles, se caractérisent par des problèmes de la couleur, de la température relativement élevée, les valeurs élevées en *DBO₅*, en *DCO* et en *MES*.

Ces paramètres peuvent être extrêmement variables en raison d'une large gamme de colorants, de pigments, de produits auxiliaires et des procédés utilisés.

En vue de maîtriser ces problèmes, le Maroc a mis en place un arsenal législatif et réglementaire constitué de la loi n° 36-15 sur l'eau, et ses textes d'application qui prévoient certaines dispositions réglementaires de déversements liquides. En conséquence, un projet d'arrêté a été validé avec les industriels au sein du comité national ; il s'agit bien du projet d'arrêté portant sur la fixation des valeurs limites spécifiques de rejet VLSR des industries textiles.

Le *Tableau I.2* précise les valeurs limites spécifiques de rejet des industries textiles [1].

Paramètres	VLSR des industries textiles	Date d'effet
<i>Débit ($m^3/t.PF$)</i>	80 (Textile chimique) 150 (Textile végétale) 200 (Textile animale)	Janvier 2018
<i>Température ($^{\circ}C$)</i>	40	
<i>pH</i>	6-9	
<i>DBO₅ ($mg.L^{-1}$)</i>	140	
<i>DCO ($mg.L^{-1}$)</i>	500	
<i>MES ($mg.L^{-1}$)</i>	50	
<i>Huiles et graisses ($mg.L^{-1}$)</i>	30	

Tableau I-2 : Valeurs Limites Spécifiques de Rejet des industries Textiles selon la loi n° 10-95.

Chapitre II. PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES COLORANTS TEXTILES

I. Introduction

Les problèmes posés par la pollution des eaux et leur qualité s'imposent de plus en plus comme des priorités de la recherche scientifique dans le monde. La dépollution de l'eau à l'échelle mondiale fait appel au développement des systèmes technologiques, à l'échelle du laboratoire puis appliqués au niveau industriel, pour la dégradation des polluants organiques existant dans les eaux usées industrielles, dont les effluents des industries textiles. Le traitement de ces derniers, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, exige toujours un stade de prétraitement afin d'éliminer les matières insolubles par l'intermédiaire des quelques opérations de séparation telles que : le dégrillage, le dessablage et le déshuilage [15].

Ces rejets sont toxiques et contiennent des quantités plus ou moins importantes de colorants, ceci est dû en grande partie au degré de fixation qui dépend principalement de la combinaison colorant/fibre. Le *Tableau II.1* résume l'estimation de taux de fixation des colorants de différentes classes sur différentes fibres textiles [14]. On constate que jusqu'à 50 % des colorants réactifs utilisés peuvent être libérés avec les rejets, en particulier avec la teinture des fibres cellulosiques (notamment le coton, qui représente presque 50 % de la fibre totale consommée par les filières de l'industrie textile dans le monde).

Classe du colorant	Fibre textile	Taux de fixation (%)	Taux de perte (%)
<i>Basique</i>	<i>Acrylique</i>	<i>95-100</i>	<i>0-5</i>
<i>Dispersé</i>	<i>Polyester</i>	<i>90-100</i>	<i>0-10</i>
<i>Acide</i>	<i>Polyamide</i>	<i>80-95</i>	<i>5-20</i>
<i>De cuve</i>	<i>Cellulose</i>	<i>80-95</i>	<i>5-20</i>
<i>Direct</i>	<i>Cellulose</i>	<i>70-95</i>	<i>5-30</i>
<i>Réactif</i>	<i>Cellulose</i>	<i>50-90</i>	<i>10-50</i>

Tableau II-1 : Valeurs des taux de fixation / perte pour différentes combinaisons colorant-fibre.

Dans cette partie, nous allons présenter les procédés classiques tels que, les traitements biologiques, les traitements physiques et les traitements chimiques. En premier lieu le principe, ainsi que les avantages et les inconvénients de chaque procédé, avant de détailler les procédés d'oxydation avancée (POA). En dernier lieu, le choix du procédé d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène sera pleinement justifié.

II. Procédés biologiques

Le traitement biologique des polluants organiques est généralement effectué dans un bassin de boue activée, par l'intermédiaire de micro-organismes qui peuvent être aérobies ou anaérobies.

Dans les conditions aérobies, les enzymes sécrétées par les bactéries présentes dans l'effluent décomposent les espèces organiques en une boue qui sédimente, de nombreux facteurs incluant la concentration du polluant, le *pH* initial et la température de l'effluent affectent le processus de dégradation. Ces processus d'oxydation microbiens aérobies réduisent considérablement la *DBO*, la *DCO* et le *COT*. Dans le cas idéal, la matière organique est oxydée jusqu'au dioxyde de carbone [16]. Le problème principal est celui de l'élimination des boues après épuration, elles sont séparées des eaux usées dont une partie est recyclée alors que les surplus sont évacués. Cependant, l'effet sur la couleur n'est souvent que marginal, ceci est dû à l'adsorption plutôt qu'à la dégradation des molécules colorantes.

À l'inverse de la biodégradation aérobie, celle anaérobie s'effectue en absence d'oxygène et forme de dioxyde de carbone du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour la décoloration des colorants azoïques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage ou encore pour la production de l'énergie électrique, mais la dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation des sous-produits plus toxiques qui finissent dans les eaux souterraines [17].

Bien que le traitement biologique soit convenable à certains colorants, d'autres sont plus récalcitrants à la biodégradation.

III. Procédés physiques & physico-chimiques

III.1 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif est de loin l'adsorbant le plus communément utilisé pour le traitement des polluants organiques et minéraux, sa surface est essentiellement non polaire, alors de préférence, il est utilisé pour piéger les composés organiques polaires, en général, l'adsorption d'un composé augmente avec la polarité croissante des molécules. Cependant, un caractère acide ou basique de la surface d'un charbon actif peut être obtenu par différents traitements physico-chimiques [18].

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif, d'abord la porosité totale qui est de $0,5$ à $1\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, puis la taille des pores qui varie entre un diamètre inférieur à 2 nm (micropores) et un diamètre supérieur à 50 nm (macrospores), ensuite la surface spécifique énorme, de 500 à $1500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (créer essentiellement par les microspores), ainsi que les paramètres physiques tels que la dureté qui permet de déterminer les conditions d'utilisation et les fonctions de surfaces qui peuvent influencer la sélectivité du matériau pour certaines molécules [19].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, c'est une méthode non destructive, qui nécessite des opérations de régénération et de post traitement des déchets solides coûteux en énergie.

III.2 Filtration membranaire

Diverses technologies de séparation comprenant la microfiltration, la nano-filtration, l'ultrafiltration et l'osmose inverse ont été appliquées dans l'industrie textile pour la récupération de grandes particules des effluents et certains de ces systèmes ont également été étudiés pour l'élimination des colorants.

La microfiltration est un procédé qui est fréquemment combiné avec l'adsorption ou la floculation comme prétraitement, il atteint le domaine des particules en suspension de diamètre supérieur à 20 nm et ne sert qu'à retirer les matériaux colloïdaux grâce à une « membrane-écran » [20]. Tandis que, l'ultrafiltration et la nano-filtration sont efficaces pour éliminer certaines classes de colorants et peuvent retenir une forte proportion de la matière organique non dissoute, mais les molécules colorantes provoquent un colmatage fréquent des pores membranaire [15]. Alors que pour l'osmose inverse qui reste la technique la plus répandue, les membranes peuvent séparer certaines molécules organiques de très faible masse moléculaire [21].

Ces techniques de séparation nécessitent une pression de filtration élevée, une forte consommation d'énergie et présentent un coût élevé de la membrane et une durée de vie de la membrane relativement courte. Tout cela imite leur utilisation pour le traitement des effluents textiles.

III.3 Coagulation-Floculation

La coagulation-floculation est un processus de traitement qui permet d'obtenir une décantation efficace des particules en suspension dans les eaux usées textiles. La coagulation

consiste à déstabiliser les particules en suspension et la floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration. Ce processus est généralement utilisé en traitement primaire, assurant notamment le traitement de la DCO colloïdale et la réduction partielle de la couleur avant un traitement biologique.

La coagulation optimale correspond à une dose minimale de coagulant [22] et un *pH*, qui assurent le maximum de déstabilisation des particules et des colloïdes organiques et aussi la production d'un minimum de boues avec un minimum de coût.

Le coagulant le plus connu est le sulfate d'aluminium hydraté appelé aussi l'alun, utilisé avec un dosage moyen de 15 à 40 $mg.l^{-1}$ [23]. On y trouve aussi le chlorure ferrique qui est plus performant dans le traitement de la couleur, la poly-alumino-silico-sulfate PASS et donnent de la résistance aux flocons et la silice activée par aluminat de sodium, qui alourdit les flocons et agit aussi comme adsorbant pour certains micropolluants.

Deux inconvénients majeurs se présentent pour cette technique, le premier est le coût élevé de l'élimination des déchets solides chargés en colorants coagulés, le deuxième est le risque de la nitrification ; oxydation de l'ammoniac en nitrite puis en nitrate ; pendant le traitement biologique [16].

IV. Procédés chimiques

La progression récente qui a été atteinte dans le traitement des eaux usées provenant des industries textiles est représentée par l'oxydation chimique des composés organiques récalcitrants. Les procédés d'oxydation chimiques classiques sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter, tels que le permanganate de potassium $KMnO_4$, O_2 , l'air, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , l'ozone O_3 [24].

Ces procédés s'appliquent aux effluents chargés de colorants toxiques et résistants aux méthodes de biodégradation. Ainsi, l'oxydation chimique s'est avérée une technique efficace de traitement à un temps de réaction court, les molécules de colorants sont oxydées et décomposées en espèces de bas poids moléculaire telles que les aldéhydes, les carboxylates, les sulfates et l'azote, l'objectif ultime étant de les dégrader en dioxyde de carbone et en eau. Cependant, la décomposition est partielle dans certains cas et de nouveaux composés obtenus peuvent être plus toxiques que la molécule initiale [16].

En revanche, le peroxyde d'hydrogène est considéré comme un oxydant performant pour une grande variété de procédés utilisés avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Contrairement au peroxyde d'hydrogène, l'ozone moléculaire dissout est capable d'oxyder directement de nombreux composés organiques, mais il est relativement instable dans l'eau. En outre, l'oxydation chimique par O_3 ou par H_2O_2 est de préférence mise en œuvre dans les conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires (décomposition en radicaux $^{\circ}OH$) [18].

IV.1 Procédés d'oxydation avancée POA

IV.1.1 Introduction

Lorsqu'un seul système d'oxydation n'est pas suffisant à la décomposition totale des colorants persistants, en dioxyde de carbone et en eau, on fait appel à l'application simultanée de plus d'un processus d'oxydation, c'est les procédés d'oxydation avancée POA.

Les procédés ou techniques d'oxydation avancée fonctionnent à température ambiante et pression atmosphérique. Seuls des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à 5 g.l^{-1} peuvent être traités par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération [25]. Ce qui fait des POA des méthodes de traitement complémentaires.

Ces techniques reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables. La production des radicaux hydroxyles $^{\circ}OH$ améliore le pouvoir oxydant et permet une minéralisation partielle ou totale des composés organiques. Ces radicaux sont non sélectifs et présentent une haute réactivité (constante de réaction de l'ordre de 10^6 à $10^{10}\text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [26]. Ces derniers peuvent être produits par différents procédés : chimique, photochimique, électrochimique, électrique ou sono-chimique.

IV.1.2 Réactivité et mécanisme d'action des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives, ils ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux.

La comparaison entre les potentiels d'oxydation des différents oxydants fréquemment appliqués en milieux aqueux est représentée dans le *Tableau II.2*. Le radical hydroxyle (OH°)

est l'espèce chimique ayant le pouvoir oxydant le plus élevé ($E = 2,8 \text{ V/ENH}$), parmi les divers oxydants chimiques, après le fluor ($E = 3,03 \text{ V/ENH}$ à 25°C) [27].

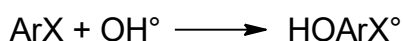
Oxydant	Réaction	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
Radical hydroxyle	$\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2.80
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.07
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.52
Chlore	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.5
Bioxyde de chlore	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1.36

Tableau II-2 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.

Généralement, ces radicaux hydroxyles présentent l'avantage de réagir rapidement avec la plupart des composés organiques, selon l'un des trois mécanismes réactionnels suivants :

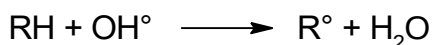
-Hydroxylation : addition sur la liaison instaurée

Les composés à forte densité électronique (aliphatiques insaturés ou aromatiques) sont attaqués par les radicaux hydroxyles.

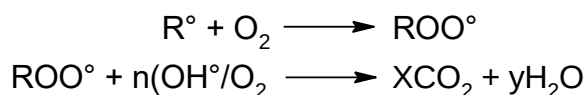


-Déshydrogénation : arrachement de l'atome d'hydrogène

La réaction se produit lorsqu'un atome d'hydrogène subit un arrachement sur les chaînes hydrocarbonées saturées.

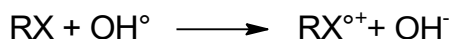


Le radical formé ($\text{R}^\bullet$) peut-être attaqué par le dioxygène pour donner le radical peroxyde ($\text{ROO}^\bullet$) [26]. Par conséquent, initier une séquence de réactions de dégradation oxydative, ce qui conduit ainsi à la minéralisation complète du polluant organique.



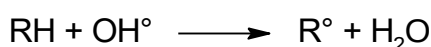
-Oxydoréduction : transfert d'électrons

Cette réaction engendre des radicaux organiques qui donnent des radicaux pyroxylés par addition de dioxygène, et qui en retour mis en œuvre des réactions en chaîne conduisant à la dégradation du composé initial en produisant de CO_2 et H_2O .

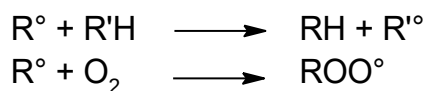


Par ailleurs, l'oxydation s'effectue selon un système assez complexe intervenant différents modes de réactions. D'abord celles d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R° , puis les réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R° qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution, et la chaîne se termine par des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

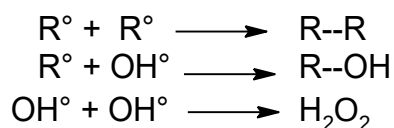
-Initiation



-Propagation



-Terminaison



IV.1.3 Constante cinétique

IV.1.3.1 Réaction entre OH° et un composé organique

Avoir une idée précise sur la valeur de la constante cinétique entre les radicaux hydroxyles OH° et les substrats organiques dans l'eau, est essentiel pour déterminer le taux et l'efficacité d'oxydation. En général cette valeur est comprise entre 10^6 et $10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [26]. Cependant, il y a un manque en ce qui concerne les constantes cinétiques d'oxydation des polluants environnementaux, dans la littérature.

Composé	Substituant	$K_{(OH^\bullet)} (L.mol^{-1}.s^{-1})$
Acide oxalique	-	$1.4 \cdot 10^6$
Acide Benzoïque	-COOH	$8.3 \cdot 10^8$
Nitrobenzène	-NO ₂	$3.9 \cdot 10^9$
Benzène	-H	$7,8 \cdot 10^9$
Phénol	-OH	$10^9 - 10^{10}$
Aniline	-NH ₂	$1.5 \cdot 10^{10}$

Tableau II-3 : Constantes de vitesse de réaction des OH° avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.

On peut constater dans le *Tableau II.3* que la vitesse de réaction entre le radical hydroxyle et les acides organiques (sous-produits d'oxydation tels que l'acide oxalique) est faible par rapport à celle qui concerne les composés insaturés aromatiques. En plus, on remarque que la réactivité est relativement supérieure, lorsqu'elle s'agit de la réaction d'un radical hydroxyle sur un composé aromatique qui possède un groupement activant comme -OH ou -NH₂, que sur celui qui possède un groupement désactivant comme -COOH ou -NO₂.

IV.1.3.2 Autres réactions

Le taux d'oxydation est essentiellement limité par le taux de disparition des radicaux OH° dans des réactions parasites comme celles représentées dans le *Tableau II.4*. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le polluant et même par les produits initiaux et/ou intermédiaires de la réaction. Par conséquent, ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

Composé	Réaction	$K_{(OH^\bullet)} (L.mol^{-1}.s^{-1})$
Peroxyde d'hydrogène	$OH^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet-} + H_2O$	$2.7 \cdot 10^7$
Ion Cuivre (II)	$OH^\bullet + Cu^{2+} \longrightarrow Cu(OH)^{2+}$	$3.5 \cdot 10^8$
Ion Fer (II)	$OH^\bullet + Fe^{2+} \longrightarrow Fe(OH)^{2+}$	$4.3 \cdot 10^8$
Ion per-hydroxyle	$OH^\bullet + HO_2^- \longrightarrow O_2^{\bullet-} + H_2O$	$7.5 \cdot 10^9$
Ion hydroxyle	$OH^\bullet + OH^- \longrightarrow O^{\bullet-} + H_2O$	$1.2 \cdot 10^{10}$

Tableau II-4 : Différentes réactions parasites et leurs constantes de vitesse.

Il existe plusieurs manières de classer les POA, selon la phase homogène ou hétérogène, selon le mode de production des radicaux hydroxyles (chimique, photochimique ou électrochimique... etc.), selon que la méthode soit ancienne ou émergente ou bien selon l'agent oxydant utilisé pour le traitement.

IV.2 Oxydation par l'ozone (Ozonation)

IV.2.1 Ozonation simple (O_3)

L'ozone est un oxydant très important appliqué à l'oxydation de la matière organique surtout les micropolluants, il réagit et se décompose en OH° , HO_2° et $O_2^{\circ-}$, avec une vitesse parfois très élevée, surtout en milieu neutre. Mais l'ozone doit être produit de façon impérative sur le site avant son utilisation, car il est relativement instable. La formation de ce gaz se fait à partir de dioxygène soumis à une décharge électrique selon la réaction suivante [28] :

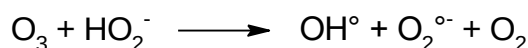


L'oxydation des polluants dans l'eau par ozonation peut se faire selon un mécanisme direct, indirect ou induit. La réactivité directe ou moléculaire consiste en une attaque de l'ozone moléculaire sur les sites nucléophiles et les liaisons insaturées. Cette action est sélective et généralement incomplète. La réactivité indirecte ou radicalaire consiste à l'interaction du radical hydroxyle résultant de la décomposition d'ozone, avec le polluant organique. Où l'initiateur de cette décomposition peut être le peroxyde d'hydrogène, les radiations UV ou l'anion hydroxyde OH^- . Cette action n'est pas sélective et conduit souvent à la minéralisation du polluant. La voie induite consiste à la réaction par les sous-produits de l'oxydation [28].

Le défaut de l'ozone c'est qu'il faut le produire sur le site du traitement, car il est difficile à stocker et à transporter.

IV.2.2 Peroxonation (O_3/H_2O_2)

Malgré son fort potentiel redox, l'ozone possède une réactivité sélective qui conduit à un faible abattement de COT. Le système O_3/H_2O_2 appelé la peroxonation favorise donc la décomposition de l'ozone en espèces radicalaires et permet d'améliorer le rendement. L' H_2O_2 réagit, sous sa forme ionisée (HO_2^-) avec l'ozone pour générer des radicaux libres (OH° et $O_2^{\circ-}$) selon la réaction suivante [18] :



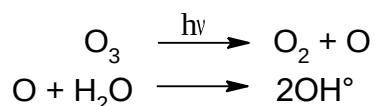
Ce système est plus efficace que l'ozonation, mais il dépend de certains facteurs physico-chimiques tels que le pH , la température et aussi les réactions parasites consommatrices des radicaux OH° [29]. En outre, l'inconvénient majeur concernant l'application de la peroxydation est son coût opératoire élevé dû à l'énergie électrique consommée lors de la formation de l'ozone [30]. En plus, la technique est limitée par la très faible solubilité d' O_3 dans l'eau et son transfert de masse assez lent, ainsi que la nature des molécules à dégrader.

IV.3 Photo-oxydation

IV.3.1 Photolyse de l'ozone (UV/ O_3)

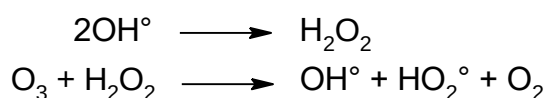
L'ozonation peut être combinée au rayonnement UV , dont l'ozone présent dans l'eau absorbe les irradiations UV à une longueur d'onde maximale inférieure à 300 nm , ce qui conduit ainsi à la génération du peroxyde d'hydrogène qui initialise sa décomposition en radicaux OH° . Le système UV/O_3 met en jeu deux mécanismes [31] :

-Photolyse directe de l'ozone gazeux :



-Photo-oxydation en solution :

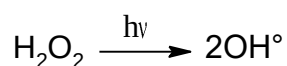
Les radicaux OH° générés se rapprochent les uns des autres et ils se recombinaient immédiatement, puis le peroxyde d'hydrogène est généré.



L'efficacité de ce procédé est affectée par la concentration de l'ozone et la longueur d'onde de l'irradiation appliquée, ainsi que la turbidité du système qui peut empêcher la pénétration du rayonnement dans la solution et aussi la difficulté de contrôler le pH au sein du milieu traité. Alors, habituellement la technique est couplée avec le peroxyde d'hydrogène [29].

IV.3.2 Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2)

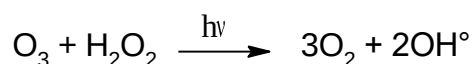
La photolyse de peroxyde d'hydrogène peut être activée par la lumière UV et génère des radicaux hydroxyles OH° , selon la réaction suivante :



Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique ($98,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [27]. Cependant, la concentration en H_2O_2 , le temps de traitement, l'intensité du rayonnement UV , le pH et la température de la solution à traiter sont les facteurs déterminants en ce qui concerne la vitesse de production des radicaux hydroxyles libres par le système $UV/\text{H}_2\text{O}_2$.

IV.3.3 Photo-peroxonation ($UV/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

Une autre option a été prise en considération, c'est de coupler l'ozonation à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène. Cette voie assure une génération très efficace des radicaux OH° augmentant ainsi le taux de dégradation.



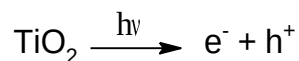
Ce procédé est en particulier applicable pour une panoplie de traitement et semble être performant comparé aux autres techniques photochimiques ($UV/\text{H}_2\text{O}_2$ et UV/O_3) [32]. Toutefois, le coût global de cette option est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

IV.3.4 Photocatalyse hétérogène (semi-conducteur)

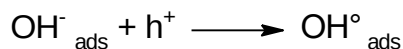
La photocatalyse est un couplage de la photochimie et de la catalyse. Ce procédé consiste à irradier un semi-conducteur, naturellement par l'énergie solaire ou artificiellement par une lampe UV . Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés, on y trouve l'oxyde de titane TiO_2 [33] et l'oxyde de zinc ZnO [34].

En général, le TiO_2 est utilisé dans le traitement des micropolluants organiques, sous sa forme cristallographique anatase. Ce matériau non toxique possède une grande stabilité et une bonne performance. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm . Les étapes réactionnelles impliquées dans la photodégradation sont comme suit [35] :

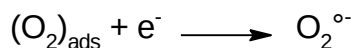
Tout d'abord, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-).



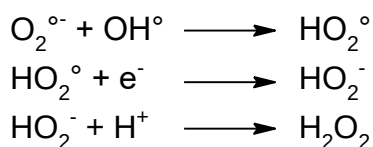
Puis, le trou h^+ réagit avec un donneur d'électrons tel que l'anion OH^- adsorbé (OH^-_{ads}) à la surface du semi-conducteur, en formant des radicaux hydroxyles $OH^\bullet$.



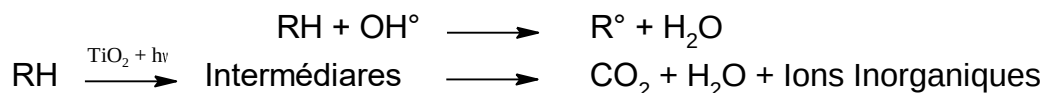
En parallèle, l'électron réagit avec un accepteur d'électrons tel que le dioxygène ce qui conduit à un anion radicalaire superoxyde ($O_2^{\bullet-}$).



Ensuite, le radical $O_2^{\bullet-}$ subit une protonation pour former le radical per-hydroxyle $HO_2^\bullet$ et ensuite le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .



Par conséquent, en présence d'un polluant organique RH en phase liquide, la dégradation se produit par les radicaux hydroxyles générés, ainsi que les produits intermédiaires correspondants sont minéralisés en dioxyde de carbone, en eau et en ions inorganiques.



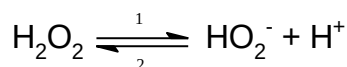
Malgré l'efficacité de ce procédé, son application est limitée en raison de certains défis pratiques majeurs tels que, l'exploitation inefficace de la lumière visible, la faible capacité d'adsorption des contaminants hydrophobes, la dispersion uniforme en suspension aqueuse et la récupération des particules de TiO_2 après traitement.

IV.4 Oxydation catalytique par le peroxyde d'hydrogène

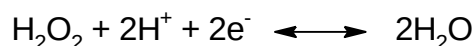
IV.4.1 Réactivité du peroxyde d'hydrogène

IV.4.1.1 En milieu acide

Le H_2O_2 est très stable puisque l'équilibre est déplacé dans le sens 2.

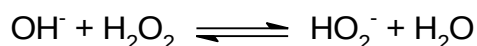


En considérant la réaction en dessous ($E_0 = 1,77 \text{ V/ENH}$), la relation entre le pH et le potentiel est de la forme : $E = E_0 - 0,06 \text{ pH}$. On constate que le pouvoir oxydant croît avec l'acidité.



IV.4.1.2 En milieu basique

Le peroxyde d'hydrogène réagit avec OH^- pour donner les ions per-hydroxyles HO_2^- , ces derniers possèdent une réactivité beaucoup plus supérieure à celle d' OH^- .



En absence d'un autre réactif, l'ion HO_2^- réagit avec une molécule de H_2O_2 et conduit à un complexe de transition qui est décomposé en O_2 . Ceci montre l'instabilité de H_2O_2 en milieu basique.

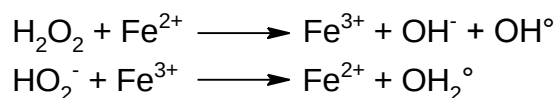
IV.4.2 Oxydation catalytique par H_2O_2 en phase homogène

En catalyse homogène, il existe de nombreux métaux à leurs formes ioniques qui peuvent améliorer l'activité du peroxyde d'hydrogène. Parmi ces métaux on peut citer, le fer, le cuivre, le manganèse, le platine et l'argent.

IV.4.2.1 Procédé Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

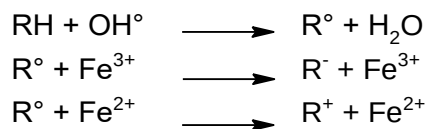
Le peroxyde d'hydrogène peut être activé de façon efficace par le fer. L'incorporation de H_2O_2 avec le sulfate ferreux, connu sous le nom de réactif de Fenton. La réaction de Fenton a été découverte par Henry John Horstman Fenton en 1894, où il a signalé que H_2O_2 pourrait être activé par l'ion métallique ferreux Fe^{2+} pour oxyder l'acide tartrique [36]. Cependant, le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ génère des radicaux hydroxyles OH° beaucoup plus forts, dont les ions ferreux qui joue le rôle d'initiateur d'une chaîne de réactions radicalaires [37].

L'ion ferreux est oxydé en ion ferrique avec production d'un radical hydroxyle et d'un anion hydroxyle. Le fer (III) est ensuite réduit en fer (II) par H_2O_2 (sous sa forme dissociée HO_2^-) avec création d'un radical per-hydroxyle.

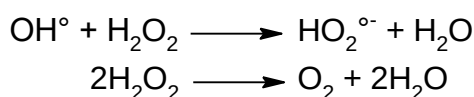


En présence d'un polluant organique RH , le fer (agissant comme catalyseur) est conservé et des radicaux hydroxyles sont produits. Ces radicaux OH° générés procèdent alors à l'attaque de tous les radicaux organiques R° produits par les matières organiques.

Ces radicaux R° peuvent réagir avec les ions ferreux et ferriques. Le régime général est le suivant :



Malgré les avantages que le procédé Fenton offre ; tel que la disponibilité et l'écologie de réactif ainsi que la facilité de manipulation ; Il présente deux principaux inconvénients, le premier est lié au gaspillage d'oxydant dû à l'effet radical du peroxyde d'hydrogène et à sa décomposition spontanée.

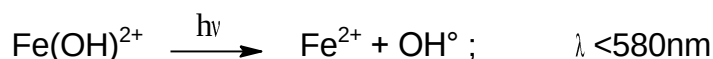


Le second se réfère à la perte continue d'ions de fer et à la formation de boues solides. Plusieurs inconvénients économiques et environnementaux ont été rapportés avec les boues de Fenton [38].

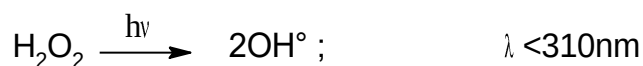
IV.4.2.2 Procédé Photo-Fenton (H_2O_2 / UV / Fe^{2+})

Le processus photo-Fenton est une combinaison du procédé Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ avec l'irradiation par un rayonnement *UV-visible*. D'une part, cette irradiation mène à la création des radicaux OH° supplémentaires, selon deux réactions [39] :

La première est une photo-réduction des ions ferriques Fe^{3+} (sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ à *pH* fortement acide) en ions ferreux Fe^{2+} , avec génération des radicaux OH° .



La deuxième est une photolyse du peroxyde d'hydrogène par une longueur d'onde inférieure, ce qui conduit à la production de plus de radicaux OH° .



D'autre part, les ions Fe^{2+} générés in situ par réduction photochimique permettent de catalyser la réaction de Fenton, et alors un excès de radicaux OH° [25]. En conséquence, ce système permet d'accélérer la vitesse d'oxydation par rapport au système Fenton.

En parallèle, la consommation totale de fer diminue intensivement reflétant moins de boues solides [39]. Néanmoins, le coût de ce processus reste une limitation majeure face à sa performance, ainsi que la possibilité de l'inactivation des micro-organismes à cause du

rayonnement appliqué (solaire ou UV), la chose qui affecte la rentabilité du système photo-Fenton. A ceci s'ajoute, la nécessité d'opérer dans un intervalle étroit de pH (2,8 à 3,5) [40].

IV.5 Oxydation catalytique par H_2O_2 en phase hétérogène

Compte tenu des limites associées aux procédés Fenton et Photo-Fenton, un procédé de traitement a été mis au point qui élimine le problème du transfert de pollution et présente un avantage économique, c'est l'oxydation par voie humide utilisant le peroxyde d'hydrogène dit (WPO : *Wet Peroxide Oxidation*). Cependant, ce procédé adopté de la réaction classique de Fenton fonctionne à une température d'environ 120 °C [41].

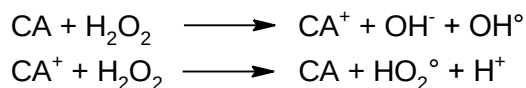
L'application des catalyseurs solides stables en phase liquide constitue donc une approche intéressante et attractive pour l'oxydation avancée à une température et des conditions opératoires relativement douce, ce qui permet ainsi de faciliter le développement à l'échelle industrielle. Par conséquent, atteindre l'objectif d'éviter les inconvénients liés à l'introduction d'espèces actives homogènes qui nécessitent un recyclage, et aussi limiter les coûts opératoires très souvent élevés pour les procédés mentionnés précédemment.

Dans la littérature on trouve une grande variété de catalyseurs solides, comprenant le charbon actif, les oxydes métalliques libres ou supportés et les métaux supportés sur les oxydes métalliques, les argiles [42], les zéolithes [43], les graphites et les polymères [44].

IV.5.1 Système H_2O_2 / Charbon actif

L'activation du peroxyde d'hydrogène en présence du charbon actif est l'une des réactions les plus connues [45]. En outre, bien que le mécanisme de réaction de la décomposition du peroxyde d'hydrogène sur la surface du charbon actif ne soit pas complètement compris, certains travaux récents ont montré que le charbon actif est capable de favoriser la formation des radicaux hydroxyles [46]. Ces dernières études ont conduit à conclure que l'activité catalytique dépend essentiellement des paramètres structuraux des différents CA, ainsi que leur composition de surface [47].

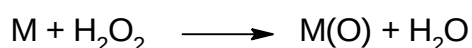
Le système H_2O_2 /CA constitue un processus intéressant appliqué pour le traitement de certains polluants organiques dissous. Le facteur clé pour cette application est la formation des radicaux libres, qui sont connus pour être des oxydants très forts en phase liquide, selon les réactions suivantes.



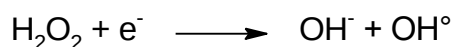
Le CA peut jouer le rôle d'un catalyseur de transfert d'électrons, similaire au mécanisme d'Haber-Weiss connu de la réaction de Fenton, avec CA et CA⁺ considérés comme des états catalytiques réduits et oxydés [45].

IV.5.2 Système H₂O₂/ Métal – Oxyde métallique

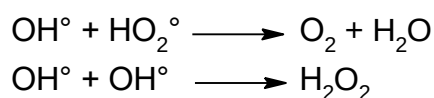
La décomposition du peroxyde d'hydrogène sur des catalyseurs hétérogènes tels que les métaux *Ag*, *Cu*, *Fe*, *Mn*, *Ni* et *Pt* et leurs oxydes a fait l'objet de plusieurs études antérieures [48][49]. Le peroxyde d'hydrogène réagit sur la surface d'un métal en milieu aqueux suivant deux mécanismes principaux. Il s'agit, soit de la formation d'une espèce oxygénée à la surface du métal, selon la réaction :



Soit d'un processus d'échange électronique entre le métal et le peroxyde d'hydrogène, suivi d'un mécanisme radicalaire initial, selon la réaction :



Le mécanisme en chaîne consécutif peut être stoppé par réactions entre deux radicaux du type :



Le processus initial de la décomposition de H₂O₂ en milieu acide, est le départ d'un électron du métal vers une molécule de H₂O₂, adsorbé à l'interface, ce qui conduit à la formation de radicaux OH[°] ou HO₂[•]. En milieu basique, c'est l'ion HO₂[•] qui donne l'électron d'un site actif accepteur d'électrons comme Cu²⁺ ou Fe³⁺.

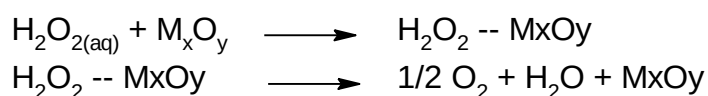
Cette réaction conduit à la formation de radicaux HO[°] qui sont, soit adsorbés sur la surface du catalyseur, soit transférés dans le milieu aqueux pour continuer la réaction en chaîne [50].

Ce mode n'est pas la seule voie de décomposition de H₂O₂ en catalyse hétérogène. En effet, certains oxydes métalliques ; particulièrement ceux correspondant aux métaux de transition ;

mis en présence de H_2O_2 conduisent à la formation d'espèces radicalaires intermédiaires qui peuvent se lier à la surface des oxydes, où la décomposition subite.

Dans ce processus, les radicaux forment un site stable lié entre leur électron impair et la surface d'oxyde, ou encore, ils peuvent réagir à l'interface solide-liquide, affectant l'ensemble du système.

Le degré d'interaction entre les atomes d'oxygène de H_2O_2 et les cations métalliques exposés à la surface des oxydes métalliques, ainsi que l'énergie d'adsorption des produits formés, sont deux paramètres déterminants du mécanisme de décomposition [51].



D'abord l'adsorption des molécules de H_2O_2 à la surface de l'oxyde selon la première réaction puis la décomposition selon la deuxième, (M_xO_y est un site de surface d'oxyde du métal M).

IV.5.3 Système H_2O_2 / Catalyseur supporté

La différence d'activité de ces catalyseurs entre le système homogène et le système hétérogène d'une part, et entre les catalyseurs supportés d'autre part, laisse donc supposer des mécanismes d'oxydation distincts et une différence de structure en ce qui concerne les catalyseurs supportés. Si le mécanisme d'oxydation par le réactif de Fenton a fait l'objet d'études plus ou moins approfondies, peu de travaux ont été réalisés sur la catalyse hétérogène.

Dans ce travail nous allons étudier davantage l'aspect de l'oxydation en voie humide par le peroxyde d'hydrogène en présence des catalyseurs supportés. Parmi les nombreuses possibilités pouvant être envisagées, il nous a apparu qu'il était essentiel de mettre en pratique l'agent oxydant H_2O_2 , le polluant (*colorant textile*) et le centre d'activation (métal ou oxyde métallique) réuni à un support. Ce dernier aura plusieurs rôles, en particulier la dispersion et la stabilité des centres d'activation qui jouent le rôle d'un précurseur. Le choix des deux composants des catalyseurs (*précurseur et support*) a résulté à la fois des connaissances scientifiques, d'impératifs économiques et des raisons écologiques.

La performance d'activation du peroxyde d'hydrogène par les procédés Fenton et Fenton-Like [52], ainsi les résultats obtenus dans des travaux anciens et émergents sur le système (CWPO :

Catalytic Wet Peroxide Oxidation) sont encourageants, mais essentiellement incomplets ; soit en présence du fer supporté [50] ou bien du cuivre supporté [53] ; ceux-ci nous ont conduits à l'utilisation des sels métalliques de fer et de cuivre comme source de notre phase active.

Le support a été choisi parmi ceux utilisés en traitement physique [16] et en catalyse hétérogène. Il s'agit donc des cendres volantes et de la dolomite. Les raisons de ce choix sont alors développées ci-après.

IV.5.3.1 Interactions Métal-Support

Une multitude d'interactions peuvent se produire entre le métal et le support, ceci peut modifier ainsi le comportement absorbant et/ou catalytique de la surface métallique, ces interactions comprennent [54] :

- La morphologie des particules de support.
- La contamination par le support.
- L'oxydation incomplète de la phase active.
- Le transfert de charge entre le métal et le support.
- La formation d'une grappe métallique induite par le support.
- La stabilisation des grappes métalliques extrêmement petites sur le support.
- L'effet de débordement (excès) et/ou du hublot (fuite).
- Le processus catalytique bifonctionnel. (Faire intervenir deux types de fonctions).
- La croissance épi-axiale.

IV.5.3.2 Cinétique de la réaction catalytique

Le procédé d'oxydation catalytique en phase hétérogène correspond à une réaction thermodynamiquement possible, accélérée par un catalyseur solide en présence d'un oxydant H_2O_2 , avec le maintien de l'état d'équilibre du système. Cette réaction implique un stade initial, c'est l'adsorption d'au moins un réactif de la phase liquide. Ce stade est ensuite suivi par une série d'étapes élémentaires qui décrivent la réaction qui se produit à la surface, en plus de la désorption des produits en étape finale [54]. Par conséquent, d'un point de vue global, les transformations qui se produisent à la surface du catalyseur impliquent cinq étapes consécutives :

- Le transfert des réactifs à la surface du catalyseur.
- La diffusion et l'adsorption des réactifs sur les sites actifs.
- La réaction à la surface.
- La désorption des produits.
- La diffusion et le transfert des produits vers la phase environnante.

Lors d'un régime cinétique, la première et la dernière étape sont relativement très rapides et peuvent être ignorées. Alors, décrire la réaction de surface à un niveau microscopique, permet de provenir l'expression de vitesse qui relie les concentrations inconnues des intermédiaires de surface, à des concentrations observables des réactifs (et produits, s'ils existent).

IV.5.3.3 Facteurs influençant la réaction catalytique

En oxydation catalytique par le peroxyde d'hydrogène, la dégradation d'un polluant et de ses intermédiaires dépend de l'influence d'un certain nombre des facteurs. Par conséquent, il est nécessaire de réaliser différents essais avec la variation d'un seul paramètre à la fois, afin de suivre le déroulement de chaque réaction, en termes de rendement et de cinétique. Ces facteurs sont :

-La masse de catalyseur

Le sujet de l'influence de la masse de catalyseur sur la vitesse de réaction a été traité dans pas mal de travaux de recherche, néanmoins ce n'est pas assez simple de faire une comparaison sérieuse, parce que chaque système est contrôlé par son propre volume opératoire et son intensité énergétique indépendante. Pourtant, il est reconnu que la dégradation catalytique est fréquemment dépendante de façon linéaire et proportionnelle à la charge de catalyseur en solution. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la disponibilité des sites actifs, responsables de l'activation de H_2O_2 , sur la surface de catalyseur [55].

Cependant, le taux de dégradation diminue à partir d'un certain seuil de concentration en catalyseur, où l'augmentation de la masse n'a plus d'effet sur la vitesse de réaction. Ceci peut être attribué à l'augmentation du taux de décomposition de H_2O_2 en O_2 due à la thermodynamique et au transfert de masse [56].

-La teneur en précurseur

L'élimination du polluant diminue avec une augmentation supplémentaire de la charge en précurseur. En général, la dégradation du polluant se produit à une vitesse assez rapide et par la suite devient plus lente. L'activité catalytique globale maximale peut être imputée à une bonne dispersion des espèces métalliques sur la surface, ce qui est responsable de la génération efficace des radicaux hydroxyles hautement réactifs à partir du peroxyde d'hydrogène. Mais, la formation de certaines grappes métalliques largement développées peut provoquer un blocage des pores et une diminution de l'activité catalytique.

En outre, il est bien connu que la nature des espèces métalliques actives varie avec la charge du métal, donc il est indispensable de considérer la relation entre la nature du métal au sein de la solution et l'activité catalytique [57].

-La concentration initiale en polluant

Généralement, la variation de la concentration initiale en polluant influe sur le temps de minéralisation, ceci dépend au fond de la nature chimique du polluant à traiter. Ainsi, en ce qui concerne le cas des colorants, faire augmenter la concentration mène à un ralentissement de la vitesse de réaction. L'activité manquante peut être due à une existence excessive des molécules colorantes en solution, qui sont en compétition entre eux sur les sites actifs [58].

Dans d'autres situations, il a été constaté que l'augmentation de la concentration initiale du polluant a accéléré la vitesse de dégradation. Le taux de dégradation dans ce cas, peut-être lié à la réaction probable entre les radicaux hydroxyles, produits à la surface du catalyseur, et le polluant traité, ce qui reflète l'évolution continue du taux de dégradation, avec l'augmentation de la concentration de polluant [59].

-La concentration initiale de l'oxydant H_2O_2

Le H_2O_2 est la source principale de radicaux OH° réactifs dans la réaction catalytique hétérogène, la concentration de ces radicaux contrôle directement la dégradation des molécules du polluant. Habituellement, l'activité catalytique est intéressante à des concentrations élevées en oxydant, car plus de radicaux sont générés à la surface de catalyseur. Néanmoins, un effet négatif peut être observé lors d'un nouvel ajout plus concentré de H_2O_2 , où la dégradation devient constante et commence ensuite à diminuer avec chaque augmentation supplémentaire de la dose de H_2O_2 . Cette diminution de l'activité catalytique peut être attribuée à un piégeage indésirable des radicaux OH° , ou par l'excès de H_2O_2 .

Cet excès entraîne la formation des radicaux HO_2° qui ont un potentiel d'oxydation faible [55]. Par conséquent, il est nécessaire de bien choisir la quantité appropriée de H_2O_2 en fonction des types et des concentrations de polluants, afin d'optimiser l'efficacité d'oxydation catalytique de H_2O_2 .

-Le pH

La charge de surface des catalyseurs solides ainsi que les tailles des agrégats de particules sont influencées par le pH de la solution à traiter.

En plus, la variation du pH de la solution modifie le point isoélectrique ou bien la charge de surface, aussi connu sous le nom, point de charge nulle (PZC : *Point of Zero Charge*).

À $pH < pH_{PZC}$, la surface chargée positivement, devient plus acide en raison de la présence des protons qui se traduit par la formation rapide des radicaux OH° et ainsi, une amélioration de l'activité catalytique.

À $pH > pH_{PZC}$, en raison de la charge de surface négative, il n'y a pas d'interaction électrostatique entre la surface du catalyseur et les ions en solution. Par conséquent, les radicaux hydroxyles sont piégés ou transformés en radicaux per-hydroxyles OH_2° qui possèdent une faible réactivité, et alors l'activité catalytique se réduit [60].

À $pH = pH_{PZC}$, le déplacement du pH de la solution réactionnelle vers une condition neutre permet au catalyseur de mieux s'agglomérer à cause de la diminution des rejets électrostatiques entre les particules [55].

Pendant la réaction catalytique, la variation du pH peut entraîner un relargage des espèces métalliques actives en solution, ceci exerce une certaine influence sur l'activité catalytique, d'où l'importance de vérifier la stabilité du catalyseur à différentes conditions opérationnelles.

-La température

Le taux de dégradation augmente proportionnellement avec une augmentation de la température de réaction en raison de la dépendance exponentielle des constantes cinétiques [60]. Selon la loi d'Arrhenius, une augmentation de la température peut accélérer la cinétique de l'Équation II-1 [18].

$$K = A \exp \frac{-Ea}{RT} \quad \text{Équation II-1}$$

Avec : **K**, la constante de vitesse, **A**, le facteur pré-exponentiel, **Ea**, l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), **R** la constante de gaz parfait ($R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) et **T** la température en Kelvin. Cependant, au bout d'une certaine température, l'augmentation progressive n'est plus significative vis-à-vis de l'activité catalytique qui devient faible. Ceci est probablement dû à l'accélération de la décomposition thermique de peroxyde d'hydrogène en O_2 et en H_2O [61].

CONCLUSION

Dans cette section, nous avons focalisé notre analyse sur la mise au point bibliographique des colorants et particulièrement ceux de l'industrie textile. Les données extraites mettent en évidence d'une part la nécessité d'une dépollution efficace des eaux chargées de ces produits toxiques. D'autre part, l'importance de la lutte contre l'accumulation persistante de ces polluants nocifs dans le milieu récepteur.

Nous avons donné les diverses techniques de traitement (biologiques, physiques et chimiques) mises en œuvre pour l'élimination des polluants organiques, leurs applications dans le domaine de traitement des rejets textiles, leurs avantages, leurs inconvénients ainsi que les limitations techniques et/ou économiques.

A cet effet, nous avons consacré le deuxième chapitre à décrire en détail l'ensemble de ces procédés, en particulier la technique de traitement adoptée dans notre l'étude, qui est la *CWPO* ou encore l'oxydation catalytique en phase hétérogène par voie humide utilisant le peroxyde d'hydrogène. Nous avons aussi montré le principe de la méthode, la cinétique de réaction et les facteurs influençant l'oxydation catalytique.

Section B.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

INTRODUCTION

La gestion des déchets et sous-produits dévoile un défi majeur pour tous les pays du monde. Au Maroc, la centrale thermique de *Jorf lasfar* génère des quantités énormes de cendres (*volantes et de fond*) qui représentent 800 000 tonnes par an [62].

En raison de leur excellente capacité d'échange ionique, leur grande surface spécifique et les caractéristiques exceptionnelles de ses pores [63], nous avons pris la décision de valoriser ce résidu entre autres, dans notre étude sur le traitement des colorants textiles en milieu aqueux.

En revanche, parmi les minerais les plus abondants au Maroc et les moins coûteux on trouve la Dolomite [64], qui sera également testée dans le même cadre que les cendres volantes.

Dans cette section, nous allons présenter l'ensemble des réactifs tels que les polluants modèles, les sels précurseurs pour la préparation des catalyseurs solides et l'oxydant H_2O_2 , ainsi que les matériaux utilisés tels que, les cendres volantes et la dolomite, en détaillant leurs origines, leur composition chimique et les critères de choix. Puis, nous allons exposer l'ensemble des protocoles expérimentaux mis en œuvre pour l'évaluation des matériaux préparés.

Ensuite, nous nous intéresserons à une panoplie de techniques analytiques et méthodes instrumentales adoptées pour la caractérisation des matériaux étudiés et l'analyse des solutions avant, pendant et après le traitement.

Chapitre III. MATÉRIEL ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

I. Produits chimiques (réactifs et solutions)

I.1 Introduction

Au cours de ce travail de thèse, les différents réactifs chimiques utilisés sont de qualité analytique, ils ont été employés sans purification préalable. L'eau ultra pure (E.U.P) utilisée pour la préparation des solutions est obtenue à l'aide d'un système de purification d'eau UV Direct-Q 3 de Millipore, afin de prévenir et minimiser toutes les interférences possibles. Ce système offre une eau de qualité avec les caractéristiques présentées dans le *Tableau III.1*:

Résistivité	18,2 $M\Omega \cdot cm^{-1}$ (25 °C)
Conductivité	0,056 $\mu S \cdot cm^{-1}$ (25 °C)
Carbone organique total (COT)	< 5 $\mu g \cdot l^{-1}$ (avec UV)
	< 10 $\mu g \cdot l^{-1}$ (sans UV)
Micro-organismes	< 1 CFU.ml ⁻¹

Tableau III-1: Caractéristiques et qualité de l'eau ultra pure.

Dans ce chapitre, nous exposons les colorants étudiés, également l'origine et la composition chimique des matériaux en usage seront présentées en détail. Puis, les modes de préparation des catalyseurs et les tests catalytiques mis en œuvre seront discutés. Ensuite, les techniques de caractérisation physico-chimiques ainsi que les méthodes analytiques étudiées seront décrites.

I.2 Polluants modèles choisis

I.2.1 Généralités

Pour notre étude, nous avons choisi comme polluants modèles trois colorants synthétiques appartenant à différentes classes, qui sont : le *Violet Basique 3*, le *Rouge Direct 28* et le *Noir à Mordant 11*. Dans l'intégralité de ce document, ces colorants seront désignés respectivement par VB3, RD28 et NM11. Leurs caractéristiques principales sont résumées dans le *Tableau III.2*. En outre, nous avons réalisé des études sur chacun de ces colorants indépendamment avant d'étudier des mélanges de colorants.

En premier lieu, nous avons examiné une mixture de deux colorants possédant la même charge, à savoir le RD28 et le NM11. Ce mélange sera nommé RD28/NM11.

En second lieu, nous avons établi un mélange de deux colorants ayant des charges opposées, le RD28. Ce mélange sera nommé RD28/VB3.

En dernier lieu, nous avons testé un mélange des trois colorants étudiés.

Colorant Caractéristique	VB3	RD28	NM11
Nom CI	Violet basique 3	Rouge direct 28	Noir à mordant 11
Nombre CI	42555	22120	14645
Nom commercial	Cristal Violet	Rouge Congo	Noir Eriochrome T
Classe chimique	Triphénylméthane	Azoïque	Azoïque
Classe tinctoriale	Colorant basique	Colorant direct	Colorant à mordant
Formule brute	$C_{25}H_{30}N_3 \cdot Cl$	$C_{32}H_{22}O_6N_6S_2 \cdot 2Na$	$C_{20}H_{12}O_7N_3S \cdot Na$
Type	Cationique	Anionique	Anionique
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	407,986	696,674	461,385
λ_{max} (nm)	588	500	526
Solubilité dans l'eau (mg. l ⁻¹)	$4 \cdot 10^3$ (25 °C)	$25 \cdot 10^3$ (25 °C)	$80 \cdot 10^3$ (20 °C)
Fournisseur	Sigma-Aldrich	LABKEM	

Tableau III-2 : Caractéristiques principales des colorants étudiés.

I.2.2 Structure chimique et toxicité

L'application de certaines substances organiques dans l'industrie textile, le taux important de perte de ces substances avec les rejets, la persistance et la toxicité de la majorité de ces matières organiques conduisent à la dégradation de la qualité des eaux. Ceux-ci répercutent sur l'environnement et la santé humaine. C'est pour cela, nous avons choisi d'étudier davantage des colorants synthétiques utilisés dans ce type d'industrie.

I.2.2.1 Violet Basique 3

Le VB3 a été choisi comme polluant modèle, car il est toxique, cancérigène et largement employé dans les industries textiles, il est aussi difficilement dégradable par les procédés conventionnels [65].

Appelé aussi Cristal Violet, il se présente sous forme d'une poudre verte foncée, brillante, avec un éclat métallique.

Ce colorant cationique se dissocie en ions positifs et négatifs qui pénètrent dans les grams positifs et négatifs des cellules bactériennes. Les ions portant la charge positive interagissent avec des composants chargés négativement de la paroi cellulaire bactérienne, y compris le lipo-polysaccharide, le peptidoglycane et l'ADN, ce qui peut endommager ce dernier [66].

En outre, c'est un agent mutagène en présence d'enzymes mammaliennes [67], il provoque également une inhibition respiratoire à travers le gaspillage du potentiel d'activité en induisant la perméabilité, ce qui conduit ultérieurement à la mort de la cellule [68].

La structure chimique développée du VB3 est montrée dans la *Figure III.1*.

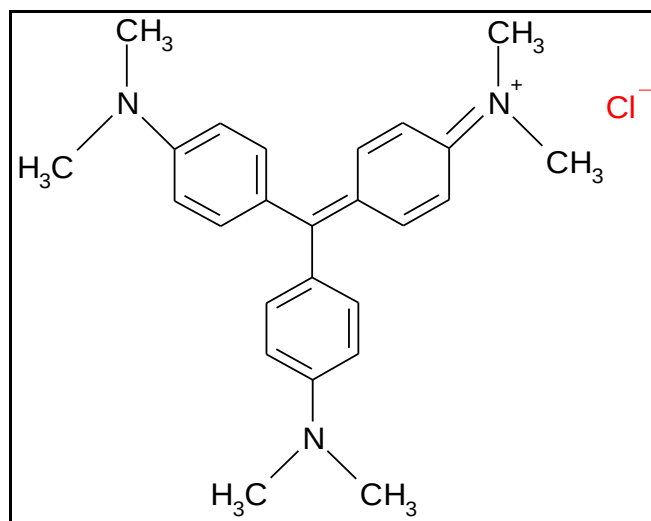


Figure III-1: Structure chimique développée du VB3.

1.2.2.2 Rouge Direct 28

Le *RD28*, aussi connu sous le nom Rouge Congo, est un colorant anionique d'apparence rouge brunâtre en poudre et rouge jaunâtre en solution. Il est largement employé dans les industries textiles. Généralement, environ 10 à 20 % de cette substance est perdue dans l'environnement après le processus de teinture [69]. Ce colorant diazoïque, qui peut se métaboliser en benzidine est récalcitrant, il a été signalé toxique et cancérigène à l'être humain et il agit comme irritant cutané, oculaire et intestinal [70].

La structure moléculaire du *RD28* est représentée sur la *Figure III.2*.

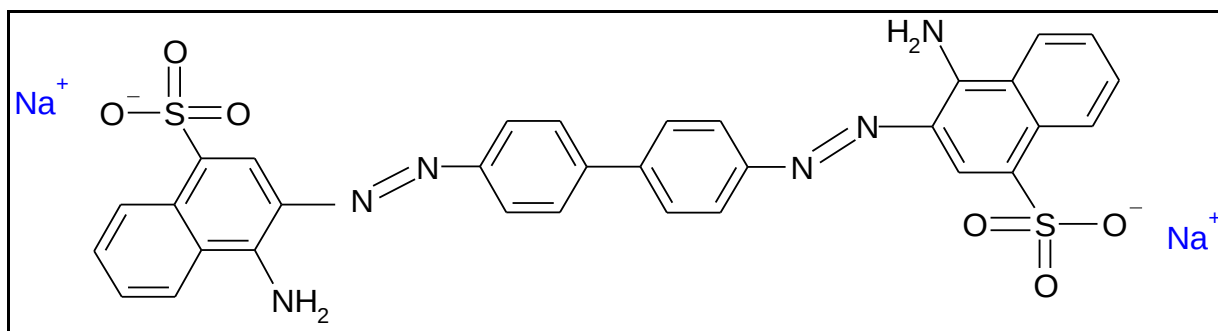


Figure III-2 : Structure chimique développée du RD28.

I.2.2.3 Noir à Mordant 11

Le *NM11* est un colorant anionique connu souvent sous le nom Noir d'Eriochrome T. En poudre, il a un aspect noir brunâtre, c'est un colorant azoïque employé dans la teinture de la soie, de la laine, du nylon et d'autres fibres multiples [71]. Aussi, il est utilisé comme un indicateur complexométrique pour l'évaluation de la dureté de l'eau, également pour la détermination des terres rares et des acides nucléiques. Ceci n'empêche pas que le *NB₁₁* est un colorant dangereux qui cause l'irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires. Il peut également entraîner une irritation gastro-intestinale, des nausées et des vomissements [72].

La structure chimique développée du *NM11* est représentée sur la Figure III.3.

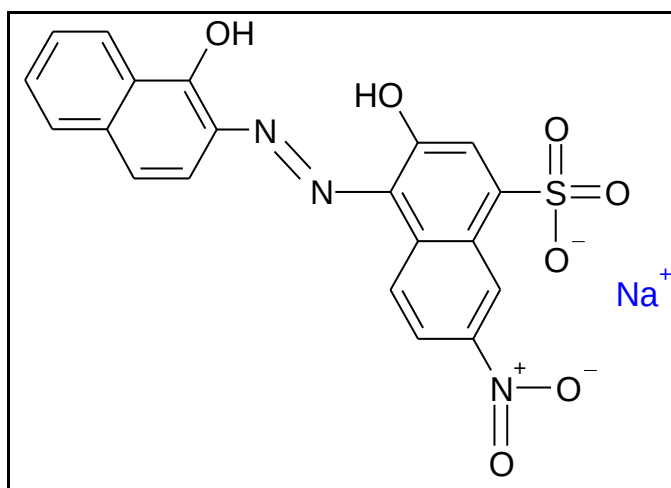


Figure III-3 : Structure chimique développée du *NM₁₁*.

Une étude par spectre *UV* visible à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 750 nm, réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre *UV- Vis 1240 SHIMADZU*, a permis de déterminer les longueurs d'onde λ_{max} correspondant à un maximum d'absorbance pour chacun des colorants étudiés.

I.3 Sels précurseurs

Dans cette étude, des catalyseurs solides avec différentes teneurs en métal ont été préparés. Les sels précurseurs utilisés dans cette opération sont le chlorure de fer (III) hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et/ou le sulfate de cuivre (II) pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), leurs caractéristiques sont répertoriées dans le *Tableau III.3*.

I.3.1 Choix de Fer

Les matériaux à base de fer possèdent habituellement beaucoup d'avantages, parmi lesquels on trouve l'abondance de l'espèce métallique, la facilité de récupération, le faible coût et la toxicité négligeable. Ainsi, un grand nombre de ces matériaux sont stables et subissent un relargage limité du fer en solution au cours des réactions. En outre, quelle que soit la catégorie d'un catalyseur hétérogène à base de fer et malgré la variété de sa composition et de ses propriétés physico-chimiques, il présente généralement une activité catalytique prometteuse pour divers techniques de traitement des eaux contenant des composés organiques y compris les colorants [73]. Pour tout cela, nous avons choisi d'employer le fer comme phase active pour la préparation des catalyseurs étudiés.

I.3.2 Choix de Cuivre

Le choix du cuivre comme phase active de nos catalyseurs repose sur certaines données intéressantes. D'une part, plusieurs travaux récents [43] [55][56] ont montré que l'utilisation des catalyseurs à base de cuivre s'est révélée appropriée et efficace, pour activer le peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles au cours de la réaction d'oxydation catalytique. D'autre part, le cuivre comme espèce active est bien connu pour fournir une large gamme de *pH*, pendant le traitement de divers polluants organiques [53]. Mais encore, l'application de cuivre supporté en catalyse hétérogène bien précisément dans le processus CWPO est en pleine expansion. Suite à la présentation des divers produits chimiques et matériaux employés dans cette étude, il convient également de passer en revue sur le matériel et les méthodes employés.

Métal	Fer	Cuivre
<i>Sel précurseur (Formule chimique)</i>	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>Aspect physique</i>	<i>Poudre jaune brunâtre</i>	<i>Granules cristallins bleus</i>
<i>Masse molaire (g. mol⁻¹)</i>	270,33	249,677
<i>Pourcentage en métal (%) (massique)</i>	20,66	25,45
<i>Solubilité dans l'eau (g. L⁻¹)</i>	92 (à 20°C)	350 (à 20°C)
<i>pH de la solution du Sel métallique</i>	1,95 – 2,05	3,85 – 3,95
<i>Fournisseur</i>	LABKEM	FULKA

Tableau III-3 : Caractéristiques des sels précurseurs des métaux utilisés pour la préparation des catalyseurs.

I.4 Peroxyde d'hydrogène : H_2O_2

I.4.1 Choix de l'oxydant

Parmi les diverses utilisations du peroxyde d'hydrogène, on s'intéresse à son pouvoir oxydant, sa solution aqueuse est appelée (*eau oxygénée*). C'est un agent oxydant puissant qui a montré des résultats prometteurs dans le traitement d'un certain nombre de polluants organiques à travers différentes techniques. En plus, il est respectueux à l'environnement, car il se décompose assez vite en oxygène et en eau [42]. Aussi, il améliore l'efficacité d'oxydation en permettant de travailler dans des conditions réactionnelles de température et pression relativement douce [74], avec un coût inférieur et une consommation d'énergie accès faible.

I.4.2 Stabilité et stockage

En outre, il se présente comme un liquide incolore à température ordinaire, à odeur nitreuse et il est totalement miscible en milieu aqueux. Généralement disponible à des concentrations variant entre 3 et 90 % en poids. Cependant, le peroxyde d'hydrogène est relativement instable sous l'action de plusieurs facteurs tels que, la contamination par les poussières et les diverses impuretés, l'alcalinité du milieu, l'élévation de la température et la disposition aux rayons UV. Néanmoins, sa décomposition à l'état pur ou en solution diluée est très lente si la conservation est faite en flacons inertes, parfaitement lisses et à l'abri de la lumière, habituellement en poly-éthylène, en verre borosilicaté teinté ou en acier inoxydable [75].

Le peroxyde d'hydrogène employé dans cette étude a été fourni par *LABKEM*, dont ses propriétés physico-chimiques sont données dans le *Tableau III.4*.

<i>Formule Brute</i>	H_2O_2
<i>Masse molaire ($g. mol^{-1}$)</i>	34,014
<i>Masse volumique ($g. cm^{-3}$) à 25 °C</i>	1,11
<i>Concentration de la solution en H_2O_2 (% en poids)</i>	30 %

Tableau III-4 : Propriétés physico-chimiques du peroxyde d'hydrogène.

II. Matériaux utilisés

II.1 Catalyseurs supportés

Les catalyseurs étudiés sont à base de fer et/ou de cuivre supportés sur les cendres volantes et/ou la dolomite. Ces catalyseurs supportés sont choisis car ils ont montré une bonne efficacité en oxydation par le peroxyde d'hydrogène par voie humide sur des molécules polluantes modèles.

II.1.1 Catalyseurs en poudre

Les catalyseurs en poudres sont moins compliqués à synthétiser et à caractériser que ceux mis en forme. En plus, leur surface spécifique est supérieure et leur résistance à la diffusion est inférieure, par rapport aux catalyseurs modelés. Par conséquent, ils présentent généralement une activité catalytique plus importante, et l'avantage de pouvoir réaliser des études adaptées à l'échelle du laboratoire.

II.1.2 Supports

Au cours de cette étude, les supports catalytiques sélectionnés sont les cendres volantes provenant de la centrale thermique de *Jorf Lasfar* et/ou la dolomite. Afin de vérifier l'influence de la nature de support, la taille et la forme des particules, différents catalyseurs ont été préparés. Par la suite, des mélanges à base de ces deux supports ont été testés.

II.2 Cendres volantes

II.2.1 Origine des cendres volantes

Au Maroc, au sein de la totalité des centrales thermiques à base de charbon, ce dernier, subit une combustion à l'intérieur d'une chaudière à cendres sèches. Sur le fond de la chambre de combustion se dépose une fraction de résidus solides variant entre 5 et 20 %, c'est les cendres de foyer. La fraction qui reste (80 à 95 %) se dépose tout au long du trajet du gaz en combustion, puis elle se capte par effet électrostatique et se transporte vers des silos de stockage, cette fraction en fait représente les cendres volantes qui sont très abondantes [62]. De ce fait, leur valorisation nous intéresse dans ce travail autant que support à faible coût pour la préparation des catalyseurs performants, qui peut soutenir le traitement des polluants organiques selon le concept « *Valorisation de déchets pour le traitement de déchets* ».

II.2.2 Cendres volantes utilisées

Les cendres volantes CV employées au cours de cette étude ont été récupérées à partir de la centrale thermique de *Jorf Lasfar CTJL*. C'est la centrale thermique la plus grande du Maroc et suite à la combustion d'un charbon importé généralement de l'Afrique du Sud, la centrale produit annuellement environ 800 000 tonnes de CV. [62]. L'échantillon représentatif de CV possède une couleur grise et une surface lisse et brillante, il ressemble bien à une poudre de ciment, comme le montre la *Figure III.4*.

L'objectif de l'utilisation ce sous-produit est alors, d'exploiter son excellente capacité d'échange ionique, sa surface spécifique et les caractéristiques uniques de ses pores [63].



Figure III-4 : Aspect visuel des CV.

II.3 Dolomite

II.3.1 Définition et choix de la dolomite

La dolomite est un minéral d'origine sédimentaire peu coûteux et largement répandu dans la nature [76]. Sa structure contient des plans alternés de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} , avec une formule idéale de $CaMg(CO_3)_2$. La composition chimique de la dolomite est donnée dans le *Tableau III.5*.

Dans la littérature existe de nombreux articles consacrés à ses applications dans le domaine de la catalyse, ceci est principalement dû à son efficacité et son activité supérieure en raison du diamètre élevé de ses pores [64]. Malgré l'intérêt accru suscité par l'élimination des colorants, il n'existe pas beaucoup de documents traitant de l'oxydation catalytique des colorants par la dolomite modifiée, de sorte que cette contribution devient pertinente [77]

<i>Elément chimique</i>	<i>Pourcentage massique moyen (%)</i>
<i>Ca</i>	23.5
<i>Mg</i>	12.7
<i>CO₃</i>	63.02
<i>Autres éléments (Fe, SiO₂, PO₄, SO₄)</i>	1.41

Tableau III-5 : Composition chimique de la dolomite.

II.3.2 Origine de la dolomite utilisée

La dolomite brute utilisée dans cette étude a été obtenue auprès de la région biogéographique du Moyen Atlas central, Commune Dayet Aoua, Province d'Ifrane, Maroc. Le minerai naturel collecté a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine et peu lisse prêt à être valorisé, possédant une couleur jaune-brunâtre comme illustrée sur *Figure III.5*.



Figure III-5 : Aspect visuel de la poudre de la dolomite.

III. Protocoles expérimentaux

III.1 Préparation des catalyseurs

Pour la préparation de nos catalyseurs supportés, nous avons adopté une procédure de dispersion des espèces bidimensionnelles de la phase active sur la surface du support choisi. Les particules supportées sont généralement à l'état métallique ou bien sous forme d'un oxyde. La nature et la taille de ces particules métalliques, ainsi que leurs interactions avec le support déterminent le comportement catalytique des catalyseurs supportés.

Par conséquent, le choix de la méthode de préparation et des conditions opératoires appropriées est important pour les tests catalytiques. Parmi toutes les méthodes existantes pour la préparation des catalyseurs métalliques supportés, l'imprégnation est la plus répandue, en raison de certains avantages significatifs tels que le temps de traitement rapide, l'absence de solvant résiduel et la facilité de contrôler la teneur en métal [78].

La procédure le implique différentes étapes qu'on peut classer en deux phases, ceux-ci sont illustrés sur la Figure III.6.

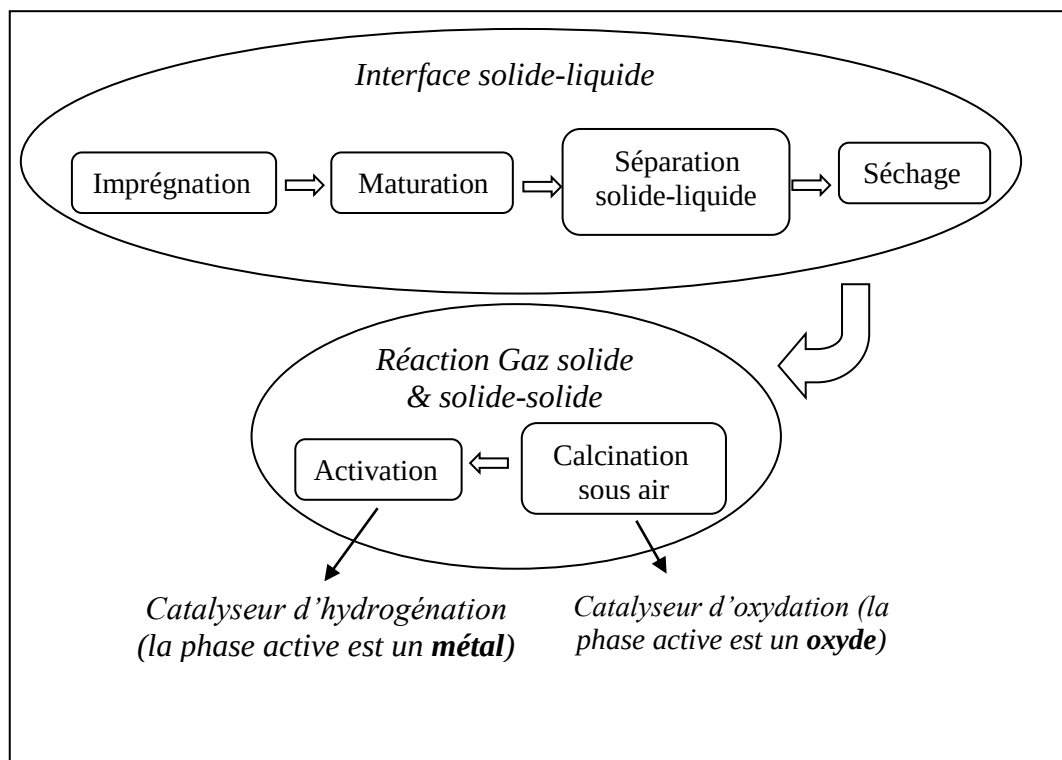


Figure III-6: Procédure d'impregnation suivie de la préparation du catalyseur métallique supporté.

Le mode de dépôt des espèces métalliques affecte fréquemment les propriétés de surface du catalyseur final, c'est pourquoi alors, le choix de la technique d'impregnation convenable et le contrôle des paramètres expérimentaux sont extrêmement importants. La technique choisie est en effet, le dépôt en vrac (*Bulk Deposition*) qui peut être réalisé suivant une impregnation simple par voie humide (*Incipient Wet Impregnation*). Cette dernière, implique en général l'utilisation d'un excès de solution vis-à-vis le volume de pores du substrat. Le pH final de cette solution peut varier de façon considérable et finit souvent près du pH_{PZC} du support, au point qu'aucune interaction métal-support ne se produit [78].

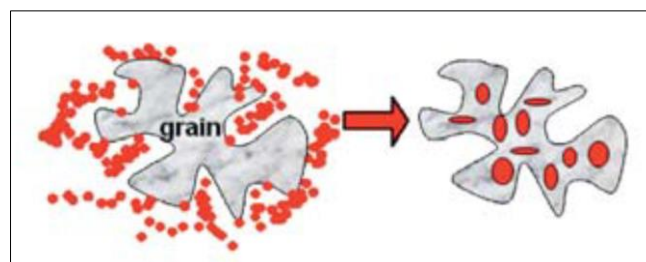


Figure III-7: Représentation schématique du mode de dépôt en vrac.

III.2 Préparation des catalyseurs supportés sur les CV

III.2.1 Prétraitement des supports brutes

Tout d'abord, les Cendres volantes brutes CVB et la Dolomite brute DOB ont subi un prétraitement afin d'éliminer les composés solubles et les impuretés.

Ceci a été effectué par un lavage à l'eau ultra pure à température qui varie entre 20 et 30 °C, à pression atmosphérique et sous agitation pendant 24 h. Le rapport entre les CVB où la DOB et de l'eau ultra pure a été [1 g : 10 ml].

Ensuite, la suspension a été filtrée et séchée à l'étuve pendant 24 h à une température comprise entre 105 °C et 110 °C.

Enfin, les matériaux lavés ont été broyés, homogénéisés et finement tamisés à une fraction granulométrique inférieure à 125 μm .

III.2.2 Imprégnation des supports prétraités par les sels métalliques

Cette partie implique la préparation de trois séries de catalyseurs, dont les deux premières sont des catalyseurs monométalliques imprégnés par le fer ou le cuivre, alors que la troisième concerne les catalyseurs bimétalliques imprégnés par le fer et le cuivre à la fois.

Les catalyseurs en poudre sont alors préparés par la méthode d'imprégnation humide dans le but de contrôler la charge de métal sur la surface, en utilisant les cendres volantes prétraitées et/ou la dolomite prétraitée comme support, selon la procédure suivante :

Tout d'abord, les supports prétraités sont imprégnés par une solution aqueuse contenant la quantité requise des sels précurseurs ; le chlorure de fer III (FeCl_3) et/ou le sulfate de cuivre II (CuSO_4) ; dissoute dans un volume adéquat de l'EUP pour obtenir une concentration d'environ 0,01 mol. l^{-1} [78].

Puis, durant la phase de maturation, la suspension est maintenue sous agitation continue à température de 90 °C, jusqu'à l'évaporation complète du solvant et donc l'homogénéisation de la mixture. Ceci conduit à l'incorporation du sel métallique à l'intérieur des pores du support dû aux forces capillaires, empêchant toute agglomération du métal à la surface. La mise en contact est réalisée dans un bécher par intermédiaire d'un bain-marie.

Ensuite, lors de la phase du séchage qui consiste en l'élimination du solvant, le support imprégné est séché une nuit à l'étuve à 105 °C avant qu'il subisse un broyage.

Finalement, l'échantillon est calciné sous un débit constant d'air dans un four à moufle à une température de 550 °C pendant 4h, afin d'éliminer la matière organique et d'oxyder la phase métallique active. Cette étape de calcination s'est effectuée selon le protocole décrit sur la *Figure III-8*. En effet, un palier de température est imposé à 300 °C de façon à éviter une éventuelle projection de poudre de l'échantillon séché induite par la combustion très rapide de la matière organique.

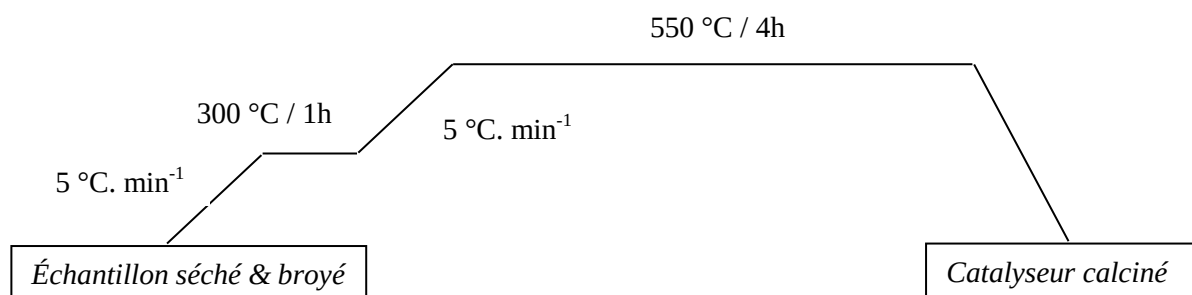


Figure III-8 : Protocole suivi pour la calcination du support imprégné séché.

III.2.3 Nomenclature et composition des catalyseurs

Dans le but de simplifier et de clarifier la nomenclature des catalyseurs préparés, on a adopté le système décrit ci-après et basé sur la relation **X Me-Sup**.

Premièrement, l'indice (**Sup**) indique le support imprégné (CV et/ou DO). Deuxièmement, le signe (**Me**) désigne la nature du métal déposé (Fe et/ou Cu). Finalement, la valeur (**X**) précise la teneur (%) en métal chargé. Le *Tableau III.6* présente une vue globale sur la composition et les conditions opératoires des différentes étapes de préparation des catalyseurs étudiés.

Catalyseur	Imprégnation			Maturation	Séchage	Calcination
	Sel précurseur	Teneur en métal (%)	Support			
Mono Métallique	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10	CV ou DO ou CV/DO	Agitation continue 500 tr.min ⁻¹	$T = 105^\circ \text{C}$ $t = 24\text{h}$	$T = 550^\circ \text{C}$ $t = 4\text{h}$
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5				
Bi Métallique	Co-précurseurs (CuSO_4 - FeCl_3)	2,5 - 2 5 - 3 7,5 - 4		$T = 90^\circ \text{C}$ $t = 1 \text{ à } 1\text{h}30$		

Tableau III-6: Composition, conditions opératoires & étapes de préparation des catalyseurs.

III.3 Tests catalytiques

La mise au point, des tests catalytiques que nous avons adoptés, est décrite dans les paragraphes ci-dessous.

III.3.1 Test d'adsorption sur les supports

Dans un premier temps, nous avons évalué la capacité d'adsorption, ainsi que le comportement catalytique de chacun des supports vis-à-vis des trois colorants choisis précédemment comme polluants modèles. D'une part, la capacité d'adsorption a été menée en premier. Pour un tel essai, un volume de 100 ml de la solution synthétique colorée a été mis sous agitation magnétique constante en introduisant une dose de 1 g.l⁻¹ du support en poudre, ce moment a été pris comme temps zéro pour l'expérience d'adsorption.

En outre, la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre est calculée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad \text{Équation III-1}$$

Avec, **Q_e** en mg. g⁻¹ : la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre ;

C_i et **C_e** en mg.l⁻¹ : la concentration initiale et la concentration à l'équilibre ;

V en litre L : le volume de la solution ;

m en grammes g : la masse d'adsorbant (support).

D'autre part, les supports ont été évalués du point de vue de l'activité catalytique, liée éventuellement à la présence de certaines impuretés telles que l'oxyde de fer. Pour cela, quand l'équilibre est atteint, nous avons ajouté 0,2 M de l'oxydant H₂O₂ à la solution.

En plus, ces tests ont été effectués sous les conditions suivantes :

- Température ambiante ;
- Pression atmosphérique ;
- pH initial de la solution ;
- Volume du réacteur était d'environ 150 ml ;
- Vitesse d'agitation était vers 500 tr.min⁻¹ ;
- Concentration initiale du colorant : 100 mg.l⁻¹.

Ainsi, huit prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers (5, 10, 15, 30, 60, 120 et 180 min). Par ailleurs, pour chaque test, une analyse des ions métalliques en solution a été également effectuée en fin de la réaction.

III.3.2 Tests préliminaires

Le but de ces tests préliminaires est de vérifier des propriétés catalytiques telles que l'activité et la sélectivité, puis sélectionner les catalyseurs les plus actifs pour la décoloration de chacun des colorants étudiés par le procédé CWPO. D'ailleurs, nous avons réalisé les expériences dans les conditions expérimentales suivantes :

- Pression atmosphérique ;
- Température ambiante ;
- pH initial de la solution ;
- Vitesse d'agitation constante : 500 tr. min^{-1} ;
- Volume de la solution à traiter : 100 ml ;
- Concentration initiale du colorant :
 100 mg.l^{-1} de RD₂₈; 100 mg.l^{-1} de NM₁₁; 50 mg.l^{-1} de VB₃
- Dose de catalyseur : 1 g.l^{-1} .
- Concentration de l'oxydant H₂O₂: 0.2 mol.l^{-1} .
- Temps de réaction : 180 min.

Le taux de décoloration a été calculé par l'équation suivante [55]:

$$\% \text{ Abatement} = \left(\frac{A_i - A_t}{A_i} \right) \times 100 \quad \text{Équation III-2}$$

Avec, A_i en mg. L^{-1} : la concentration initiale en colorant ;

A_t en mg. L^{-1} : la concentration en colorant à l'instant t ;

III.3.3 Tests de l'activité catalytique

Le processus de dégradation a été établi pour examiner l'activité catalytique des catalyseurs sélectionnés d'après les résultats des tests préliminaires. Toutes les expériences ont été conduites en réacteur batch avec les caractéristiques suivantes :

- Capacité de 250 ml ;
- Ouvert à l'atmosphère ;
- Equipé d'un système de chauffage avec une agitation magnétique ;

Pour la start-up des tests catalytique, nous avons commencé par introduire dans le réacteur la solution réactionnelle de colorant fraîchement préparé par de l'EUP. Puis, des doses prédéterminées de catalyseur ont été ajoutées et ensuite le mélange a été amené à atteindre l'équilibre.

Enfin, le H_2O_2 a été ajouté également à un débit régulier pendant la réaction, ce moment a été enregistré comme étant le temps zéro de la réaction catalytique.

Cette solution dont le volume est 100 ml a été mise sous agitation constante à 500 tr. min^{-1} . Le pH initial de la solution a été ajusté par l'addition d'une solution d'acide chlorhydrique ($0,1\text{ M}$) ou d'une solution d'hydroxyde de sodium ($0,1\text{ M}$) en ajoutant quelques gouttelettes.

Un pH -mètre numérique à électrode (*XS instruments pH50 Lab*) a été utilisé pour mesurer le pH . Tandis que la température désirée de la solution réactionnelle a été maintenue à travers un contrôleur de T° .

Le taux de dégradation a été calculé par l'équation :

$$\% \text{ Abatement} = \left(\frac{Ci - Ct}{Ci} \right) \times 100 \quad \text{Équation III-3}$$

Avec, Ci en mg L^{-1} : la concentration initiale en colorant ;

Ct en mg.L^{-1} : la concentration en colorant à l'instant t ;

L'influence de divers facteurs sur l'activité catalytique a été étudiée. Ces facteurs sont la dose de catalyseur, la teneur en métal, la concentration initiale de colorant, la concentration initiale de l'oxydant H_2O_2 , le pH initial de la solution et la température.

III.3.4 Procédure de prélèvement

Pendant chacun des tests mentionnés aux paragraphes précédents, un volume de 5 ml a été prélevé à un temps précis, puis la solution prélevée a été filtrée à l'aide d'un filtre à seringue de diamètre $0,45\mu\text{m}$ (*Minisart, sartorium stedim biotech*), afin de séparer les particules solides de la solution. Tous les échantillons ont été maintenus sous agitation lors des prélèvements.

L'absorbance de la solution filtrée a été mesurée immédiatement par un spectrophotomètre *UV-visible 1240 SHIMADZU*, à l'aide d'une cuve en quartz ; qui possède un trajet optique de 10 mm et un volume de $3,5\text{ ml}$; et à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de chacun des colorants étudiés. Puis, la concentration en colorant résiduelle est donnée par la loi de *Beer Lambert* à partir de la courbe d'étalonnage.

Chapitre IV. MÉTHODES INSTRUMENTALES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES

I. Introduction

Au cours de notre travail, nous avons adopté de multiples techniques instrumentales analytiques, afin d'accomplir l'identification de nos matériaux bruts et synthétisés, aussi bien que l'évaluation de nos solutions étudiées. Quant à la mesure ou le suivi de l'acidité ou la basicité de nos solutions été réalisé par intermédiaire d'un *pH-mètre* de paillasse de la marque *XS instruments*, modèle *pH 50*. Dans ce chapitre, nous allons présenter le principe de fonctionnement, le critère de sélection et l'objectif de chacune des techniques employées dans notre étude.

II. Méthodes instrumentales - Caractérisation des matériaux

II.1 Microscopie Electronique à Balayage MEB

II.1.1 Principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage *MEB* permet de balayer une partie de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau électronique d'un diamètre de quelques nanomètres. Par conséquent, il se crée une interaction entre le faisceau électronique et les enveloppes atomiques des éléments du matériau à analyser. Les rayonnements réémis apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon, suite à la détection et l'analyse de ces signaux.

II.1.2 Choix de la technique

À la fois, méthode d'observation des surfaces et technique de caractérisation très performante, la *MEB* associée à la microanalyse par Énergie dispersive de rayons *X EDX* permet une analyse qualitative locale ou globale des matériaux non organiques les plus divers. Également, elle permet d'exécuter quantitativement une analyse sur des échantillons massifs, aussi bien que sur des particules, fragments ou fractions des quelques dixièmes de millimètre. En outre, elle permet d'aboutir à des images nettes avec de grossissements de l'ordre de 100 000 fois.

II.1.3 Objectif et Modèle de l'appareil

L'objectif d'utiliser cette technique est d'examiner la morphologie de la surface et avoir des données sur la taille, la forme, la structure et la disposition des particules sur l'échantillon.

Cependant, la haute résolution des images est étroitement liée à la qualité de l'échantillon à examiner, qui doit formellement être adéquat en ce qui concerne sa propreté, sa surface plane et ses dimensions. Les analyses sur les matériaux étudiés ont été réalisées au sein de la cité d'innovation à Fès, au moyen d'un microscope de modèle *Quanta 200 FEI* équipé d'une sonde *EDAX* pour microanalyse de surface et muni d'un logiciel *Genesis 2000i* pour intégration avec le *Quanta*.

II.2 Diffraction des rayons X DRX

II.2.1 Description de la technique

La diffraction des rayons X est une technique universelle d'identification des matériaux minéraux, largement employée dans les laboratoires de recherches académiques et industriels. En effet, cette méthode s'applique sur des échantillons présentant les caractéristiques de l'état cristallin, et consiste à soumettre un composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction émis.

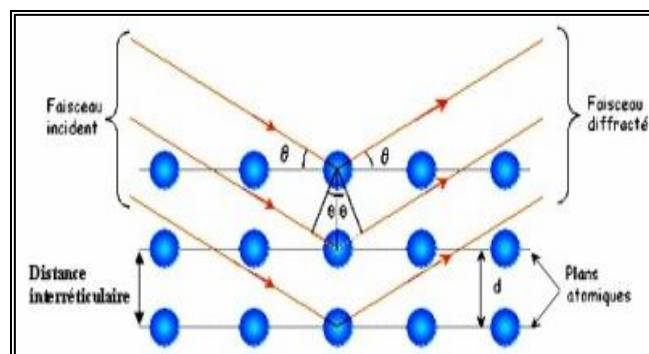


Figure IV-1 : Illustration de la condition de Bragg : réflexion sélective sur une famille de plan (h,k,l)

Si on considère un faisceau incident de longueur d'onde (λ) et qui forme un angle (θ) sur une famille de plans réticulaires (hkl) et équidistants de (d), l'angle de diffraction du faisceau diffracté est donnée par la loi du Bragg (Équation IV-1).

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda \quad \text{Équation IV-1}$$

Avec : n entier : ordre de diffraction ;

$d(hkl)$: équidistance des plans (hkl) ;

θ : demi-angle de déviation ;

λ : longueur d'ondes des rayons X.

Le spectre de diffraction X va donc traduire les propriétés d'organisation du solide, à savoir, la valeur des distances d (hkl) qui dépendent des paramètres de la maille, des indices h , k , l et du mode de réseau. Ainsi que, les intensités des raies qui dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes).

II.2.2 Appareillage et mode opératoire

Afin de caractériser les phases cristallines et les oxydes existants dans nos matériaux, des analyses radio cristallographiques ont été effectuées au sein de la cité d'innovation de Fès, au moyen d'un diffractomètre sur poudre de marque *X'Pert PRO / X'Celerator* de *PANalytical*, équipé d'une source de radiation $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), sous une haute tension de 40 KV et une intensité de filament de l'ordre de 30 mA. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur une gamme 2θ allant de 10 à 80° avec un pas de 0.017° et un temps d'acquisition de 0.1 s. Les pics observés sur les diffractogrammes ont été indexés par comparaison avec ceux de référence stockés sur la base de données *PDF (Powder Diffraction File)- ICDD (International Center of Diffraction Data)*. La taille moyenne des cristallites (D) a été estimée, pour les pics les plus intenses de chaque phase cristalline et calculée par une méthode simple et rapide à mettre en œuvre, suite à la formule de *SCHERRER* (Équation IV-2) [79].

$$D = K\lambda / [\beta \cos(2\theta/2)] \quad \text{Équation IV-2}$$

Avec, D : taille moyenne des cristallites ;

K : constante ($K=0,9$) avec $\beta_{1/2}$ et ($K=1$) avec β ;

λ : longueur d'onde monochromatique $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$;

β : largeur de la raie à mi-hauteur *FWHM (Full Width at Half Maximum)* en **radians** ;

2θ : Angle de *Bragg* au sommet de la raie de diffraction.

La précision des résultats nécessite une préparation soigneuse des échantillons, de façon que, les analyses ont été effectuées après broyage de chaque échantillon au moyen d'un mortier en agate afin d'obtenir une poudre très fine. En effet, la quantité idéale de poudre est de 400 mg.

III. Techniques analytiques - Cinétique de l'oxydation

III.1 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie *UV-visible* est une méthode adaptée pour l'analyse quantitative et qualitative qui se base sur la mesure de l'absorbance ou de la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution.

En principe, la spectrophotométrie *UV-visible* s'appuie sur la propriété de la matière, notamment de certaines molécules à absorber certaines longueurs d'onde du spectre *UV-visible*. Le faisceau lumineux d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial.

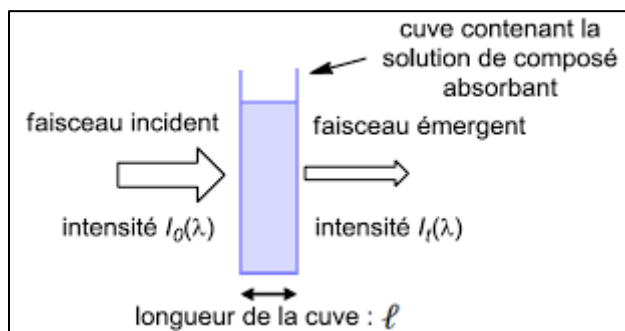


Figure IV-2 : Principe de la Loi de Beer-Lambert.

Cette technique permet, entre autres, d'exécuter des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui énonce une proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, et alors, de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution. Ainsi qu'une analyse structurale des complexes à travers les spectres d'absorption. L'absorbance A est définie comme :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Équation IV-3}$$

Ainsi la loi connue comme celle de *Beer-Lambert* est :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Équation IV-4}$$

A: L'absorbance de la solution ;

ε : Coefficient d'extinction spécifique $l.mol^{-1}.cm^{-1}$;

l : L'épaisseur de la cuve en cm ;

C: La concentration de l'échantillon en $mol.l^{-1}$.

Avant chaque analyse, réaliser le blanc est strictement nécessaire pour égaliser la valeur de l'intensité transmise qui passe par la cellule de référence et celle qui contient l'échantillon. En outre, pour augmenter la précision et limiter l'incertitude sur les mesures, on se place à la longueur d'onde maximale.

L'étude de l'activité catalytique des colorants *VB3*, *RD28* et *NM11* a été réalisée à travers des mesures d'absorbance assurée par un spectrophotomètre monochromatique *UV-visible Mini 1240 SHIMADZU*. Ce dernier offre une facilité d'utilisation, un faible encombrement avec une fiabilité et rapidité prouvée.

Un deuxième spectrophotomètre *UV-visible LABTRON LUS-A30* a été employé pour effectuer les mesures d'absorbance qui concernent l'étude de la modélisation de l'activité catalytique d'un mélange de colorant.

III.2 Spectrométrie de Masse - Plasma à Couplage Inductif ICP-MS

La spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif « *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry ICP-MS* » est une méthode d'analyse élémentaire dont le principe est assez simple. Pour la majorité des éléments présents dans un échantillon, des ions peuvent être générés par une source ionisante convenable. Les ions, sont physiquement extraits du plasma vers un spectromètre de masse, puis mesurés par un détecteur d'ions, ce mécanisme de sélection par la masse est instantané et l'instrument est capable d'obtenir des spectres pour tous les éléments compris entre le 7 Li et 238 U en environ une minute. Les concentrations d'un élément à une masse spécifique sont déterminées par comparaison entre les quantités d'ions captés entre l'échantillon et des solutions étalons.

On distingue généralement la concentration de l'élément en solution, celle en suspension et celle totale. La concentration totale correspond à celle mesurée après minéralisation de l'échantillon. Cette dernière s'applique au moyen d'un bloc de digestion à une température de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, au niveau duquel se place un réacteur fermé contenant l'échantillon, plus des volumes précis d'acide nitrique HNO_3 et d'acide chloridrique HCL à des concentrations bien déterminées.

Les analyses par cette technique ont été réalisées ; au sein du service d'analyses physico-chimiques inorganiques - Direction contrôle qualité des eaux (*ONEEP-Rabat*) ; avec un spectromètre de marque *Thermo Fisher X série 2*, muni d'un logiciel *Plasmalab* pour l'expression des résultats obtenus.

III.3 Demande chimique en Oxygène DCO

III.3.1 Principe et Protocole Opératoire

La demande chimique en oxygène *DCO* est un dosage largement employé pour déterminer la quantité de la matière organique dans les eaux usées. C'est une mesure de l'équivalent en oxygène des matières organiques et inorganiques présentent dans les effluents qui peuvent être oxydées par un oxydant chimique puissant, dans ce cas le bichromate de potassium.

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage au moyen d'un réacteur à DCO ($148\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant deux heures, en milieu acide H_2SO_4 , avec une quantité connue de bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de sulfate d'argent Ag_2SO_4 jouant le rôle de catalyseur d'oxydation et le sulfate de mercure HgSO_4 permettant de complexer les ions chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux. La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de coloration dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduite en chrome Cr^{3+} . Dans la mesure colorimétrique, la quantité de chrome Cr^{3+} produite est mesurée à l'aide du spectrophotomètre à des longueurs d'onde de 420 nm (gamme : 15 à $150\text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$) et 600 nm (gamme : 150 à $1500\text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$).

Les résultats ont été obtenus par un spectrophotomètre de marque *SpectroFlex 6100*, et multipliés par un facteur de dilution. Les analyses ont été réalisées par le service d'analyses physico-chimiques inorganiques - Direction contrôle qualité des eaux (ONEEP-Rabat).

III.3.2 Abattement de la demande chimique en oxygène

Ce paramètre représente le taux d'abattement de la DCO_0 et par conséquent permet d'évaluer l'efficacité de la dépollution de l'eau. Il se calcule selon l'équation :

$$\% \text{ DCO} = \left[\frac{\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t}{\text{DCO}_0} \right] \times 100 \quad \text{Équation IV-5}$$

Avec : DCO_0 : Valeur initiale DCO, exprimée en $\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$;

DCO_t : Valeur DCO à l'instant t , exprimée en $\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$.

III.4 Carbone Organique Total COT

III.4.1 Principe et Protocole opératoire

Le principe du dosage du carbone organique total COT se repose sur l'oxydation thermique complète des atomes de carbone du composé organique en dioxyde de carbone CO_2 afin de doser ce gaz. En effet, c'est un paramètre utilisé globalement qui permet de quantifier la charge organique, de manière à vérifier l'efficacité de la minéralisation.

Pour un composé de type $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, le COT de la solution se calcule selon l'équation :

$$\text{COT} = x \text{ MC } [\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z] \quad \text{Équation IV-6}$$

Avec : M_C : Masse molaire du carbone exprimée en $g.mol^{-1}$;

$[C_x H_y O_z]$: Concentration en $mmol.l^{-1}$;

COT : exprimé en $mgC.l^{-1}$.

L'échantillon est injecté dans une chambre de combustion à une température de $680^{\circ}C$ sous un flux d'oxygène pur. L'oxydation de la matière carbonée entraîne la formation en dioxyde de carbone, avant d'être dosé puis détecté par moyen d'infrarouge non dispersif *NDIR*.

Les mesures du COT ont été réalisées au sein du service d'analyses physico-chimiques organiques - Direction contrôle qualité des eaux (*ONEEP-Rabat*), à l'aide d'un analyseur COT de marque *TOC- V_{WP} SHIMADZU*.

III.4.2 Abattement du carbone organique total

Le pourcentage d'abattement nous informe sur la fraction de carbone organique convertie en CO_2 suite à la combustion totale de la matière organique et inorganique. Cette grandeur s'exprime selon l'équation :

$$\% COT = \left[\frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \right] \times 100 \quad \text{Équation IV-7}$$

Avec : COT_0 : Valeur initiale COT , exprimée en $mgC.l^{-1}$;

COT_t : Valeur COT à l'instant t , exprimée en $mgC.l^{-1}$.

III.5 Mesure pH - Point de charge nulle

La méthode d'équilibre chimique décrite dans la littérature par Sharma et al [80], a été la technique adoptée pour la détermination du pH relatif au point de charge nulle, en anglais dite : *Point of Zero charge (pH pzc)*.

Cette méthode consiste à préparer une solution de chlorure de sodium $NaCl$ avec une concentration molaire de $0,1 mol.l^{-1}$, puis le pH initial (pH_i) a été ajusté à des valeurs comprises entre 2 et 12 en utilisant l'acide chlorhydrique HCl [$0,1 mol.l^{-1}$] ou l'hydroxyde de sodium $NaOH$ [$0,1 mol.l^{-1}$]. Ensuite, une masse de $0,2 g$ du matériau à titrer a été introduit dans un volume de $50 ml$ de chacune des solutions ajustées. Après tout, le mélange a été mis sous agitation continue, à température ambiante et pour une durée de $48 h$. Les pH finaux après cette phase de stabilisation ont été mesurés et notés pH_f . En effet, la valeur de pH_{pzc} correspond à l'intersection graphique de la courbe $pH_f = f(pH_i)$ et de la droite $pH_f = pH_i$ (Voir les annexes).

Section C.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

INTRODUCTION

Neuf séries de catalyseurs supportés sur les cendres volantes, la dolomite ou un mélange des deux ont été préparés, dont six monométalliques à base de cuivre ou de fer et trois bimétalliques à base de cuivre et de fer à la fois.

Au cours de cette section nous allons exposer d'une part, l'ensemble des résultats de la caractérisation structurale (*DRX*) et morphologique (*MEB*) des matériaux bruts et synthétisés.

Puis, les spectres *UV-visible* des colorants étudiés et les courbes d'étalonnages correspondantes. Ensuite, la capacité d'adsorption et l'activité catalytique de supports étudiés, avant de mettre en évidence les résultats des tests préliminaires effectués sur les catalyseurs afin d'évaluer leur activité et sélectionner lequel est adapté pour le traitement de tel ou tel colorant.

D'autre part, tenant en compte les résultats des tests préliminaires, nous allons étudier séparément l'oxydation catalytique des trois colorants *Rouge direct 28*, *Noir à mordant 11* et *Violet basique 3* par le biais du procédé *CWPO*. Dans ce cadre, nous allons réaliser :

-Une optimisation des conditions opératoires telles que, la dose de catalyseur, la teneur en métal, la concentration initiale en colorant et en oxydant, ainsi que le pH et la température de milieu réactionnel.

-Une étude cinétique de la dégradation de chaque colorant.

À la fin, nous nous occuperons de faire une modélisation de l'oxydation catalytique par le peroxyde d'hydrogène en voie humide, de trois différents mélanges à base des trois colorants étudiés, prenant en considération les résultats d'optimisation des conditions opératoires.

Chapitre V.

CARACTERISATION DES MATÉRIAUX & TESTS PRÉLIMINAIRES

I. Caractérisation des Matériaux

I.1 Composition structurale

Les résultats de la caractérisation structurale par *DRX* des phases cristallines et des particules métalliques, des supports et des catalyseurs sont représentés dans la partie suivante.

I.1.1 Cendres Volantes

Le spectre de diffraction des rayons X de support CV a été effectué dans le but de déterminer la nature des phases présentes dans notre échantillon.

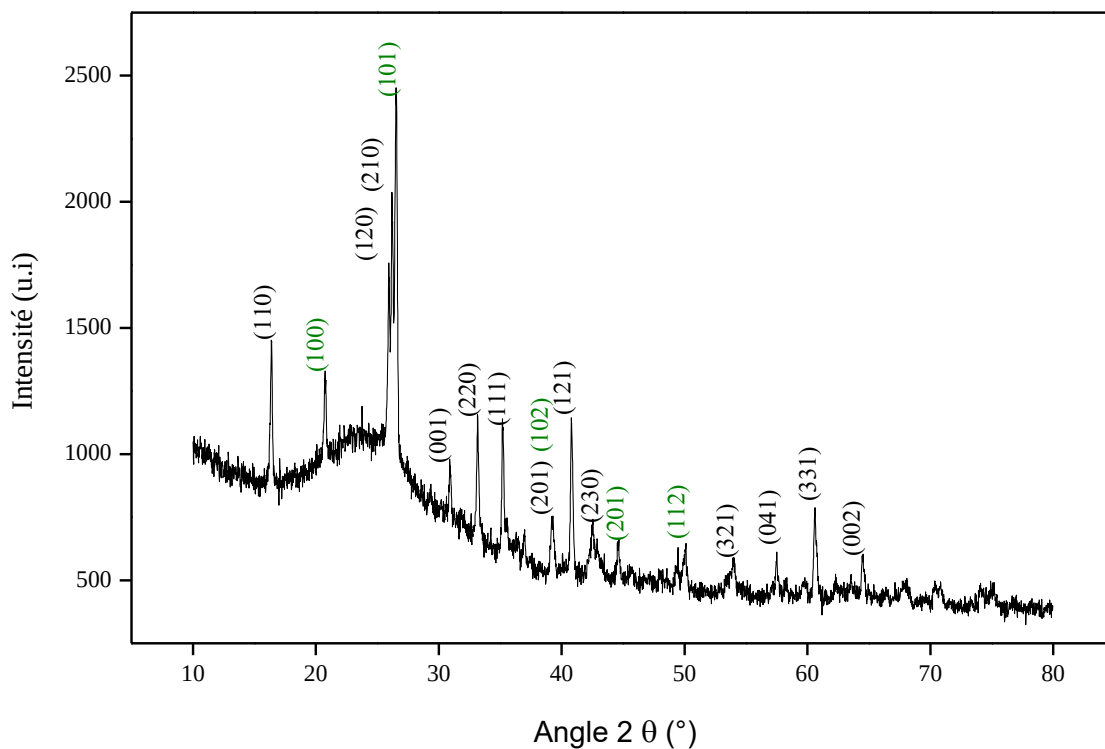


Figure V-1: Diffractogramme des rayons X de support CV.

L'identification de notre support CV présentée sur la Figure V-1, révèle l'existence de deux groupes de pics correspondants à deux phases principales, ainsi que la coexistence d'une phase amorphe. D'une part la phase minoritaire, dont les pics de diffraction (indiqués en vert) sont attribués au quartz (*dioxyde de silicium*: SiO_2) de structure trigonale avec une taille moyenne des cristallites de 34nm . En effet, la raie de diffraction la plus intense (101) diffracte à l'angle $2\theta = 26,57^\circ$, tant que les autres pics observés (100), (102), (201) et (112) sont moins intenses et diffractent respectivement aux angles $2\theta = 20,77^\circ$, $39,17^\circ$, $44,58^\circ$ et $50,07^\circ$.

D'autre part la phase majoritaire, qui se distingue par un groupe de pics de diffraction caractéristiques à la Mullite (*aluminosilicates* $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) de structure orthorhombique avec une taille moyenne de cristallites d'environ 41 nm . En outre, les deux pics de diffraction intenses (120) et (201) qui diffractent respectivement aux angles $25,92^\circ$ et $26,19^\circ$, et sont en superposition avec la raie de diffraction principale correspondante au quartz. Tandis que, d'autres pics assignés à la mullite avec différentes intensités sont observées (110) (001) (220) (111) (201) (121) (230) (321) (041) (331) et (002) qui diffractent respectivement aux angles $16,40^\circ$, $25,92^\circ$, $26,19^\circ$, $30,92^\circ$, $33,14^\circ$, $35,18^\circ$, $39,31^\circ$, $40,78^\circ$, $42,46^\circ$, $54,01^\circ$, $57,47^\circ$, $60,61^\circ$ et $64,46^\circ$.

Au terme de l'analyse, l'intensité importante des pics majeurs caractéristiques des deux phases présentes dans notre support signifie que la surface de ce dernier est adéquate pour le dépôt des oxydes métalliques.

I.1.2 Catalyseur de Cuivre

Le spectre de diffraction des rayons X de catalyseur 7.5 Cu-CV a été enregistré dans l'objectif d'examiner la bonne dispersion du cuivre imprégné.

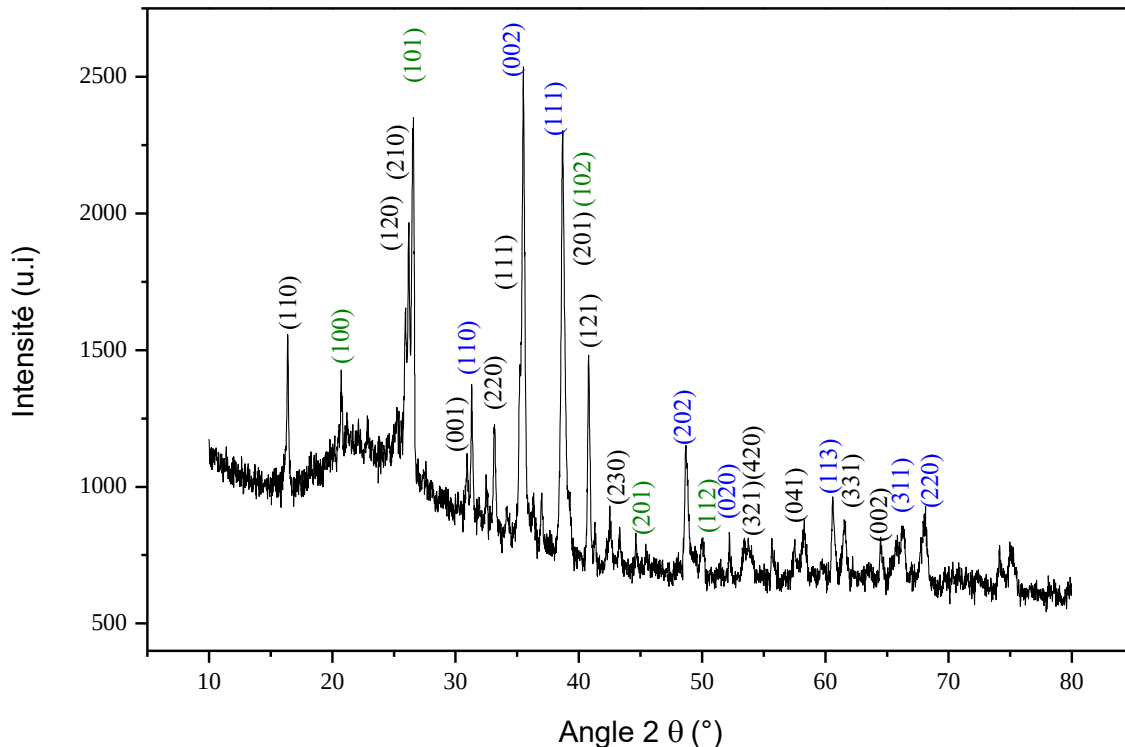


Figure V-2: Diffractogramme des rayons X de catalyseur 7.5 Cu-CV.

Le résultat de la caractérisation structurale démontré sur la *Figure V-2*, affirme la présence d'une troisième phase, qui se manifeste par l'apparition d'un groupe de pics typique (indiqués en bleu) de l'oxyde de cuivre CuO de structure cristalline monoclinique, dont la taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 29 nm . À savoir des pics intenses bien visibles aux angles de diffraction $2\theta = 35,5^\circ$ et $38,67^\circ$ correspondants aux plans réticulaires (002) et (111) . Également, des pics moins intenses aux angles de diffraction $32,47^\circ$, $48,69^\circ$, $53,40^\circ$, $61,58^\circ$, $67,75^\circ$ et $67,88^\circ$ correspondants respectivement au plan (110) (202) (020) (113) (311) et (220) . Ces pics de faible intensité suggèrent la présence de petites particules de CuO bien dispersées sur la surface du support CV. En outre, nous avons observé une diminution de l'intensité des pics relatifs aux quartz et mullite après l'imprégnation, ainsi qu'un petit décalage aux valeurs de l'angle (2θ) correspondantes. Cela signifie que les rayons X ont subi une absorption par l'espèce métallique.

I.1.3 Catalyseur de Fer

Le spectre de diffraction des rayons X de catalyseur 4Fe-CV a été exécuté dans le but de vérifier le dépôt et la dispersion de l'oxyde de fer sur la surface du support.

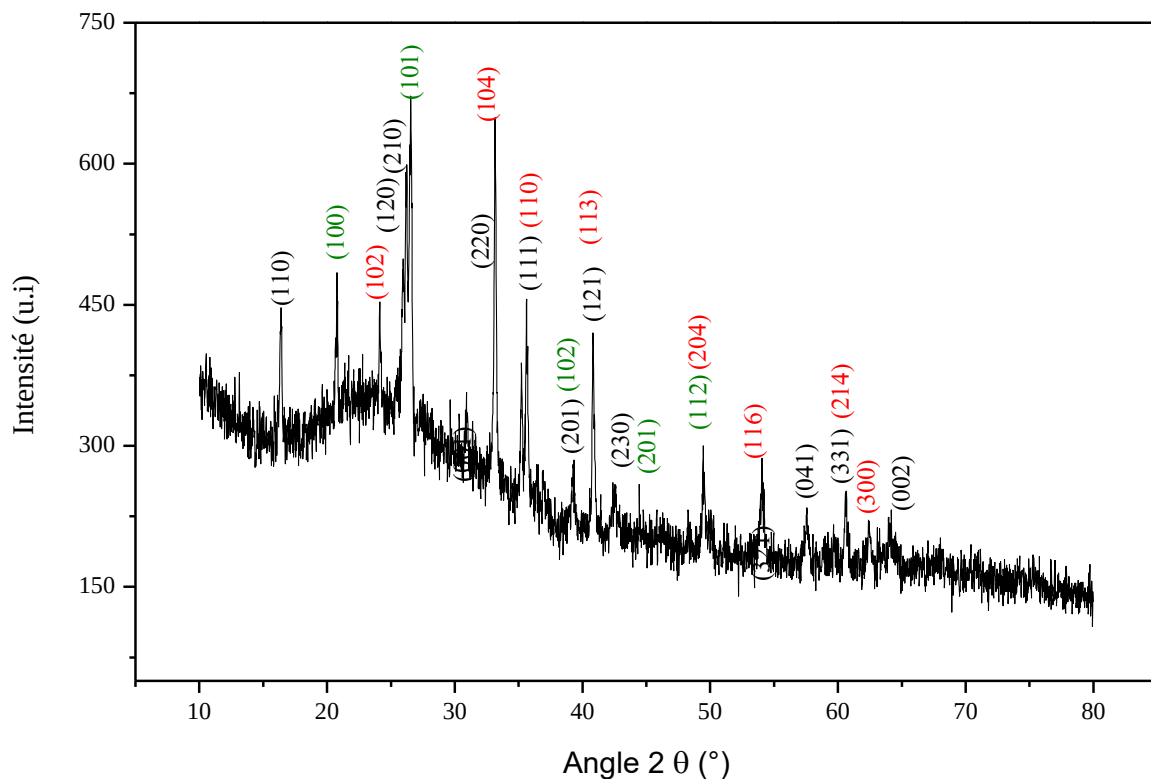


Figure V-3: Diffractogramme des rayons X de catalyseur 4 Fe-CV .

L'analyse radio-cristallographique du catalyseur $4Fe-CV$ illustré sur la *Figure V-3* présente des pics similaires liés au quartz et au mullite avec une intensité inférieure à celle des pics de support CV. En plus, le diffractogramme correspondant montre des pics supplémentaires (indiqués en rouge) relative à la phase cristalline de l'oxyde de fer $\alpha-Fe_2O_3$ de structure hexagonal, dont deux pics majeurs correspondants aux plans (104) et (110) qui diffractent respectivement aux angles $2\theta = 33,14^\circ$ et $35,61^\circ$, avec plusieurs pics mineurs (102) (113) (204) (116) (214) et (300) qui diffractent respectivement aux angles $2\theta = 24,13^\circ$, $40,81^\circ$, $49,45^\circ$, $54,06^\circ$, $62,42^\circ$ et $63,98^\circ$.

En outre, l'intensité réduite observée de catalyseur étudié confirme l'incorporation de particules d'oxyde de fer sur la surface de support poreux. De même, celle-ci est attribuée à l'absorption des rayons X par la couche d'oxyde ferrique. Par ailleurs, l'élargissement des raies de diffraction constaté est suggéré à l'origine du faible diamètre de cristallite métallique. Cela a été validé par le calcul de la taille moyenne de cristallites de la phase correspondante par la valeur de 18 nm .

***NB:** Le spectre de diffraction des rayons X de catalyseur bimétallique $5Cu.3Fe-CV$ est représenté dans les annexes.*

I.2 Composition morphologique

La procédure adaptée pour étudier la morphologie de la surface consiste à l'observation microscopique de nos matériaux par intermédiaire d'un *MEB*. Par conséquent, examiner la distribution en taille des espèces métalliques sur les catalyseurs supportés, et approuver les résultats présentés auparavant par la technique de *DRX*.

I.2.1 Cendres volantes

Des images représentatives enregistrées par le *MEB* des cendres volantes sont illustrées sur la *Figure V-4*, afin d'évaluer la taille, la forme, la porosité et la dispersion des composants sur la surface de l'échantillon.

La morphologie d'une particule de cendre volante est contrôlée par la température de combustion et la vitesse de refroidissement. De manière que la micrographie *MEB* sur la *Figure V-4 (d)* a clairement indiquée une agglomération de particules sphériques typiques des aluminosilicates $Al_2O_3.SiO_2$, uniformément dispersées à la surface, dont la majorité possèdent

des tailles variable allant de 2 à 100 μm (Figure V-4 (a), (b) et (d)). Cette variété de taille est due essentiellement à la quantilé relative d'aluminium et du silice.

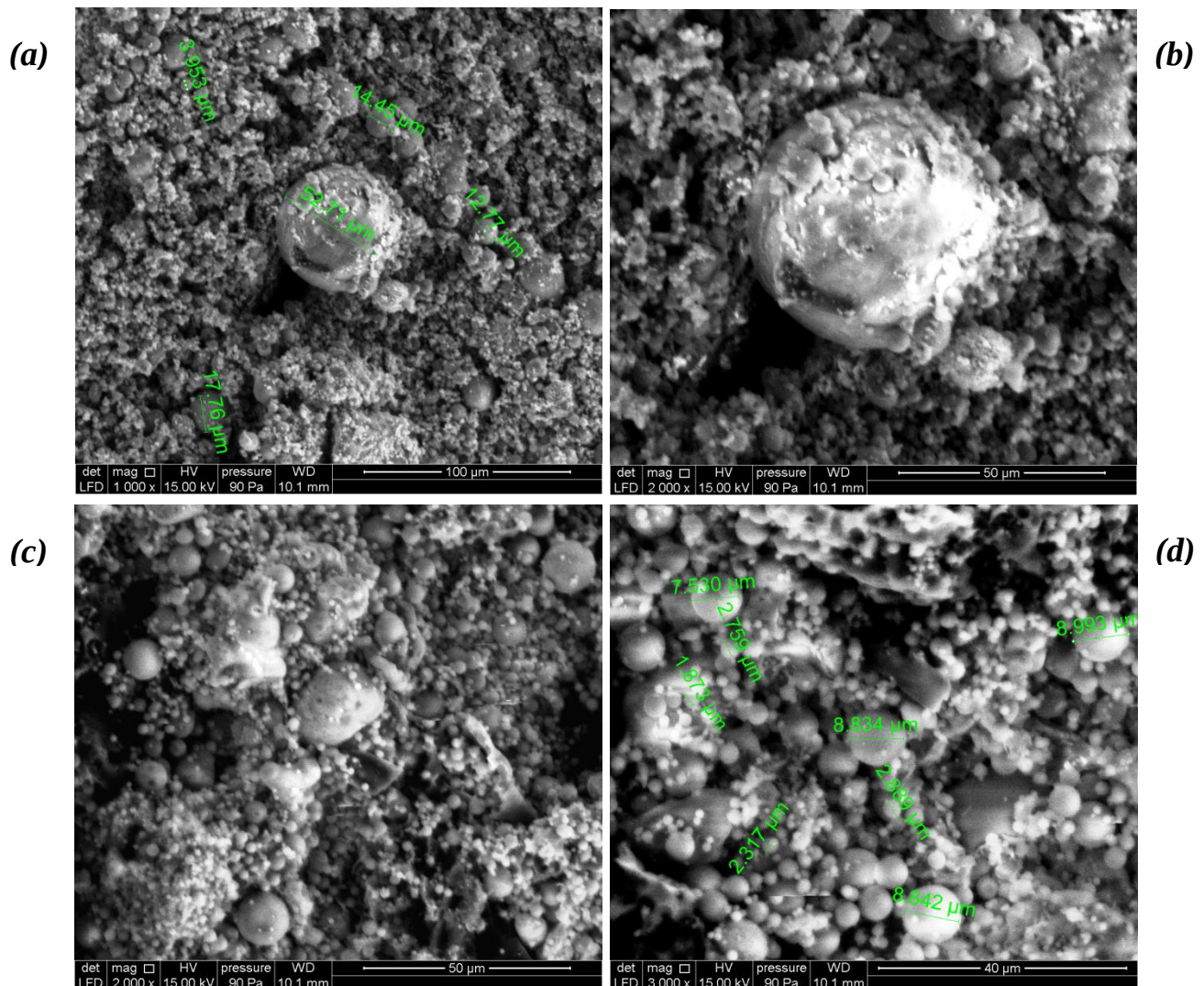


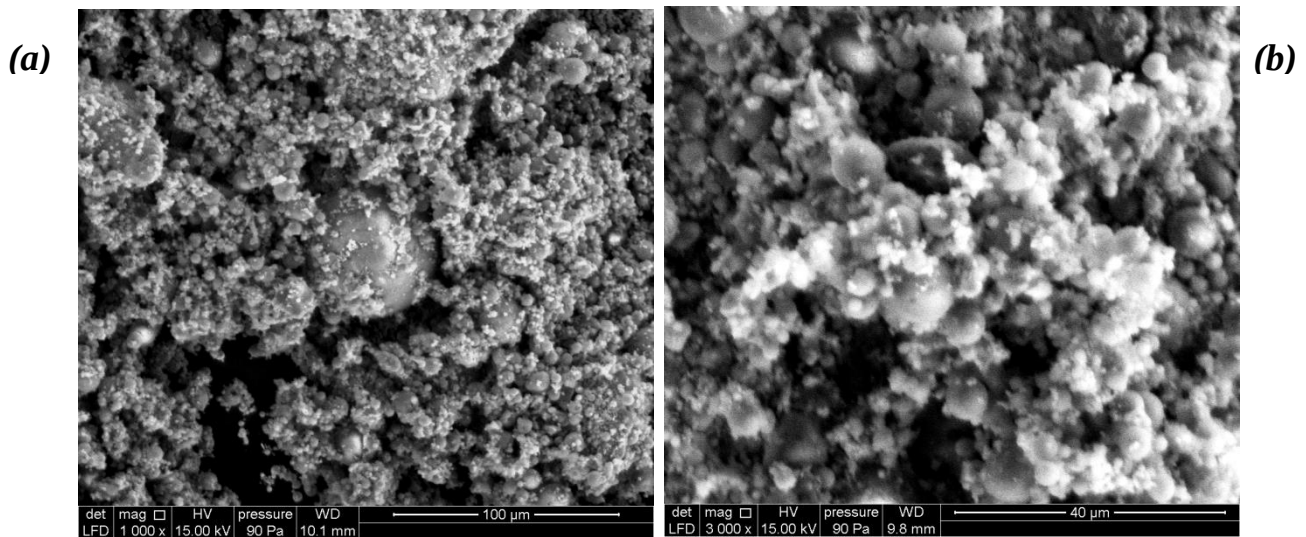
Figure V0-4 : Images micrographiques par MEB des cendres volantes

Grossissement : (a) 1000x ; (b) et (c) 2000x ; (d) 3000x.

De plus, les minéraux et les agrégats minéraux, tels que le quartz SiO_2 qui apparaissent à la surface (Figure V-4 (c)), donnent souvent une apparence fusionnée. De même, l'absence des particules de carbone et celles de forme irrégulière valide l'efficacité du processus de lavage adopté.

1.2.2 Catalyseur de cuivre

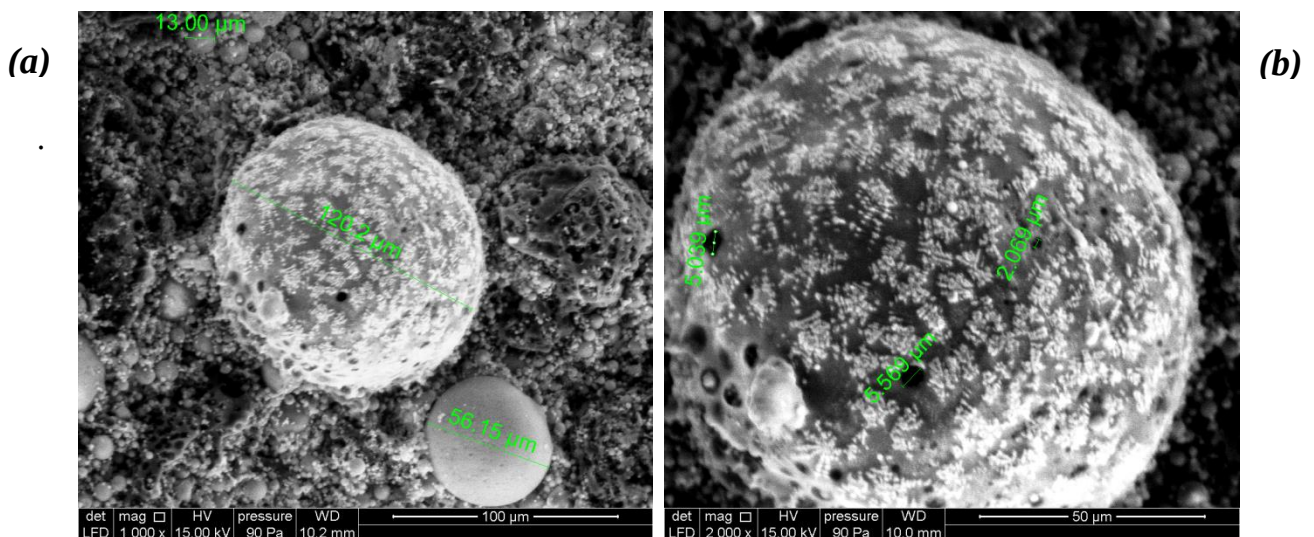
Les observations microscopiques par le MEB du catalyseur 7.5 Cu-CV sont représentées sur la Figure V-5, en raison de vérifier la déposition de l'oxyde de cuivre CuO , et de distinguer sa forme parmi les autres composants de notre échantillon.



En outre, la taille des espèces métalliques est inférieure à celle des sphères, ce qui soutient extrêmement le résultat antérieur obtenu par l'analyse radio-cristallographique du catalyseur en question.

1.2.3 Catalyseur de Fer

De même, l'investigation microscopique par le MEB du catalyseur 4Fe-CV est représentée sur la Figure V-6, afin de d'étudier la distribution superficielle de l'oxyde ferrique sur le catalyseur analysé.



L'observation de catalyseur 4 Fe-CV montre l'existence de deux types de sphères avec une variété en texture et en dimension. Notamment, un premier type de sphère pleine attributif aux

aluminosilicates $AL_2O_3.SiO_2$, dont la texture est bien lisse et sombre, quant à la taille est de l'ordre de $56 \mu m$ (Figure VI-5 [a]). Ainsi qu'un deuxième type de sphère creuse, qui indique l'apparition d'un assemblage de zones brillantes en intégration avec la surface de sphère, c'est la phase riche en oxyde de fer Fe_2O_3 . En outre, comme illustrée sur la Figure VI-5 (a), la sphère possède des pores de diamètre allant jusqu'à $6 \mu m$, ce qui explique l'obtention d'une telle déposition bien faite et bien répartie des espèces métalliques sur la surface.

II. Tests préliminaires

II.1 Détermination de longueur d'onde maximale

Avant de commencer les tests préliminaires, nous avons exécuté sur les trois colorants une analyse par spectrophotométrie UV-visible dans le domaine 200 à 700 nm, à savoir définir la longueur d'onde maximale caractéristique de chaque colorant. Les concentrations des solutions analysées ont été $75 mg.l^{-1}$ de RD28, $100 mg.l^{-1}$ de NM11 et $30 mg.l^{-1}$ de VB3. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure V-7.

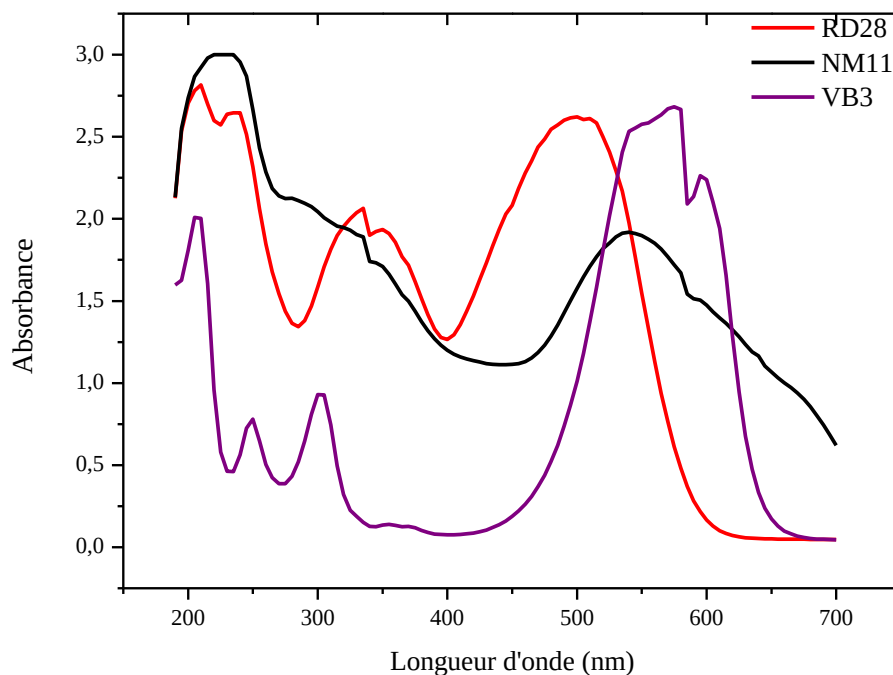


Figure V-7 : Evolution des Spectres UV-visible des trois colorants RD28, NM11 et VB3.

En premier lieu, le spectre d'absorption UV-visible de RD28 révèle une bande principale située dans le domaine visible localisée à 500 nm, avec deux autres bandes localisées à 350 et 335 nm. En plus, dans le champ ultraviolet se situent deux bandes localisées à 235 et 210 nm.

En second lieu, le spectre d'absorption *UV-visible* de *NM11* montre seulement deux bandes, la première située dans le domaine visible localisée à 540 nm et la deuxième se localise à 225 nm dans la région de l'ultraviolet.

En dernier lieu, le spectre d'absorption *UV-visible* de *VB 3* démontre l'existence d'une bande large située dans le domaine visible avec deux maximums localisés à 605 et 595 nm . Également, le spectre présente trois bandes moins intenses localisées à 300 , 250 et 210 nm .

Ainsi, les analyses ont été réalisées, sans aucune interférence, aux longueurs d'onde maximale 500 , 540 et 595 nm caractéristiques de *RD28*, de *NM11* et du *VB3*, respectivement.

II.2 Établissement des courbes d'étalonnage

À température ambiante (25 °C), nous avons mesuré la valeur d'absorbance correspondante à la longueur d'onde maximale caractéristique de chaque solution, à différentes concentrations comprises entre $0,5$ et 20 mg.l^{-1} . À cet égard, les courbes d'étalonnage relatives aux trois colorants étudiés ont systématiquement été établies. Les tracés de ces trois courbes correspondants aux colorants *RD28*, *NM11* et *VB3* ont été regroupés dans la *Figure V-8*.

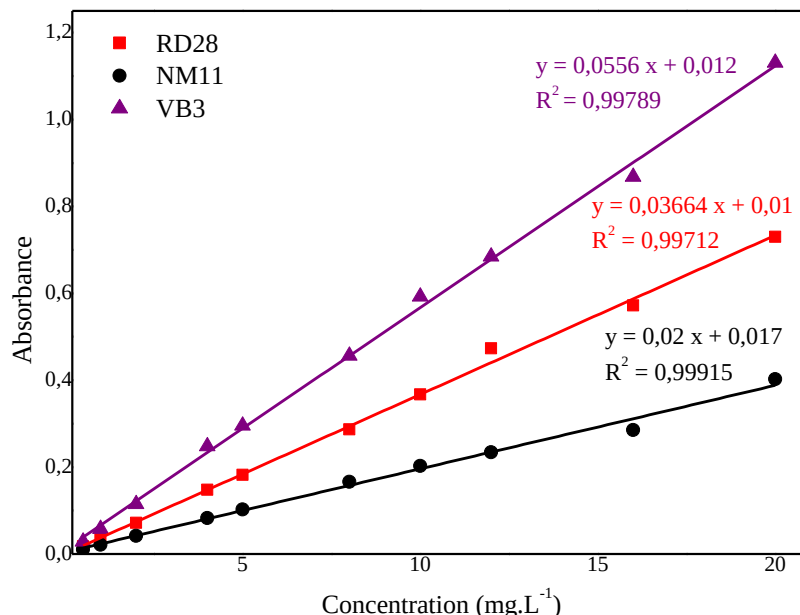


Figure V-8 : Courbes d'étalonnage des trois colorants *RD28*, *NM11* et *VB3*.

L'évolution de la densité optique montre une bonne linéarité avec un coefficient de détermination, $R^2 > 0,995$. Le domaine d'analyse a été validé jusqu'à une concentration de 20 mg.l^{-1} pour chaque colorant. Au-dessus de cette valeur, une dilution a été effectuée afin de

rester dans le domaine d'applicabilité de la loi de *Beer-Lambert*. Ensuite, la concentration de chaque solution est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage correspondante.

II.3 Tests sur les supports CV, DO

II.3.1 Tests d'adsorption sur les trois colorants étudiés

L'influence du temps de contact sur l'adsorption des trois colorants par les supports CV et DO a été étudiée. La concentration initiale des solutions a été fixée à 100 mg.L^{-1} . Cette étude consiste à la mise en suspension d'une dose de 1 g.l^{-1} de CV ou DO, dans un volume de 100 ml de chacune des solutions préparées (sans modifier le *pH* initial). Le mélange ainsi obtenu a été ensuite agité vigoureusement à température ambiante et pression atmosphérique, puis la concentration résiduelle a été déterminée.

II.3.1.1 Capacité d'adsorption des cendres volantes

La vérification de la capacité d'adsorption du support CV a été effectuée suite à l'étude de la variation du taux d'abattement, ainsi que de la quantité adsorbée à l'équilibre. Les résultats sont illustrés sur la Figure V-9.

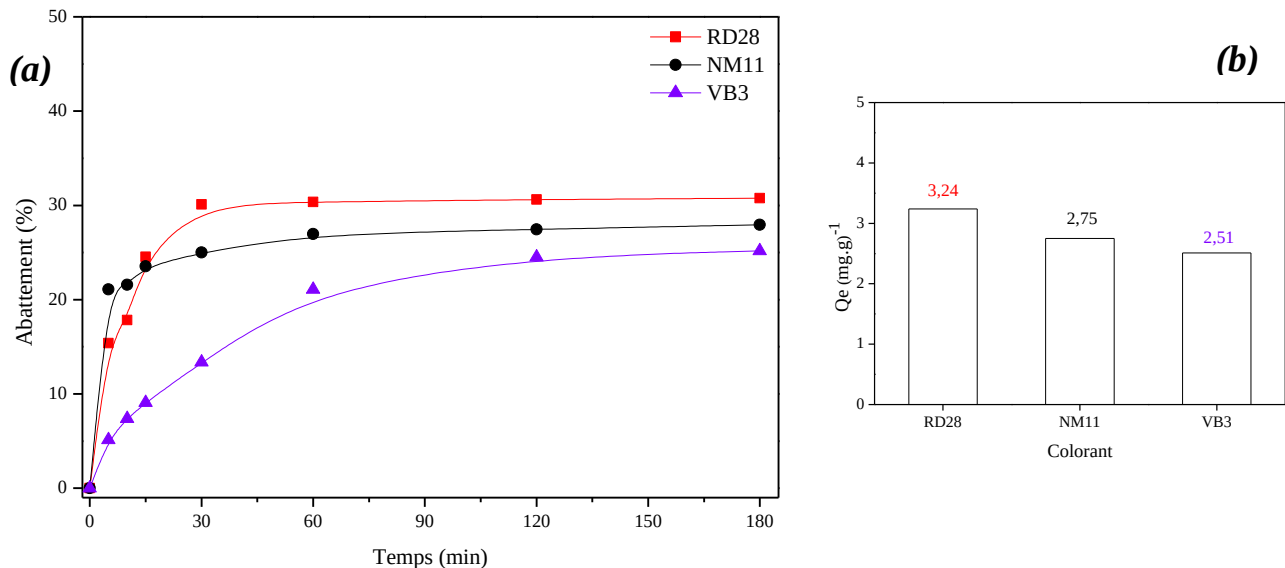


Figure 0V-9 : (a) Effet temps de contact sur le taux d'abattement des colorants par le support CV.
(b) Quantités adsorbées à l'équilibre.

On constate sur la figure V- 9 (a) une augmentation du taux d'abattement des colorants RD28 et NM11 très rapide, qui atteint le point d'équilibre au bout de 30 min et 60 min respectivement. Par contre, l'augmentation a été moins rapide dans le cas du colorant VB3 et se stabilise au-delà de 120 min.

En effet, les taux d'abattement atteignent après 180 min pour le RD28, le NM11 et le VB3 sont respectivement de l'ordre de 30 %, 28 % et 25 %. Néanmoins, les quantités adsorbées en colorants à l'équilibre sont au voisinage de $3,24 \text{ mg.g}^{-1}$, $2,75 \text{ mg.g}^{-1}$ et $2,51 \text{ mg.g}^{-1}$ (Figure V-9 [b]). On peut déduire que la capacité d'adsorption de notre support CV est insuffisante pour qu'il soit utilisé comme adsorbant.

II.3.1.2 Capacité d'adsorption de la dolomite

Afin d'examiner la capacité d'adsorption des colorants étudiés par le support DO, la quantité adsorbée à l'équilibre a été calculée et une courbe représentative de la variation du pourcentage d'abattement a été établie. Les résultats sont représentés sur la Figure V-10.

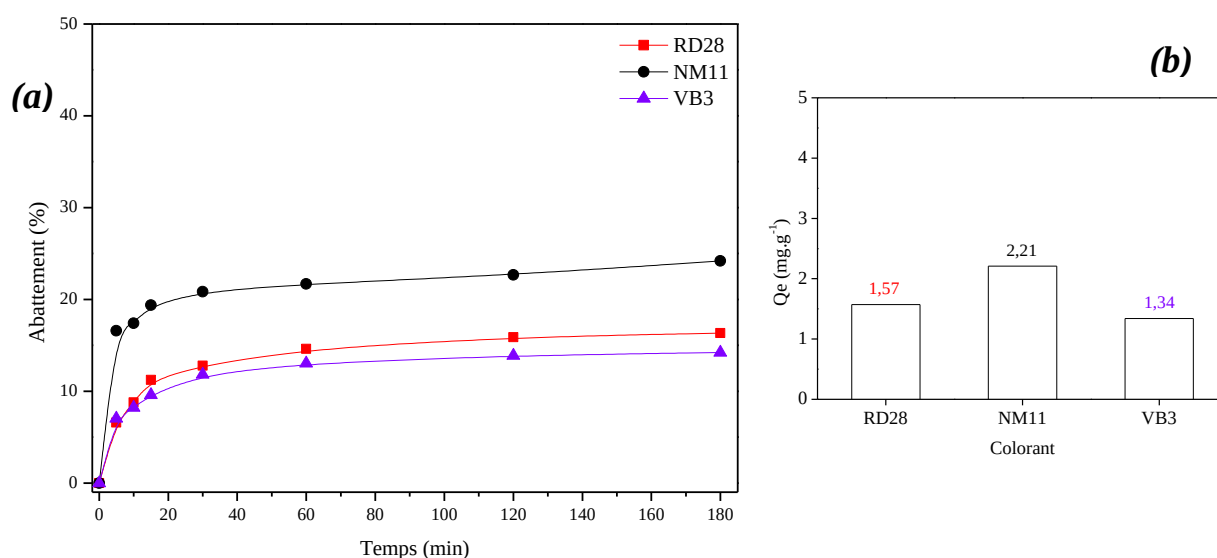


Figure V-10 : (a) Effet temps de contact sur le taux d'abattement des colorants par le support DO.
(b) Quantités adsorbées à l'équilibre.

On observe sur la Figure V-10 (a) une élévation rapide dans le pourcentage d'abattement des trois colorants, qui atteint l'équilibre après 60 min. D'ailleurs, les pourcentages d'abattement atteignent après 180 min pour le RD28, le NM11 et le VB3 sont respectivement de l'ordre de 16 %, 24 % et 14 %. De même, les quantités adsorbées en colorants à l'équilibre sont au voisinage de $1,57 \text{ mg.g}^{-1}$, $2,21 \text{ mg.g}^{-1}$ et $1,34 \text{ mg.g}^{-1}$ (Figure V-10 (b)). Encore, on déduit que la capacité d'adsorption de notre support DO est assez faible.

II.3.2 Activité catalytique des supports

L'étude de l'activité catalytique des deux supports CV et DO en terme de l'élimination des colorants RD28, NM11 et VB3 a été réalisée afin d'examiner la performance catalytique relative à la présence des impuretés dans le support en poudre. Pour faire ceci, nous avons

réalisé une expérience identique au test d'adsorption, mais une fois l'équilibre est atteint on y ajoute 0,2 M de l'oxydant H_2O_2 aux solutions étudiées, cet instant a été retenu comme étant le temps zéro de la réaction catalytique.

Ensuite, les concentrations résiduelles ont été enregistrées après 120 min et les pourcentages d'abattement ont été calculés. En outre, une analyse des ions métalliques en solution a été exécutée par intermédiaire de la spectroscopie ICP-MS. L'ensemble des résultats ainsi obtenus sont regroupés dans la *Tableau V-1*.

Système	Colorant	RD28	NM11	VB3
CV/H_2O_2	Abattement (%)	18,9	27,5	21,2
	Cu en solution (ppm)	1,821	1,843	0,19
	Fe en solution (ppm)	0,04	-	0,01
DO/ H_2O_2	Abattement (%)	18,2	21,6	13,1
	Cu en solution (ppm)	2,519	1,527	0,11
	Fe en solution (ppm)	0,06	-	0,03

Tableau V-1 : Résultats de l'activité catalytique des supports CV et DO en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 / Taux d'abattement & Ions Cu et Fe en solution.

Le taux d'abattement des deux systèmes étudiés a été relativement faible. En effet, le système CV/ H_2O_2 nous a permis d'avoir des pourcentages de 18,9 %, 27,5 % et 21,2 % qui correspondent respectivement à l'oxydation des colorants RD28, NM11 et VB3. Cependant, en ce qui concerne le système DO/ H_2O_2 , l'efficacité a été légèrement inférieure, et les rendements d'élimination obtenus ont été 18,2 %, 21,6 % et 13,1 %. Ceci est principalement dû aux réactions catalytiques limitées à cause des quantités non substantielles des ions métalliques en solution.

II.4 Activité catalytique des précurseurs

Le pouvoir catalytique des deux métaux Cu et Fe à leurs formes ioniques a été évalué en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Pour faire cela, des tests de catalyse homogène ont été mis en œuvre. À savoir introduire une masse de 0,025 g de sel précurseur ($CuSO_4.5H_2O$ ou $FeCl_3.6H_2O$) dans un volume de 100 ml de la solution coloré à une concentration de 100 mg.l⁻¹. Après, l'ensemble a été mis sous agitation à température ambiante et pression atmosphérique.

Ensuite, la concentration résiduelle dans chaque solution a été déterminée et par conséquent le taux d'élimination de chaque colorant a été ultérieurement calculé après 180 min de la réaction. Après tous, une analyse des ions métalliques en solution a été réalisée pour évaluer en particulier la concentration de *Cu* et *Fe* en milieu aqueux. Tous les résultats obtenus sont rassemblés dans le *Tableau V-2*.

<i>Système</i>	<i>Colorant</i>	<i>RD28</i>	<i>NM11</i>	<i>VB3</i>
<i>Cu/H₂O₂</i>	<i>Abattement (%)</i>	81,03	69,30	53.18
	<i>Cu en solution (ppm)</i>	74,37	68,64	68.15
<i>Fe/ H₂O₂</i>	<i>Abattement (%)</i>	57,29	49,87	67,86
	<i>Fe en solution (ppm)</i>	52,65	56.48	57.45

Tableau V-2 : Taux d'abattement & Ions Cu et Fe en solution après 3h de réaction.

D'après le tableau au-dessus, on constate que l'efficacité de la catalyse homogène a été remarquablement importante. En fait, les taux d'abattement ont été respectivement de l'ordre de 81 %, 69 % et 53 % pour la décoloration des solutions *RD28*, *NM11* et *VB3* par le système *Cu/H₂O₂*. Tandis que par le système *Fe/H₂O₂*, les valeurs obtenues ont été moins élevées pour la décoloration des solutions *RD28* et *NM1* (57 % et 49 % respectivement), quant à la décoloration de *VB3* le taux d'abattement a été 67,86 %. Néanmoins, les concentrations des ions métalliques *Cu* et *Fe* en solution ont été très élevées et alors, c'est l'inconvénient majeur de ce type de système.

III. Tests catalytiques préliminaires sur les catalyseurs

L'objectif de ces essais est d'examiner la performance des catalyseurs synthétisés, et par conséquent pouvoir choisir ceux qui possèdent la meilleure activité vis-à-vis chacun des colorants étudiés. Parmi les 36 catalyseurs préparés, nous avons sélectionné un catalyseur de chacune des 9 séries établies. Toutes les expériences ont été menées selon la procédure décrite dans le *Chapitre III* et les résultats obtenus sont récapitulés sur le *Tableau V-3*.

Pour faire suite aux essais appliqués sur les catalyseurs préparés pour l'oxydation catalytique en présence de *H₂O₂*, nous avons pu avoir une vision globale bien claire sur les catalyseurs qui ont une capacité catalytique assez élevée.

Métal		Catalyseur		Taux d'abattement (%)		
				RD28	NM11	VB3
Cu	Monométallique	5Cu-CV	82,31	68,27	44,68	
		5Cu-DO	78,86	60,34	28,51	
		5Cu-CV/DO	81,01	64,11	31,71	
Fe		3Fe-CV	74,84	51,41	86,83	
		3Fe-DO	62,23	59,50	83,22	
		3Fe-CV/DO	64,18	75,55	83,76	
Cu - Fe	Bimétallique	5Cu.3Fe-CV	80,41	84,90	61,83	
		5Cu.3Fe-DO	72,31	77,73	60,64	
		5Cu.3Fe-CV/DO	72,96	75,64	56,26	

Tableau V-3 : Etude de l'activité catalytique par H_2O_2 : Résultats obtenus pour la décoloration de RD28, NM11 et VB3 ; Temps de réaction 180 min.

Tous d'abord, les catalyseurs supportés sur DO possèdent généralement une efficacité inférieure par rapport aux autres. Ensuite, les catalyseurs monométalliques à base de cuivre supportés sur les CVs ont été particulièrement performants pour la décoloration de RD28 avec un taux d'abattement d'environ 82,31 %. Tandis que pour la décoloration de NM11 et VB3, la performance a été réduite et les taux d'abattement n'ont pas dépassé 68,27 %.

Quant aux catalyseurs monométalliques à base de fer, l'oxydation catalytique a été bien efficace pour la décoloration de RD28, NM11 et VB3. Pourtant, le CV et le CV/DO comme supports ont été les plus appropriés avec des taux d'abattement qui atteignent une valeur maximale de 86,83 %. En revanche, le catalyseur bimétallique supporté sur CV a montré de sa part une efficacité marquante en termes de la décoloration de RD28 et de NM11, dont les pourcentages d'abattement ont été respectivement 80,41 % et 84,90 %.

Néanmoins, ces résultats ne seront représentatifs et bien directifs qu'après une analyse des ions métalliques dans les solutions traitées. C'est pour cette raison, il a été nécessaire d'analyser la quantité des ions de cuivre et fer libérés pour toutes les expériences dont le taux d'abattement était élevé. L'ensemble des résultats sont présentés dans le Tableau V-4.

Catalyseur	Ions métallique	Quantité d'Ions métallique en solution (ppm)		
		RD28	NM11	VB3
5Cu-CV	Cu	2,083	NA	NA
5 Cu-CV/DO	Cu	3,145		
3 Fe-CV	Fe	1,33	NA	1,387
3 Fe-CV/DO	Fe	NA	4,259	3,609
5Cu.3Fe-CV	Cu	2,125	1,753	NA
	Fe	2,86	3,168	
5Cu.3Fe-CV/DO	Cu	4,117	4,422	
	Fe	5,648	5,087	

Tableau V-4 : Etude comparative des ions métalliques libérés en solution pour différents catalyseurs, après la réaction d'oxydation catalytique.

*NA : Non analysée, après avoir choisi les solutions traitées correspondantes aux meilleurs abattements de décoloration (voir le tableau V-3).

De manière générale, le Tableau V-4 indique que les résultats ont été encourageants pour les catalyseurs monométalliques, en particulier le 5Cu-CV dont la quantité libérée de Cu a été approximativement 2 ppm pour le RD28. De même, les ions de fer dans le 3 Fe-CV ont été bien stables et la quantité libérée n'a pas dépassée 1,4 ppm. En plus, en ce qui concerne les solutions traitées par le catalyseur bimétallique 5Cu.3Fe-CV, les quantités des ions métalliques ont été acceptables, avec au maximum 2,125 ppm de Cu et 3,168 ppm de Fe.

Par contre, les catalyseurs supportés sur le mélange CV/DO n'ont pas été assez bons en termes de stabilité des ions métalliques en solution. D'ailleurs, les quantités des ions métalliques Fe et Cu libérées ont été relativement excessives.

Au terme de l'analyse et suivant les résultats de ces tests préliminaires qui ont montré une excellente activité et une sélectivité spécifique de certains catalyseurs envers les colorants étudiés. Nous avons choisi d'accomplir ce travail, en examinant deux séries de catalyseurs monométalliques et une série de catalyseurs bimétalliques. À savoir appliquer la série Cu-CV pour la dégradation de RD28 en solution, la série Fe-CV pour la dégradation de VB3 en solution et finalement la série Cu.Fe-CV pour la dégradation de NM11 en solution.

Chapitre VI.

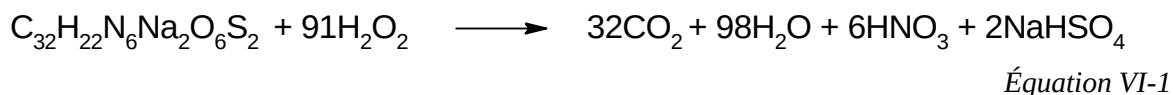
***ÉTUDE SUR L'ÉLIMINATION DES COLORANTS TEXTILES PAR LE
PROCEDE CWPO***

I. Oxydation catalytique du colorant Rouge direct 28 par le système Cu-CV/H₂O₂

I.1 Introduction

Dans cette partie, nous avons étudié l'oxydation catalytique par H₂O₂ du colorant azoïque *Rouge Direct 28*. Ce procédé comme il a été décrit dans le *chapitre II*, et grâce à son caractère oxydant il permet de dégrader les polluants organiques de façon pratique et efficace.

Avant tout, nous avons essayé d'étudier la cinétique de dégradation hétérogène de RD28 par le système Cu-CV. En outre, l'influence de divers paramètres expérimentaux a été étudiée afin d'évaluer l'activité des catalyseurs dans la décomposition de H₂O₂, et par conséquent optimiser les conditions opératoires permettant d'atteindre un rendement maximal. Les facteurs influençant la réaction catalytique ont été, la dose de catalyseur, la teneur en cuivre, la concentration initiale de colorant RD28, la quantité de l'oxydant H₂O₂, le pH initial de la solution et la température au cours de la réaction. Les résultats obtenus seront ensuite discutés dans les paragraphes ci-dessous. À savoir que la quantité stœchiométrique de l'oxydant H₂O₂, théoriquement requise pour la conversion complète de RD28 en CO₂, H₂O et acides minéraux, a été établie selon l'équation suivante :



NB : Admettant la présence des réactions parasites au sein du mélange réactionnel, un facteur de [2 * Quantité stœchiométrique de H₂O₂] a été pris en considération lors de tous les expériences de cette étude.

I.2 Effet de la dose de catalyseur

Les expériences ont été menées afin de déterminer la dose optimale de catalyseur permettant d'avoir un maximum d'activité catalytique. Un volume de 100 ml de la solution du colorant RD28 à la concentration de 100 g.l⁻¹ et au pH initial a été soumis sous agitation constante de 500 tr.min⁻¹ et à température ambiante. Puis, différentes doses (0,5 à 2 g.l⁻¹) de catalyseur 2,5 Cu-CV ont été ajoutées ; ce catalyseur représente la teneur minimale en cuivre.

Également, une quantité de concentration 0,19 mol.l⁻¹ en oxydant a été rajoutée minutieusement à un débit régulier pendant la réaction, ce moment a été enregistré comme étant le temps zéro de la réaction catalytique. En dernier lieu, dix prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers (5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 et 180 min).

La variation de l'absorbance de la solution colorée en fonction de temps a été suivie et les concentrations relatives ont été calculées. Les résultats sont présentés sur la *Figure VI-1*.

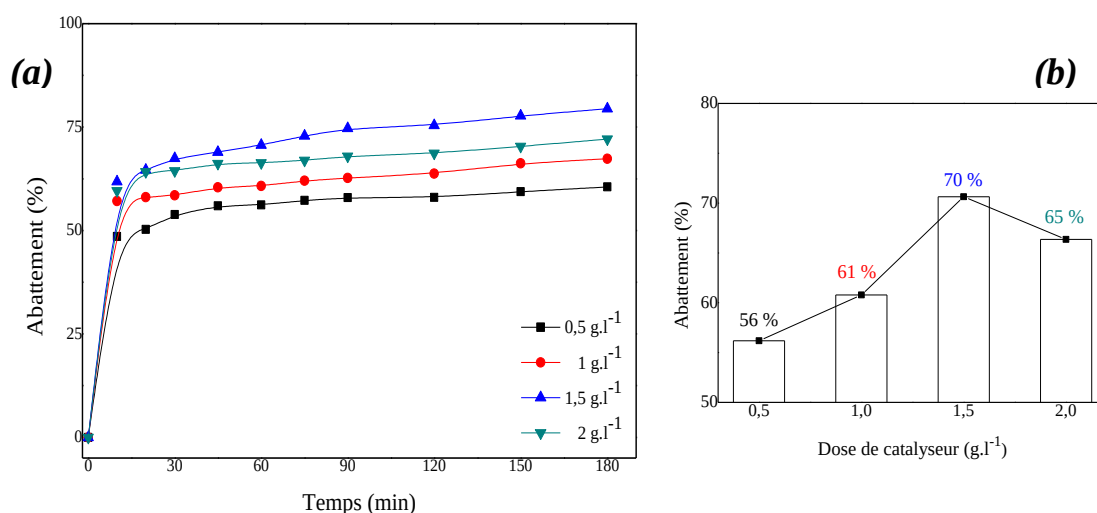


Figure VI-1 : Effet de la dose de catalyseur sur le taux d'abattement de RD28, en fonction de (a) Temps, (b) Dose de catalyseur / 60 min. Conditions opératoires: Teneur en cuivre: 2,5%, [RD28]₀ = 100 mg.L⁻¹, [H₂O₂] = 0,19 mol.l⁻¹, pH initial, T° ambiante.

Sur la *Figure VI (a)*, on observe une première phase où la vitesse de dégradation a été très rapide durant les quinze premières minutes de réaction. Puis une deuxième phase au-delà de la quinzième minute, au cours du quelle la vitesse est devenue assez lente. Ceci est dû principalement à l'oxydation rapide de la matière organique. L'analyse des quatre courbes montre un écart distingué des taux d'abattement correspondants.

D'ailleurs, sur la *Figure VI (b)* on constate qu'après 60 min de la réaction, le taux de dégradation a été environ 56% pour la dose 0,5 g.l⁻¹ du catalyseur 2,5 Cu-CV, et a passé à 70% pour la dose 1,5 g.l⁻¹ de même catalyseur. Cependant, une dose supérieure de 2 g.l⁻¹ a présenté une valeur inférieure du taux d'abattement de l'ordre de 65%. Ce fait a été observé dans d'autres travaux de recherche [56] pour un procédé d'oxydation hétérogène par un catalyseur à base de cuivre, et a été expliqué par une réduction de la contribution de l'oxydant H₂O₂ en raison de la quantité excessive de catalyseur.

L'influence de la dose de catalyseur peut être justifiée par la dispersion appropriée du catalyseur dans le milieu réactionnel pour les plus petites quantités. Par conséquent, pour chaque site actif était disponible, l'adsorption des molécules RD28 sur la surface du catalyseur a été maximale, de sorte que l'activité a été améliorée. Du fait que la dose 1,5 g.l⁻¹ a été prise comme valeur optimale pour les expériences qui suit.

1.3 Effet de la teneur en cuivre

Comme indiqué dans la partie précédente, les espèces de cuivre sont capables de constituer des centres actifs pour la décomposition de H₂O₂ et alors pour la dégradation du colorant. Dans cette partie, afin d'optimiser la teneur en métal à mettre en œuvre pour l'oxydation de RD28, nous avons étudié l'influence de la variation en teneur de cuivre sur l'activité catalytique. Les expériences ont été réalisées suivant le même mode opératoire cité dans l'étude précédente, en considère une dose de catalyseur de 1,5 g.L⁻¹, et des teneurs en cuivre qui varient entre 2,5 et 10 % en poids.

Pour mieux illustrer les résultats obtenus, nous avons tracé deux courbes de variation du taux d'abattement, la première en fonction de temps et la deuxième après 60 min de traitement en fonction de la teneur en cuivre. Les deux graphes sont ainsi présentés sur la Figure VI-2.

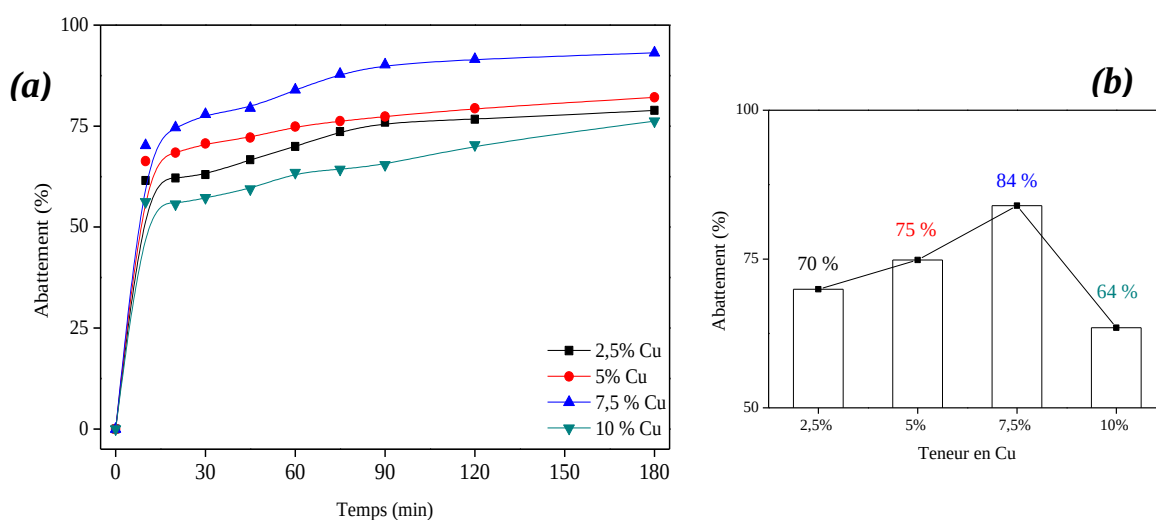


Figure VI-2 : Effet de la teneur en cuivre sur le taux d'abattement de RD28, en fonction de (a) Temps, (b) Teneur en Cu / 60 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 1,5 g.L⁻¹, [RD28]₀ = 100 mg.L⁻¹, [H₂O₂] = 0,19 mol.L⁻¹, pH initial, T° ambiante.

En général, comme démontré sur la Figure VI-2 (a), la dégradation du RD28 s'est produite à une vitesse supérieure durant les quinze premières minutes puis elle s'est ralentie, ensuite au-delà de 120 min l'allure est devenue plus ou moins stable. La Figure VI-2 (b) montre qu'avec l'augmentation de la teneur en Cu jusqu'à 7,5 % en poids le taux d'abattement atteint 84 %, après seulement 60 min de la réaction. Néanmoins, l'abattement s'est réduit à 64 % lorsqu'on a élevé la teneur en cuivre à 10 %.

Ce résultat est en bon accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature [55], cela peut être expliqué par une large agglomération d'excès de cuivre, qui entraîne un blocage des pores et alors faire diminuer l'activité catalytique.

Ce résultat confirme en outre que le catalyseur 7,5Cu-CV contient suffisamment de sites actifs pour la génération rapide des radicaux hydroxyles hautement réactifs, et que la réaction hétérogène contribue principalement à l'oxydation catalytique du polluant organique mis en jeu. Par conséquent la teneur en cuivre de 7,5 % en poids a été retenue comme valeur optimale pour la suite des expériences.

I.4 Effet de la concentration initiale de RD28

Les expériences précédentes nous ont permis de définir la dose optimale et la teneur exacte en cuivre du catalyseur à mettre en application. L'objectif de cette expérience consiste à l'optimisation de la concentration du colorant étudié. C'est pourquoi l'influence de la concentration initiale de RD28 sur la dégradation de ce dernier a été évaluée.

Sous les mêmes conditions opératoires adoptées précédemment et en tenant compte des valeurs prédéfinies, nous avons suivi le taux d'abattement du RD28 pour quatre concentrations différentes : 100, 125, 150 et 175 mg.l⁻¹. Les résultats de ce suivi sont bien illustrés sur la Figure VI-3.

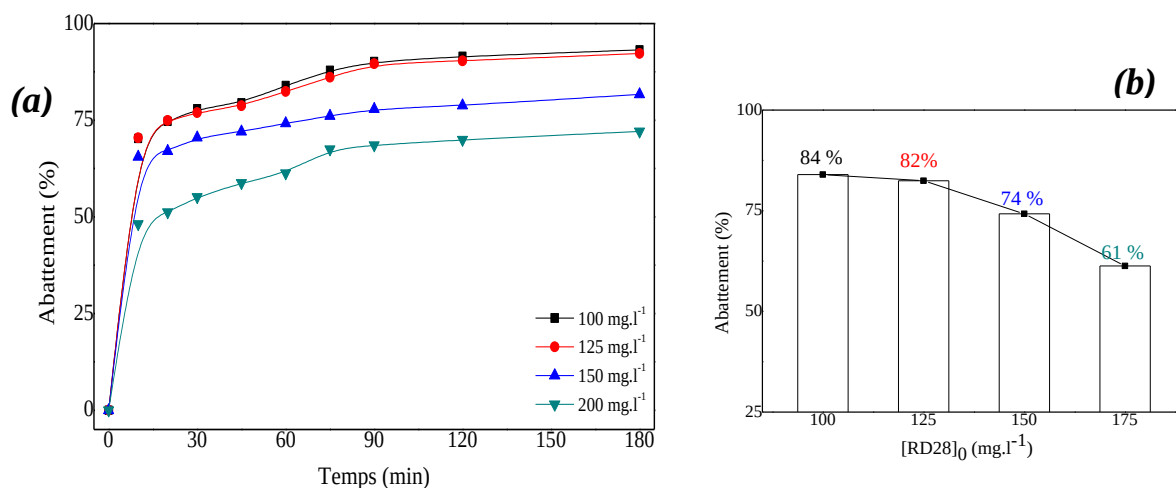


Figure VI-3 : Effet de la concentration initiale de RD28 sur le taux d'abattement, en fonction de (a) Temps, (b) [RD28]₀/ 60 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 1,5 g.l⁻¹, Teneur en Cu : 7,5 %, [H₂O₂] = 0,19 mol.l⁻¹, pH initial, T° ambiante.

Sur la *Figure VI-3 (a)*, on observe clairement que le taux d'abattement du RD28 présente une allure semblable à ceux des expériences antérieures, à savoir une réaction assez rapide au début, suivi d'un ralentissement de la vitesse de traitement après les dix premières minutes. En outre, on constate que les deux courbes représentatives des concentrations 100 mg.l⁻¹ et 125 mg.l⁻¹ sont presque superposées l'une sur l'autre.

En parallèle, il ressort depuis la *Figure VI-3 (b)* que lorsqu'on a augmenté la concentration initiale de colorant de 100 mg.l⁻¹ à 125 mg.l⁻¹, l'efficacité de dégradation après 60 min s'est légèrement diminuée dont le taux d'abattement est passé de 84 % à 82 %.

En outre, pour des concentrations fortes de 150 mg.l⁻¹ et 175 mg.l⁻¹ la dégradation n'a pas été satisfaisante, et les rendements ont été respectivement de l'ordre de 74 % et 61%. L'activité manquante peut être liée à l'excès de colorant dans le milieu réactionnel, ce qui entraîne une compétition des molécules entre eux sur les radicaux hydroxyles.

Tenant compte de ce résultat, nous avons choisi d'accomplir l'étude par une solution de RD28 à 125 mg.l⁻¹ de concentration, avec l'objectif de compenser la réduction minime du taux d'abattement, en optimisant les autres paramètres influençant.

1.5 Effet de la concentration d'oxydant H₂O₂

Etant donné que la concentration en H₂O₂ est étroitement liée au nombre de radicaux hydroxyles générés lors de la réaction de dégradation, ce paramètre influence de manière significative la vitesse de réaction initiale.

Dans le but de définir la concentration optimale de H₂O₂ nécessaire pour dégrader le RD28, l'impact de ce facteur clé sur la cinétique de dégradation a été testé. De façon que, la concentration en H₂O₂ a été variée dans une large gamme (0,097 ; 0,19 ; 0,39 ; 0,97 mol.l⁻¹), tout en maintenant les valeurs optimales fixées auparavant.

La quantité stœchiométrique (*en multiple* ×2) nécessaire pour la minéralisation complète de 100 ml de RD28 à une concentration de 125 mg.l⁻¹ a été 32,66 mmol.

Afin de bien exprimer cette étude, nous avons représenté la variation de taux d'abattement en fonction de temps et en fonction de la concentration en oxydant H₂O₂. La *Figure VI.4* regroupe l'ensemble des deux courbes.

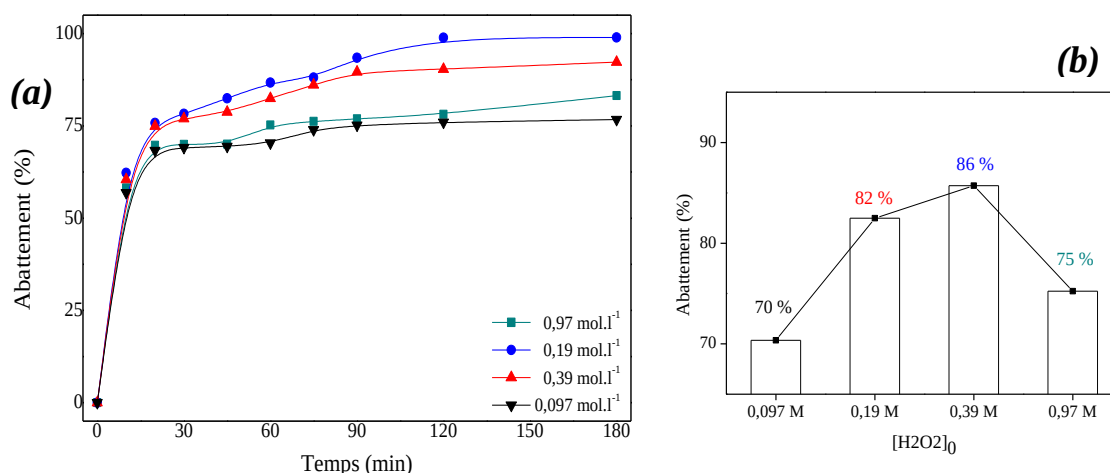


Figure VI-4 : Effet de la concentration de H₂O₂ sur le taux d'abattement, en fonction de (a) Temps, (b) [H₂O₂] / 60 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 1,5g.l⁻¹, Teneur en Cu : 7,5 %, [RD28]₀ = 125 mg.l⁻¹, pH initial, T° ambiante.

Comme observé sur la Figure VI-4 (a), au début du processus de traitement, la vitesse de dégradation a été très rapide puis une phase plus lente a été notée jusqu'à la fin de la réaction. De plus, en fin de réaction le degré d'élimination a été maximal en atteignant des valeurs aux alentours de 98 %.

Il résulte de la Figure VI-4 (b), d'une part, qu'avec une faible concentration en oxydant H₂O₂ d'environ 0,097 mol.l⁻¹, le taux d'abattement a été relativement réduit à 70 %. D'autre part, que l'augmentation de la concentration en H₂O₂ de 0,19 à 0,39 mol.l⁻¹ a entraîné une nette augmentation de l'activité catalytique engendrant des taux d'abattement de 82 % et 85 %, après seulement 60 min. Toutefois, pour une concentration supérieure en oxydant l'efficacité de traitement s'est diminuée de façon significative.

Cela peut être attribué selon plusieurs auteurs [56][81], à un effet « Scavenger » indésirable causé par l'excès d'oxydant, qui empêche la génération des radicaux hydroxyles, et favorise ainsi la génération des radicaux per-hydroxyles qui possède un potentiel d'oxydation faible.

Prenant en compte ce qui précède, la concentration de 0,39 mol.l⁻¹ a été maintenue comme concentration optimale pour le reste des expériences.

1.6 Effet de pH

Généralement, le pH du milieu réactionnel influence fortement l'efficacité de traitement des molécules organiques par le procédé d'oxydation catalytique par voie humide.

Afin de mieux examiner cet aspect, nous avons étudié la variation *pH* du milieu, pour les valeurs : 3 ; 5,42 ; 7 ; 9 ; 11, avec 5,42 est le *pH* normal de la solution RD28.

L'ajustement du *pH* des solutions à traiter a été établi par l'ajout, soit de l'acide chlorhydrique HCL (0,1 mol.l⁻¹) soit de l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 mol.l⁻¹). Cependant, les expériences ont été menées sans aucun ajustement du *pH* au cours de la réaction.

Les résultats d'abattement du RD28 en fonction du *pH* dans les conditions optimales fixées antérieurement sont résumés sur la Figure VI-5.

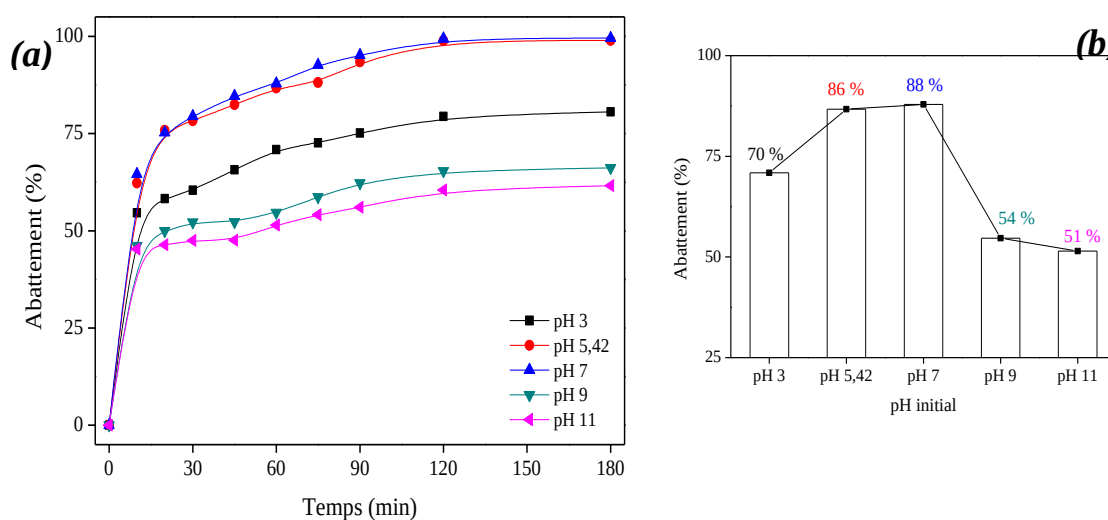


Figure VI-5 : Effet de *pH* initial de la solution sur le taux d'abattement de RD28, en fonction de (a) Temps, (b) *pH* initial / 60 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 1,5g.l⁻¹, Teneur en Cu : 7,5 %, [RD28]₀ = 125 mg.l⁻¹, [H₂O₂] : 0,39 mol.l⁻¹, T° ambiante.

Au bout de 30 min, l'abattement a été significatif, très rapide et similaire pour les deux solutions à *pH* 5,42 et à *pH* neutre. Puis, la variation d'abattement s'est ralentie, mais le rendement a été maximal vers la fin de la réaction. Une allure semblable a été obtenue pour la réaction en milieu acide (*pH* 3) mais avec rendement inférieur. Par contre, en ce qui concerne les solutions à *pH* basique (*pH* 9 et *pH* 11) l'allure d'abattement a été beaucoup moins significative avec un pourcentage de dégradation médiocre qui n'a pas dépassé 65 %.

En outre, selon la Figure VI.5(b), après 60 min de la réaction, et en passant du milieu acide au milieu basique les taux d'abattement ont été respectivement 70 %, 86 %, 88 %, 54 % et 51 %, dont la valeur maximale correspond à la dégradation de RD28 en milieu neutre. Ce comportement peut être expliqué en tenant compte du *pH* *pzc* mesurée dans la plage 2-12.

En premier lieu, pour un $pH < pH_{pzc}$, la surface de catalyseur devient de plus en plus acide en raison de la présence des portons en solution, qui se traduit par la formation rapide des radicaux OH° et ainsi, une amélioration de l'activité catalytique. Ceci a été applicable sur le cas des solutions à pH 5,42 et à pH 7 dont les taux d'abattement ont été les plus élevés. Un résultat similaire a été rapporté par Singh et al [55]. Néanmoins, en cas d'un milieu fortement acide (pH 3), l'excès de protons donne lieu à une dissolution excessive de cuivre qui peut causer une pollution secondaire et qui engendre aussi une diminution de l'activité catalytique. Afin de vérifier cela, nous avons examiné la concentration d'ions Cu en solution et analysé les valeurs finales du pH . L'ensemble des résultats sont représentés sur le *Tableau VI-1*.

En second lieu, pour un $pH > pH_{pzc}$, la charge de surface devient négative d'où la faible interaction entre la surface de catalyseur et ions en solution. Par conséquent, les radicaux hydroxyles sont piégés ou transformés en radicaux per-hydroxyles OH_2° qui possède une faible réactivité [82]. Ce qui peut être la raison pour laquelle, le rendement a été faible pour les solutions à pH basique (9-11). Ou encore, l'instabilité en milieu basique de l'agent oxydant H_2O_2 qui peut subir une auto décomposition en H_2O et O_2 [83].

<i>pH initial</i>	<i>pH final</i>	<i>Ions Cu en solution (ppm)</i>	<i>Ions Cu en solution/ Cu total (%)</i>
3,04	4,16	15,93	14,16
5,42	4,82	5,86	5,2
7,15	6,61	3,42	3,04
9,14	8,26	2,54	2,25
11,88	10,63	1,96	1,74

Tableau VI-1 : Effet du pH initial sur la libération Ions de cuivre en solution.

Selon le tableau au-dessus, on déduit que le catalyseur 7,5 Cu-CV présente une faible stabilité vis-à-vis du relargage des ions Cu en milieu très acide. D'ailleurs, à pH 3 la quantité de cuivre libérée a été de 15,93 ppm à savoir 14,16 % du cuivre total. Par contre, pour les pH 5,42, 7, 9 et 11, les concentrations des ions Cu libérés en solution ont été acceptables.

En outre, la diminution des pH finaux a été attribuée à la formation des certains intermédiaires a rapporté Karkmaz et al [84]. Compte tenu de ces résultats, le pH 7 est tenu pour les études ultérieures.

1.7 Effet de la température

La température de la réaction est l'un facteur très significatif dans l'ensemble du processus de la catalyse hétérogène en présence de H₂O₂. En général, diverses études ont rapporté [55][74][85] que l'augmentation de la température favorise la génération des radicaux hydroxyles, et par conséquent améliore le rendement de l'oxydation catalytique.

En effet, l'influence de température sur la cinétique de dégradation de RD28 a été étudiée dans la gamme 10 à 55 °C, en gardant les autres paramètres constants aux valeurs optimales. Afin de maintenir une température constante du milieu réactionnel, une agitation continue et un contrôle régulier de la température ont été assurés. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure VI-6.

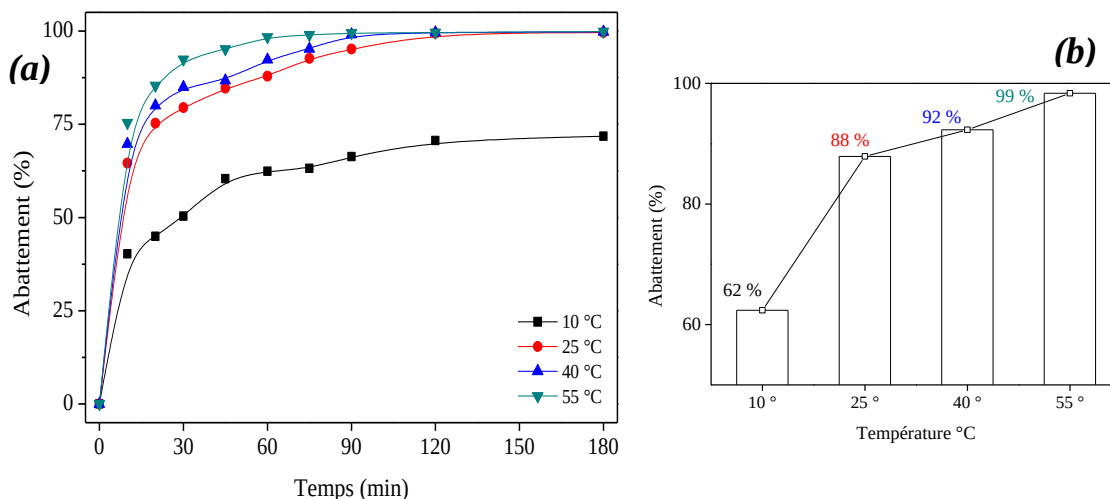


Figure VI-6 : Effet de la température de solution sur le taux d'abattement, en fonction de (a) Temps, (b) T° / 60 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 1,5g.l⁻¹, Teneur en Cu : 7,5 %, [RD28]₀ = 125 mg.l⁻¹, [H₂O₂] : 0,39 mol.l⁻¹, pH 7.

Comme prévu, l'augmentation de la température du milieu réactionnel a considérablement ensemencé l'activité catalytique. La Figure VI-6 (a) révèle une efficacité de dégradation de RD28 envers l'augmentation de température. Cette efficacité se manifeste à la grande vitesse de réaction et aux taux d'abattement très élevés.

Cependant, comme illustré sur la Figure VI-6 (b), l'efficacité de dégradation a été impactée négativement par la faible température de 10°C et le taux d'abattement après 60 min a été environ 62 %. Par contre, lorsqu'on a augmenté la température à 25 et 40 °C, les taux d'abattement ont été respectivement 88 % et 92 %.

Bien qu'à la température de 55 °C, l'activité catalytique a été optimale et le taux d'abattement atteint une valeur maximale de 99 % après seulement 60 min de réaction. Néanmoins, sachant que ce degré de température est assez élevé et que nous avons pu avoir un rendement maximal à température ambiante après 120 min sans fournir de l'énergie thermique. La température de 25°C ± 2 a été choisie optimale.

1.8 Etude cinétique

Afin d'examiner le comportement cinétique de la réaction de dégradation de RD28, les données expérimentales ont été analysées par la méthode d'intégrale, en appliquant un modèle de cinétique de premier ordre défini par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_i}\right) = -Kt \quad \text{Équation VI-2}$$

Avec C_i , la concentration initiale en mg.l^{-1} , et C_t , la concentration à l'instant t en mg.l^{-1} , et K , la constante de vitesse de la réaction en min^{-1} . La valeur K peut être calculée rapidement à partir de la pente de la droite $\ln(C_t/C_i)$ en fonction du temps t .

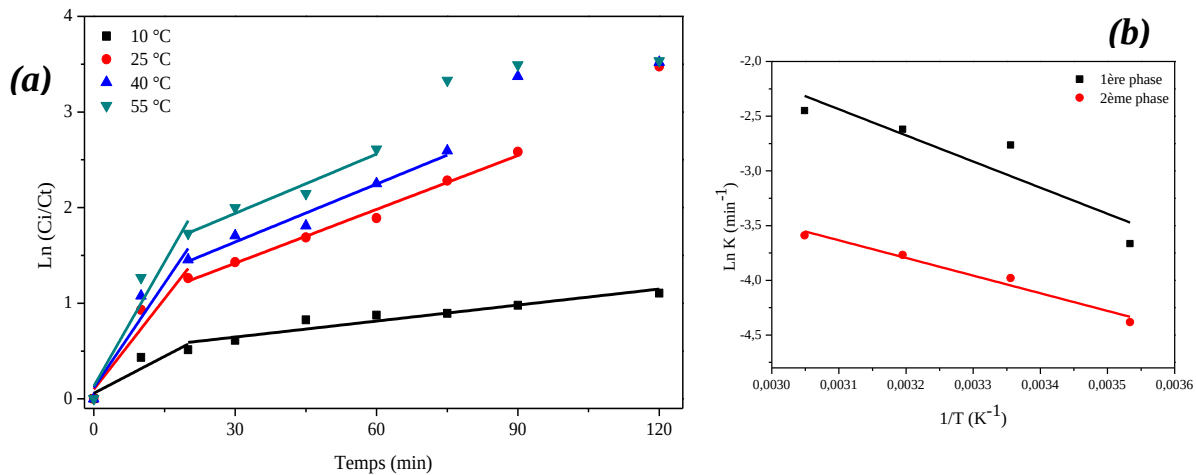


Figure VI-7 : Etude cinétique de la dégradation du RD28 à différentes températures et en fonction de temps.

Comme montré sur la Figure VI-7 (a), le modèle cinétique de premier ordre possède une série de phases pour lesquelles les données expérimentales sont applicables jusqu'à un certain temps de la réaction, ceci a été également observé dans des études antérieures [55][86].

Ainsi, la durée de chaque phase a été plus courte pour les températures élevées. Par conséquent, l'approximation consiste à considérer que la vitesse globale est limitée par la phase lente. Dans notre cas, c'est la deuxième phase qui a été supposée cinétiquement déterminante.

Considérant tout cela, les constantes de vitesse K_1 et K_2 ont été calculées à partir de la pente des lignes droites. Ensuite, les énergies d'activation de la dégradation de RD28 ont été déterminées à partir de la loi d'Arrhenius (Équation II-1) en traçant la courbe de $\ln K$ en fonction de $1/T$ (Figure VI-7 (b)), les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau VI-2.

Température °C	1 ^{ère} phase			2 ^{ème} phase		
	Temps (min)	K (min ⁻¹)	R ²	Temps (min)	K (min ⁻¹)	R ²
10	0 – 15	0,0256	0,725	15 - 120	0,0125	0,896
25	0 – 15	0,0631	0,860	15 - 90	0,0187	0,988
40	0 – 15	0,0728	0,857	15 - 75	0,0231	0,960
55	0 – 15	0,0864	0,865	15 - 60	0,0276	0,937
Ea (Kj.mol⁻¹)	19,86		0,765	13,41		0,962

Tableau VI-2 : Paramètres cinétique de la dégradation du RD28 à différentes températures et en fonction de temps.

Selon le Tableau VI-2, on constate que les coefficients de détermination R^2 correspondants à la première phase ont été sensiblement inférieurs par rapport à ceux de la deuxième phase. Aussi, les constantes de vitesse ont été maximales à la température de 55 °C, 0,0864 min⁻¹ et 0,0276 min⁻¹ pour la première et la deuxième phase respectivement.

En plus, l'énergie d'activation obtenue pour la dégradation du RD28 a été de 19,57 Kj.mol⁻¹ durant la première phase de la réaction. Cependant, pendant la deuxième phase l'énergie d'activation a été inférieure de l'ordre de 13,45 Kj.mol⁻¹.

1.9 Recyclage du catalyseur 7,5 Cu-CV

Le potentiel de recyclage du catalyseur est un paramètre clé assez significatif pour définir l'efficacité globale du système appliqué. Il était donc nécessaire de réutiliser le catalyseur 7,5 Cu-CV, en vue d'évaluer sa performance catalytique et sa stabilité dans les mêmes conditions.

De ce fait, une dose de 1,5 g.l⁻¹ de 7,5Cu-CV a été utilisée dans quatre expériences consécutives pour l'oxydation catalytique de 500 ml de la solution à traiter. En outre, l'étape de régénération consiste à séparer le catalyseur après chaque expérience au moyen d'une centrifugeuse, puis le matériau récupéré subit un lavage minutieux à plusieurs reprises par de l'EUP jusqu'à la stabilisation du pH surnageant, avant d'être séché à 70 °C pendant 12 h puis réutilisé dans le prochaine cycle.

En parallèle, les solutions traitées ont été récupérées puis analysées, afin de mesurer le taux d'abattement du colorant RD28 en ce qui concerne l'absorbance, la demande chimique en oxygène (*DCO*) et le carbone organique total (*COT*), ainsi que la concentration des ions métalliques libérés dans la solution. Les résultats enregistrés dans les quatre expériences sont alors rassemblés sur la Figure VI-8.

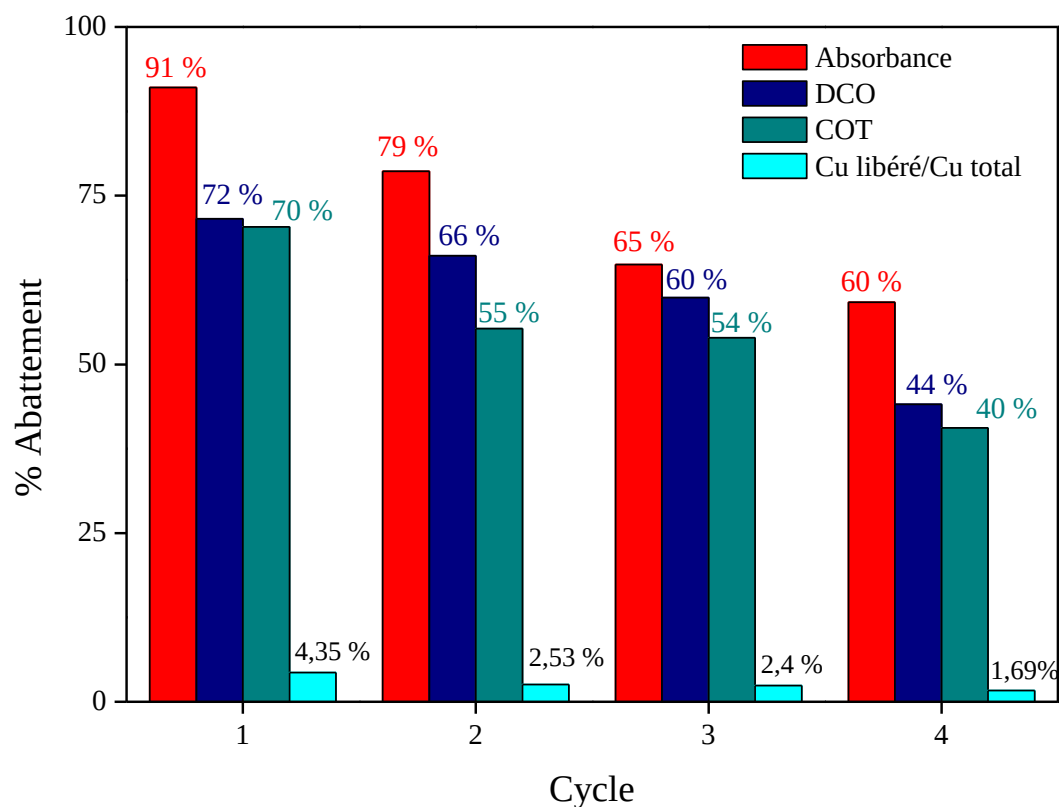


Figure VI-8 : Résultats des tests de recyclage du catalyseur 7,5 Cu-CV lors de l'oxydation du RD28. Conditions opératoires ; Dose de catalyseur : 1,5 g.l⁻¹, [RD28]₀ = 125 mg.l⁻¹, [H₂O₂] : 0,39 mol.l⁻¹, pH initial, température ambiante, temps de réaction : 1h.

Comme illustré sur la Figure VI-8, au cours du premier cycle, le catalyseur 7,5 Cu-CV révèle une efficacité catalytique supérieure par rapport à celle enregistrée dans les cycles qui suit. En effet, après chaque essai, on constate une perte évidente de l'activité, cette diminution subséquente peut être liée à la modification graduelle du matériau due à l'agrégation des espèces actives pendant la réaction [87], ou encore à la réduction de la concentration des ions métalliques relargués dans la solution après chaque expérience [83].

Parallèlement, on observe que le taux d'abattement de la *DCO* et du *COT* a été moins significatif comparé au taux de décoloration. Cependant, le RD28 n'était pas complètement minéralisé et les produits intermédiaires ne figurent pas dans la spectroscopie UV-Vis.

Toutefois, les taux d'abattement de l'absorbance, de la DCO et du COT ont été respectivement 91, 72 et 70 % après le premier recyclage, puis après le quatrième cycle le catalyseur a présenté une baisse d'activité de l'ordre de 30 %. Pourtant, après le deuxième et le troisième cycle l'activité a été relativement caractéristique.

Aussi, le pourcentage des ions de cuivre libérés en solution après chaque cycle a été limité (inférieur à 4,35 %), ce qui signale une bonne stabilité du catalyseur étudié.

1.10 Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie ont montré que l'efficacité du système catalytique étudié Cu-CV/H₂O₂ pour la dégradation de RD28 par le procédé CWPO, dépendait de nombreux paramètres tels que la dose du catalyseur, la teneur en cuivre, la concentration initiale en réactifs RD28 et H₂O₂, ainsi que le pH et la température du milieu réactionnel. L'oxydation totale de polluant organique étudié a été atteinte après seulement 120 min de la réaction dans les conditions optimales suivantes :

- En présence de 1,5 g.l⁻¹ du catalyseur 7,5 Cu-CV ;
- En manipulant à la concentration initiale de 125 mg.l⁻¹ en RD28 ;
- En ajoutant 2 × la stœchiométrie de H₂O₂ à la concentration de 0,39 mol.l⁻¹ ;
- En mettant le milieu réactionnel à pH 7 et à une température ambiante de 25°C ± 2.

Par ailleurs, l'étude cinétique a indiqué que la dégradation catalytique de RD28 pourrait être décrite par un modèle cinétique de premier ordre à multiples phases, dont la deuxième a été celle cinétiquement déterminante. La constante de vitesse a été de l'ordre de 0,0187 min⁻¹ à température ambiante. Tandis que l'énergie d'activation pour la deuxième phase a été d'environ 13,45 kJ.mol⁻¹.

II. Oxydation catalytique du colorant Noir à mordant 11 par le système Cu.Fe-CV/H₂O₂

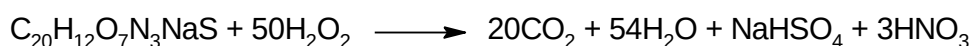
II.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, l'activité et la sélectivité du système catalytique Cu.Fe-CV sera évaluée lors de la dégradation du colorant azoïque noir à mordant 11 par le procédé CWPO.

Par conséquent, l'effet de différents facteurs expérimentaux a été examiné afin de vérifier l'efficacité du système catalytique étudié pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Par conséquent, le même protocole adopté pour l'oxydation de colorant RD28 sera reproduit pour étudier la cinétique de dégradation de NM11. La discussion des résultats enregistrés sera ainsi détaillée dans le contenu des paragraphes qui suit.

En outre, du fait que les réactions secondaires limitent la disponibilité des espèces oxygénées réactives conduisant à l'attaque des molécules organiques. Il est à noter que la stœchiométrie théorique en H₂O₂ nécessaire pour aboutir à la minéralisation totale de NM11 sera multipliée par le facteur 2. Cette quantité stœchiométrique a été déterminée à partir de l'Équation VI-3 :



Équation VI-3

II.2 Effet de la dose de catalyseur

Il a été démontré dans l'étude précédente qu'une augmentation de la dose du catalyseur entraîne une amélioration de la décomposition de H₂O₂, et par conséquent la dégradation du polluant. Cependant, ceci a été validé que jusqu'à une certaine dose.

En vue de préciser cette dose optimale pour atteindre le rendement maximal en oxydation de NM11, la cinétique de dégradation a été examinée en variant la dose du catalyseur bimétallique 2,5Cu.2Fe-CV (teneur minimale en co-métal) entre 0,5 et 2,5 g.l⁻¹.

Comme il a été déjà mentionné, un volume de 100 ml de la solution à traiter a été soumis sous agitation constante de 500 tr.min⁻¹ et à température ambiante. En plus, la concentration initiale du colorant en question a été 100 mg.l⁻¹, tandis que celle en H₂O₂ a été de l'ordre de 0,19 mol.l⁻¹. Ensuite, dix prélèvements entre 5 et 180 min ont été exécutés et analysés au moyen d'un spectrophotomètre UV-visible.

La variation du taux d'abattement du NM11 en fonction du temps a été tracée et représentée sur la Figure VI-9.

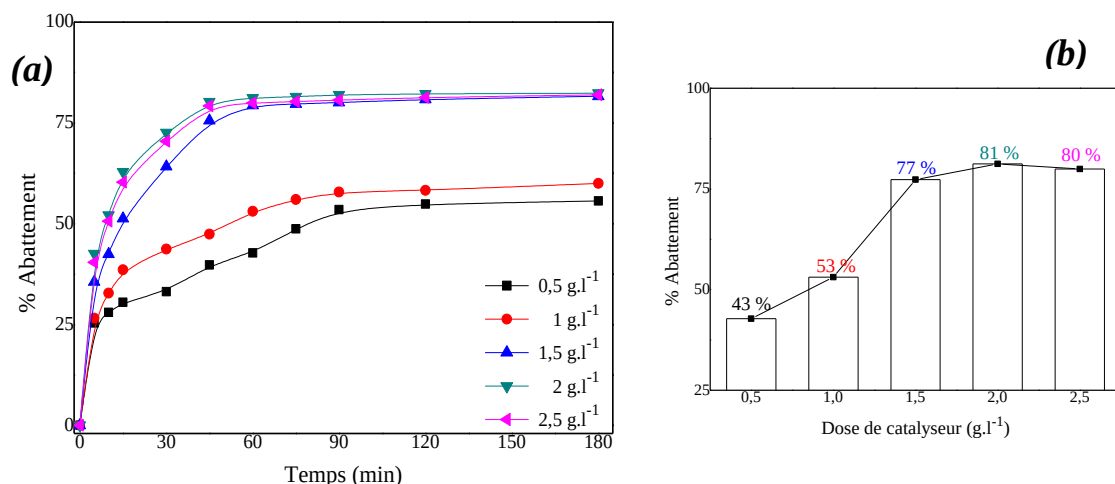


Figure VI-9: Effet de la dose de catalyseur sur le taux d'abattement de NM11, en fonction de (a) Temps, (b) Dose de catalyseur / 60 min. Conditions opératoires: $[NM11]_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$ Teneur en Co-métal: 2,5Cu-2Fe, $[H_2O_2] = 0,19 \text{ mol.l}^{-1}$, pH initial, T° ambiante.

D'un côté, la Figure VI-9(a) révèle une vitesse moyenne de dégradation de NM11 dans la gamme 0,5 à 1 g.l⁻¹ avec un rendement médiocre qui n'a pas dépassé 60 % à la fin de réaction.

Alors que pour une dose supérieure ou égale à 1,5 g.l⁻¹, la vitesse de la réaction catalytique a été plus rapide durant la première 45 min. Au-delà de ce stade, le taux d'abattement est devenu de plus en plus régulier, avec des valeurs qui se situent entre 75 et 80 %.

De l'autre côté, la Figure VI-9(b) démontre clairement que l'ajout de 2 g.l⁻¹ du catalyseur 2,5Cu.2Fe-CV a présenté un taux d'abattement maximal de 81% au bout de 60 min. En revanche, une surdose de catalyseur n'a pas améliorée l'activité catalytique et le pourcentage de dégradation a été légèrement inférieur.

Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [88] [89], pour la dégradation photocatalytique en phase hétérogène du même polluant. Cela est forcément attribué à un surplus de particules agglomérées qui limite soudainement la production des radicaux hydroxyles.

Bref, l'amélioration de l'efficacité de traitement a été corrélative avec l'augmentation de la dose introduite en catalyseur jusqu'à une certaine dose. Cela est expliqué par la distribution inadéquate des particules en excès au sein du mélange réactionnel.

En conséquence, 2 g.l⁻¹ de catalyseur a été fixée autant que la dose optimale de la série Cu.Fe-CV au cours de ce chapitre.

II.3 Effet de la teneur en métal

La teneur en métal joue un rôle crucial au cours du processus d'oxydation catalytique en phase hétérogène. Par conséquent, afin de quantifier la charge métallique idéale pour la dégradation de NM11, nous avons étudié trois systèmes catalytiques bimétalliques de la série Cu.Fe-CV à différentes teneurs du couple cuivre-fer (2,5 à 7,5% Cu et 2 à 4% Fe).

Dans le but de mettre en évidence le suivi de la variation du taux d'abattement en fonction du temps et par rapport aux teneurs bimétalliques appliquées. Nous avons mené des essais expérimentaux selon un mode opératoire semblable à celui adopté lors de l'optimisation de la dose de catalyseur. À savoir fixer cette dernière à 2 g.l^{-1} et maintenir les autres paramètres invariables. Les résultats obtenus sont ainsi affichés sur les graphes de la figure ci-dessous.

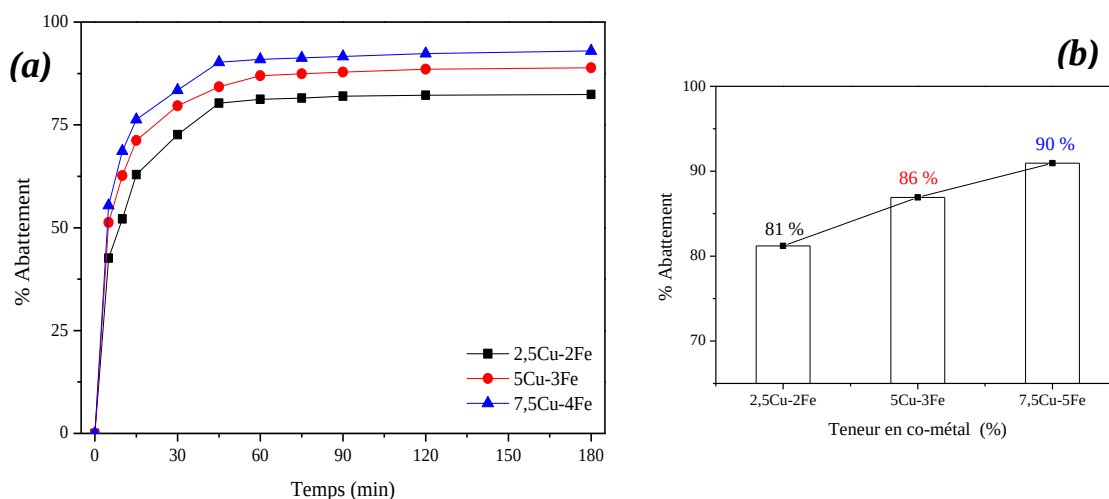


Figure VI-10 : Effet de la teneur en Co-métal Cu-Fe sur le taux d'abattement de NM11, en fonction de (a) Temps, (b) Teneur en Co-métal Cu-Fe / 60 min. Conditions opératoires : Dose de catalyseur 2 g.l^{-1} , $[\text{NM11}]_0 = 100\text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,19\text{ mol.l}^{-1}$, pH initial, T° ambiante.

Il ressort de la Figure VI-10 (a) que la vitesse de dégradation de NM11 a été très rapide au cours des trente premières minutes et devient plus lente puis constante durant le temps résiduel de réaction.

En parallèle sur la Figure VI-10 (b), on note une augmentation de rendement de traitement avec l'augmentation de la charge bimétallique des catalyseurs utilisés et les taux d'abattement ont été entre 80 et 91 % après 60 min.

Ceci peut être attribué au nombre élevé de sites actifs à la surface du catalyseur contribuant ainsi à la génération continue des radicaux hydroxyles.

En dépit de l'amélioration expressive de l'activité catalytique, une analyse des ions métalliques en solution a été établie afin d'examiner les quantités relarguées pour les trois systèmes étudiés et le *Tableau VI-3* regroupe les valeurs correspondantes.

Catalyseur	Ions Métalliques			
	<i>Cu (ppm)</i>	<i>Cu en solution/Cu Total (%)</i>	<i>Fe (ppm)</i>	<i>Fe en solution/Fe Total (%)</i>
<i>2,5Cu.2Fe-CV</i>	2,694	5,39	2,926	7,32
<i>5Cu.3Fe-CV</i>	4,159	4,16	3,837	6,4
<i>7,5Cu.4Fe-CV</i>	6,852	4,57	7,240	9,05

Tableau VI-3 : Etude comparative des ions de Cuivre et Fer libérés en solution pour les trois catalyseurs bimétalliques.

Les résultats représentés au *Tableau VI-3* ont mis la lumière sur la stabilité des catalyseurs qui a été plus ou moins acceptable. Cependant, le catalyseur 7,5 Cu.4Fe-CV a été le moins stable parmi les trois catalyseurs étudiés, soit 6,85 ppm des ions Cu et 7,24 ppm des ions Fe ont été libérées dans la solution. Tandis que le catalyseur 5Cu.3Fe-CV a été plus stable et le degré de relargage des ions métalliques en solution a été légèrement limité par rapport aux autres catalyseurs.

Étant donné que le catalyseur 5Cu.3Fe-CV a mis en valeur un certain équilibre entre la performance de dégradation et le taux d'ions libérés en solution, il a été retenu pour accomplir cette étude.

II.4 Effet de la concentration initiale de NM11

La concentration initiale de colorant organique est un paramètre assez déterminant de l'activité catalytique, d'où l'intérêt d'étudier l'impact de ce facteur sur la cinétique de dégradation. Au cours de cette investigation, la concentration initiale du colorant NM11 a été variée entre 50 et 150 mg.L⁻¹, tandis que tous les paramètres du protocole expérimental ont été maintenus constants.

L'oxydation catalytique en phase hétérogène du NM11 par le système 5Cu.3Fe-CV/H₂O₂ a été par ailleurs établie, puis les résultats obtenus ont été consacrés pour exécuter les graphes illustrés dans la *Figure VI-11*.

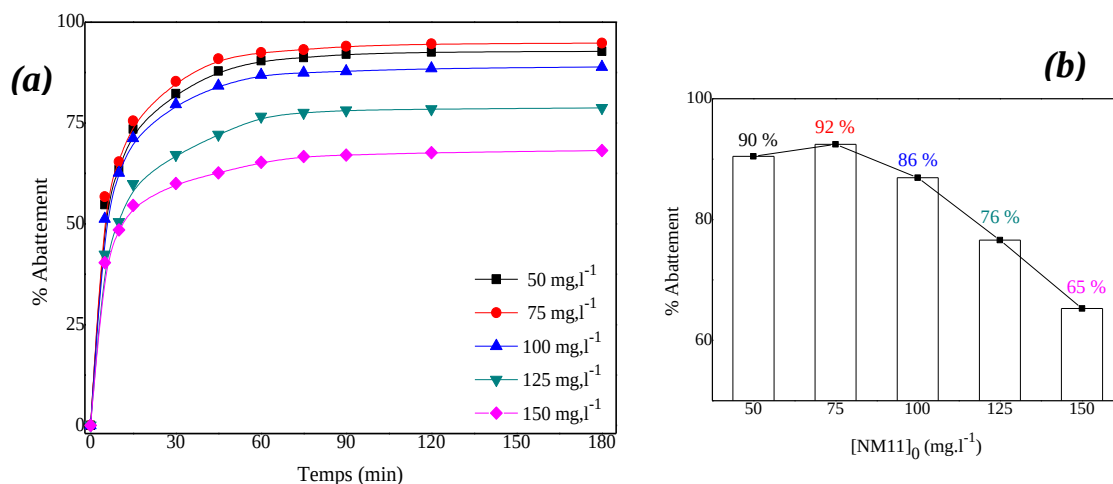


Figure VI-11 : Effet de la concentration initiale de NM11 sur le taux d'abattement, en fonction de (a) Temps, (b) [NM11]₀/ 60 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 2 g.l⁻¹, Teneur en Co-métal: 5%Cu-3%Fe, [H₂O₂] = 0,19 mol.l⁻¹, pH initial, T° ambiante.

La Figure VI-11(a) expose la variation du taux d'abattement en fonction de temps, cette variation a démontré que l'allure a été très rapide au départ, après au bout de 30 min la vitesse est devenue de plus en plus lente puis stable vers la fin de la réaction. Également, le pourcentage de dégradation a été plus significatif pour une concentration en NM11 inférieure ou égale à 100 mg.l⁻¹.

Ainsi, la Figure VI-11(b) représente l'évolution de la dégradation en fonction de la concentration de NM11 et indique que l'augmentation de la concentration de 50 à 75 mg.l⁻¹ impacte positivement le taux d'abattement. Un résultat pareil a été rapporté dans la littérature [88] pour la décoloration du même colorant par la photocatalyse hétérogène. Cela a été expliqué par la très courte durée de vie des radicaux hydroxyles qui est de l'ordre de nanosecondes, et donc, ces espèces réagissent là où ils se sont formés. Par conséquent, l'augmentation de la quantité des molécules organiques par unité de volume favorise logiquement la probabilité de collision entre la matière organique et les espèces oxydantes.

Néanmoins, au-delà de la concentration 75 mg.l⁻¹ les taux d'abattement ont diminué progressivement. Cela peut être attribué à la quantité excessive des molécules organiques adsorbées à la surface de catalyseur et qui sont en compétition entre eux sur les sites actifs, et alors la génération des radicaux hydroxyles est limitée.

Tenant en considération ces résultats et la marge d'amélioration qu'on peut acquérir au cours des essais postérieurs, nous avons choisi la concentration 100 mg.l⁻¹ comme valeur optimale.

II.5 Effet de la concentration d'oxydant H₂O₂

Le peroxyde d'hydrogène est la source des radicaux hydroxyles réactifs dans le procédé CWPO et sa concentration dans le milieu réactionnel affecte directement le rendement de la dégradation. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la variation du taux d'élimination de NM11 en fonction de la concentration de H₂O₂, sous les mêmes conditions opératoires et selon le même protocole expérimental suivi dans l'étude précédente.

Pour faire cela, différentes concentrations entre 0,097 et 0,97 mol.l⁻¹ ont été examinées. En outre, la stœchiométrie théorique qui implique l'oxydation totale de NM11 a été calculée à partir de l'Équation VI-3 et un excès de 100 % a été pris en considération. Par conséquent, la dose introduite a été 21,67 mmol. La Figure VI-12 représente la totalité des résultats obtenus.

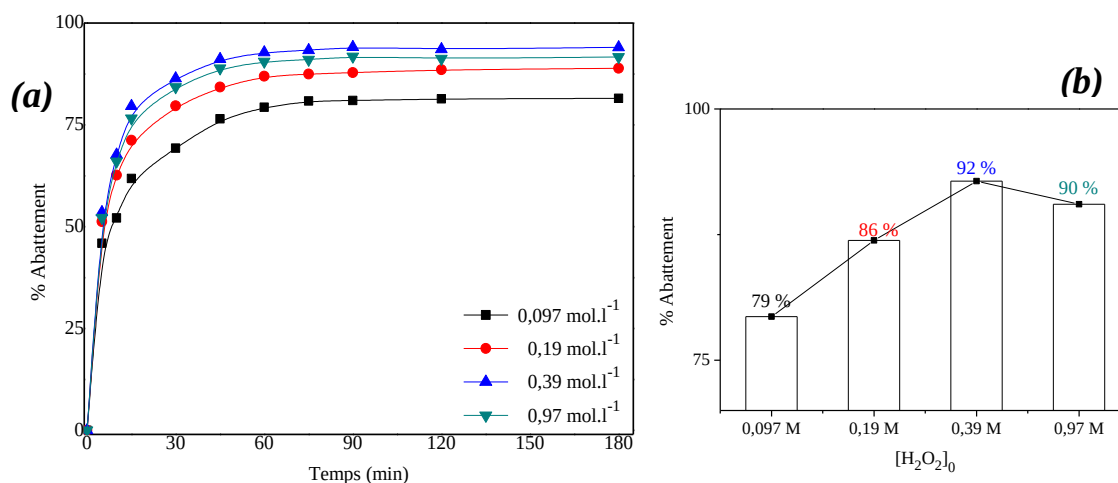
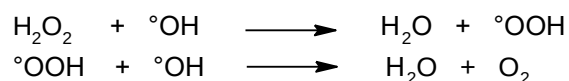


Figure VI-12 : Effet de la concentration de H₂O₂ sur le taux d'abattement, en fonction de (a) Temps, (b) [H₂O₂] / 60 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 2 g.l⁻¹, Teneur en Co-métal: 5%Cu-3%Fe, [NM11]₀ = 100 mg.l⁻¹, pH initial, T° ambiante.

L'amélioration de la dégradation du NM11 a été progressive de 79 à 92 % au bout de 60 min, avec l'augmentation de la concentration en H₂O₂ de 0,097 à 0,39 mol.l⁻¹. Par conséquent, la quantité des radicaux hydroxyles générés dans le milieu est en grande partie liée à la concentration initiale en H₂O₂. Un même résultat a été publié par Xia et al, pour l'oxydation hétérogène du phénol au moyen d'un catalyseur bimétallique [90].

Toutefois, le taux d'abattement a notamment diminué d'environ 2 % en passant à la concentration 0,97 mol.l⁻¹. Ceci est fort probablement lié à une consommation défavorable de H₂O₂, qui peut devenir un facteur limitant grâce à l'effet de Scavenger (décomposition de H₂O₂ sans génération des radicaux hydroxyles) [91].

Ce phénomène peut être décrit par les deux équations suivantes :



En somme, considérant l'efficacité obtenue au moyen de la concentration $0,39 \text{ mol.l}^{-1}$ nous l'avons envisagée comme valeur optimale.

II.6 Effet de pH

Le *pH* du milieu réactionnel est un paramètre crucial qui influence la performance de l'activité catalytique. De ce fait, l'impact de la variation du *pH* initial sur dégradation de NM11 par le procédé CWPO a été évalué dans la gamme 3 à 9, en ajustant le *pH* de la solution par l'ajout de HCL ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) ou bien NaOH ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$). L'évolution des taux d'abattement en fonction de temps et en fonction de *pH* est présentée dans la Figure VI-13.

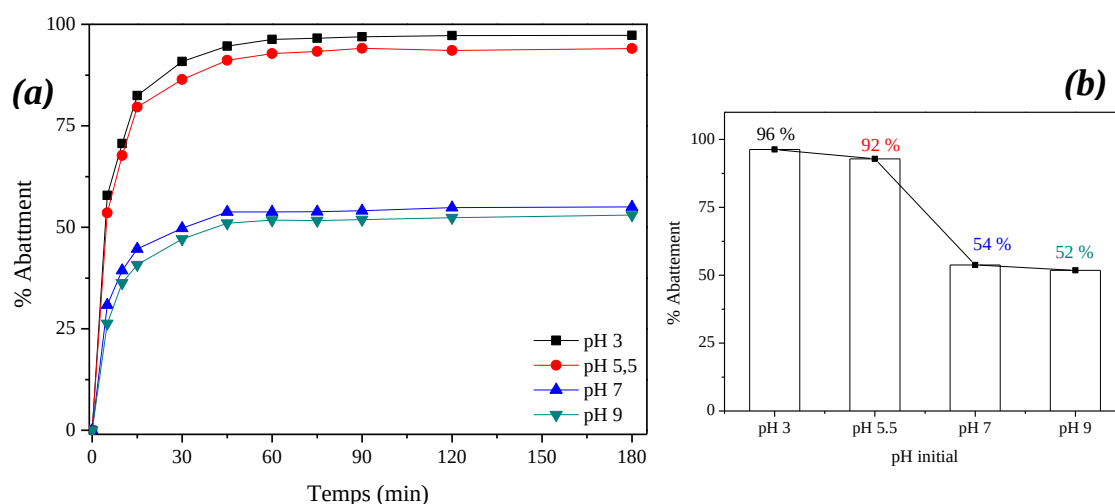


Figure VI-13 : Effet de *pH* initial de la solution sur le taux d'abattement de NM11, en fonction de (a) Temps, (b) *pH* initial / 60 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 2 g.l^{-1} , Teneur en Co-métal: 5%Cu-3%Fe, $[\text{NM11}]_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] : 0,39 \text{ mol.l}^{-1}$, T° ambiante.

L'allure de la dégradation de NM11, présentée par les courbes dans la Figure VI-13 (a), indique une vitesse élevée au cours des quinze premières minutes de la réaction, qui devient plus lente puis constante après 60 min. En plus, l'activité catalytique dans le milieu acide a été considérablement supérieure que celle dans les milieux neutre et alcalin.

C'est ainsi que les taux d'abattement de NM11 à pH3 et à pH 5,5 (*pH normal*), ont été respectivement de l'ordre de 96 et 92 %. Un résultat analogue a été signalé par Frank L et al, pour la photo oxydation d'un colorant azoïque Orange II par un catalyseur bimétallique [92].

Tandis que pour les solutions à *pH* supérieur ou égale à 7, les rendements d'élimination ont été inférieurs à 55 %. Un résultat similaire a été rapporté par Wang et al [91].

En outre, la diminution en degré d'abattement avec l'augmentation de *pH* du milieu réactionnel peut être attribuée à la structure anionique de NM11. En effet, dans un milieu acide (*pH* < *pH* *pzc*) la charge de surface de catalyseur devient positive en raison des interactions électrostatiques, ce qui favorise l'adsorption des molécules organiques à la surface de catalyseur, et par conséquent améliorer l'oxydation catalytique.

Cependant, aux *pH* initiaux de 7 et 9 (*pH* > *pH* *pzc*), l'interaction électrostatique entre la molécule de polluant et la surface du catalyseur diminue et ainsi, des espèces moins actives sont générées dans la solution, ce qui impacte négativement l'efficacité de traitement [72].

En résumé, le *pH* acide s'est avéré plus adéquat pour le traitement d'une solution aqueuse de NM11. Mais, il a été indispensable de vérifier le relargage des ions Cu et Fe en solution et de tester le *pH* final des solutions traitées. Le *Tableau VI-4* regroupe les résultats obtenus.

<i>pH</i> <i>Initial</i>	<i>Ions Métalliques</i>				<i>pH</i> <i>Final</i>
	<i>Cu (ppm)</i>	<i>Cu en solution/Cu Total (%)</i>	<i>Fe (ppm)</i>	<i>Fe en solution/Fe Total (%)</i>	
3	7,789	7,79	8,456	14,90	3,88
5,5	4,516	4,52	4,242	7,07	5,41

Tableau VI-4 : Effet du pH initial sur la libération Ions de cuivre et de fer en solution.

Le *Tableau VI-4*, révèle que de la stabilité du système catalytique 5Cu.3Fe-CV/H₂O₂ en milieu très acide (*pH*3) a été très réduite. En fait, les concentrations des ions métalliques libérés en solution ont été quasiment élevées, environ 7,789 ppm de Cu et 8,456 ppm de Fe.

Par contre, à *pH* 5, le pourcentage des ions relargués dans le milieu réactionnel a été relativement admissible, de l'ordre de 4,52 % du cuivre total et 7,07 % du fer total, ce qui explique la faible baisse en *pH* final.

En fin de compte, au cours de l'étude postérieure, le *pH* 5,5 de la solution aqueuse de NM11 a été maintenu.

II.7 Effet de la température

Au cours de cette étude, l'influence de la température du mélange réactionnel sur l'oxydation catalytique du NM11 a été examinée dans un intervalle de température allant de 20 à 50 °C. Les taux d'abattement en fonction de temps et en fonction de la température sont présentés sur la Figure VI-14.

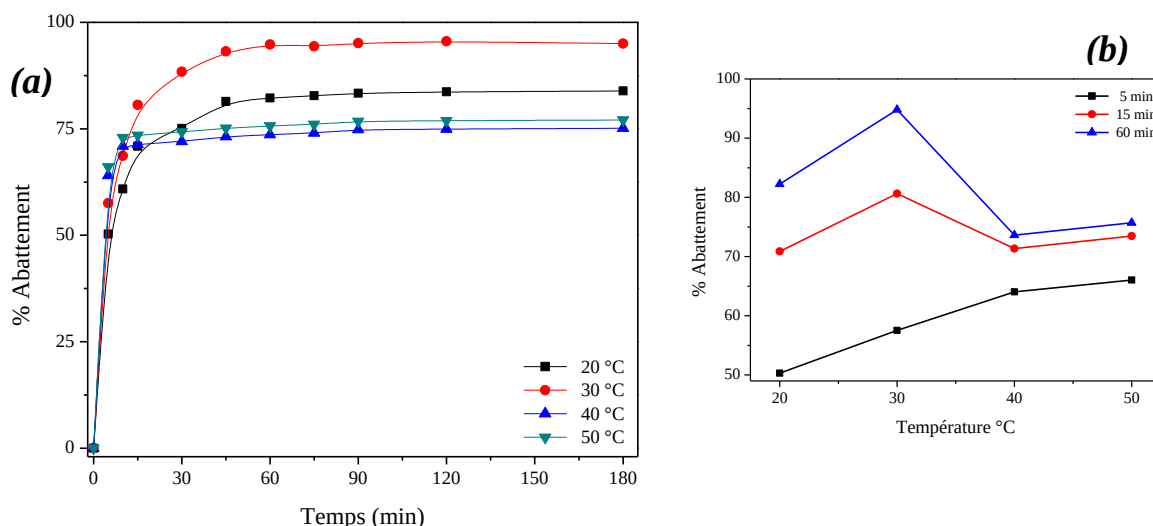


Figure VI-14 : Effet de pH initial de la solution sur le taux d'abattement de NM11, en fonction de (a) Temps, (b) pH initial / 5 min & 60 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 2 g.l⁻¹, Teneur en Co-métal: 5%Cu-3%Fe, [NM11]₀ = 100 mg.l⁻¹, [H₂O₂] : 0,39 mol.l⁻¹, pH 5,5(initial).

Comme indiqué dans la Figure VI-14 (a), la vitesse de dégradation de NM11 a été très élevée au premier stade du processus d'oxydation. Néanmoins, aux températures de 40 et 50 °C, le taux d'abattement s'est ralenti puis stabilisé vers 75 %. Tandis que, pour les températures de 20 et 30 °C, les taux d'abattement continus en progression jusqu'aux 82 et 94 %, respectivement, avant de devenir constant.

Selon la Figure VI-14 (b), l'augmentation de la température de 20 à 50 °C a amélioré l'activité catalytique, ce qui a engendré un abattement progressif après 5 min de la réaction. Ceci peut être attribué à la réactivité supérieure des radicaux hydroxyles aux températures élevées [90].

Pourtant, au bout de 15 min, l'augmentation de la température au-delà de 40 °C a entraîné une restriction de l'activité catalytique, suivi d'une diminution substantielle dans le taux d'abattement. Cela peut-être expliqué par la décomposition thermique de H₂O₂ aux températures élevées, qui a donné lieu à la réduction de la concentration efficace en radicaux hydroxyles et par conséquent, la restriction de la dégradation du colorant [61].

En parallèle, l'efficacité de traitement a été au maximal à la température 30 °C, et le pourcentage de dégradation a atteint 95 %, au bout de 60 min. Un résultat homologue a été signalé par Costa et al [60]. En fin, 30 °C a été retenue comme température optimale pour la dégradation de NM11.

II.8 Etude cinétique

Dans de cette partie, l'aspect cinétique de la réaction de dégradation de NM11 a été étudié pour différente température entre 20 à 50 °C, en limitant l'étude dans l'intervalle (0 - 60 min), et en ajustant les données expérimentales par l'application d'un modèle cinétique de deuxième ordre [60], défini par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_i} = kt \quad \text{Équation VI-4}$$

Avec **C_i**, la concentration initiale en mg.L⁻¹, et **C_t**, la concentration à l'instant **t** en mg.L⁻¹, et **k**, la constante de vitesse de la réaction en min⁻¹. La constante cinétique **K** a été ainsi déterminée à partir de la pente de la droite 1/C_t-1/C₀ = f (t). L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau VI-5.

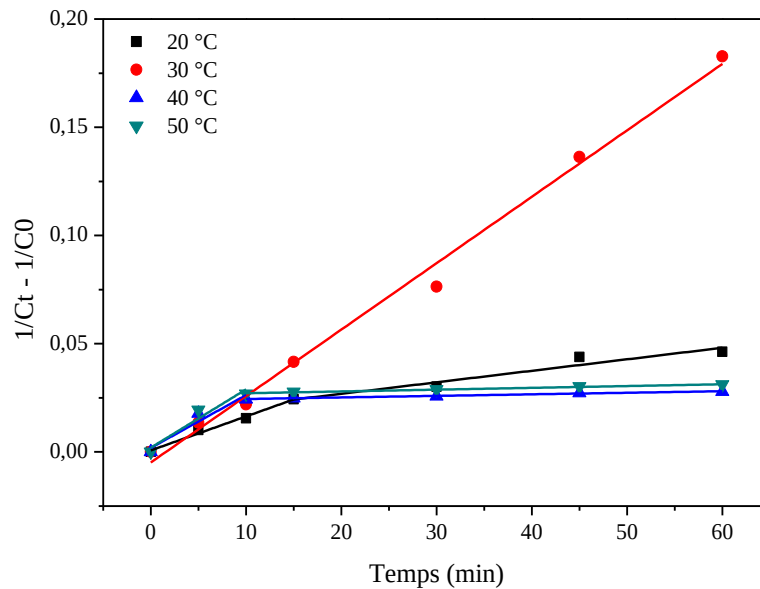


Figure VI-15 : Etude cinétique de la dégradation du NM11 à différentes températures et en fonction de temps.

Selon la Figure VI-15 (a), la réaction de dégradation de NM11 est bien ajustée au modèle cinétique de second ordre. En effet, pour la température de 30 °C la réaction est décrite en une seule phase. Cette même température, a présenté la valeur maximale de la constante de vitesse $3,07.10^{-3} \text{ mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Un même résultat a été signalé dans la littérature par Costa et al [60] dans l'analyse cinétique globale de la réaction d'oxydation Fenton. Tandis que pour les températures 20, 40 et 50 °C, les réactions ont été représentées en deux phases et les constantes de vitesses ont été bien inférieures dans la deuxième phase.

Ces expériences effectuées à différentes températures ont permis de calculer l'énergie d'activation directement à partir de deux températures T_1 et T_2 les constantes de vitesse correspondantes K_1 et K_2 . Selon la formule d'Arrhenius dans sa forme logarithmique et à partir de l'Equation VI-5 :

$$\ln k_n = -\frac{Ea}{R T_n} \ln A \quad \text{Équation VI-5}$$

D'où :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2} \right) \quad \text{Équation VI-6}$$

On aura donc la formule de l'énergie active **Ea** de la forme suivante :

$$Ea = R \left(\frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \text{Équation VI-7}$$

Température °C	1 ^{ère} phase				2 ^{ème} phase			
	Temps (min)	K (l.mg.min ⁻¹)	R ²	Ea ₁ (Kj.mol ⁻¹)	Temps (min)	K (l.mg.min ⁻¹)	R ²	Ea ₂ (Kj.mol ⁻¹)
20	0 – 15	1,57.10 ⁻³	0,982	49,49	15 - 60	0,53.10 ⁻³	0,904	8,82
30	0 – 60	3,07.10 ⁻³	0,992		-	-	-	
40	0 – 10	2,04.10 ⁻³	0,868	23,25	10 - 60	0,79.10 ⁻³	0,978	
50	0 – 10	2,69.10 ⁻³	0,876		10 - 60	0,83.10 ⁻³	0,987	

Tableau VI-5 : Paramètres cinétique de la dégradation du NM11 à différentes températures et en fonction de temps.

En première phase, dans l'intervalle de 20 à 30 °C, l'énergie d'activation a été maximale, environ 49,49 kj.mol⁻¹. Par contre, entre 40 et 50 °C, l'énergie d'activation a été inférieure, mais significative, environ 23,25 kj.mol⁻¹. Ce qui explique la sensibilité de la réaction à l'augmentation de la température. En deuxième phase, l'énergie d'activation a été assez faible de l'ordre de 8,82 Kj.mol⁻¹ et par conséquent moins sensible au changement de la température de réaction.

II.9 Recyclage du catalyseur 5Cu.3Fe-CV

En ce qui concerne la réutilisation du catalyseur 5Cu.3Fe-CV, nous avons examiné l'activité catalytique et la stabilité du matériau à plusieurs reprises dans les mêmes conditions. La régénération du catalyseur récupéré après chaque cycle a été effectuée selon le même protocole décrit dans le paragraphe II-9 de ce chapitre. En effet, le catalyseur 5Cu.3Fe-CV (2 g.l⁻¹) a été employé pendant quatre expériences pour l'oxydation de 500 ml de la solution (NM11). Après 60 min de la réaction catalytique, la solution traitée est récupérée puis analysée, de manière à définir le taux d'abattement et la concentration des ions métalliques en solution. Les résultats obtenus sont ainsi représentés sur la Figure VI-16.

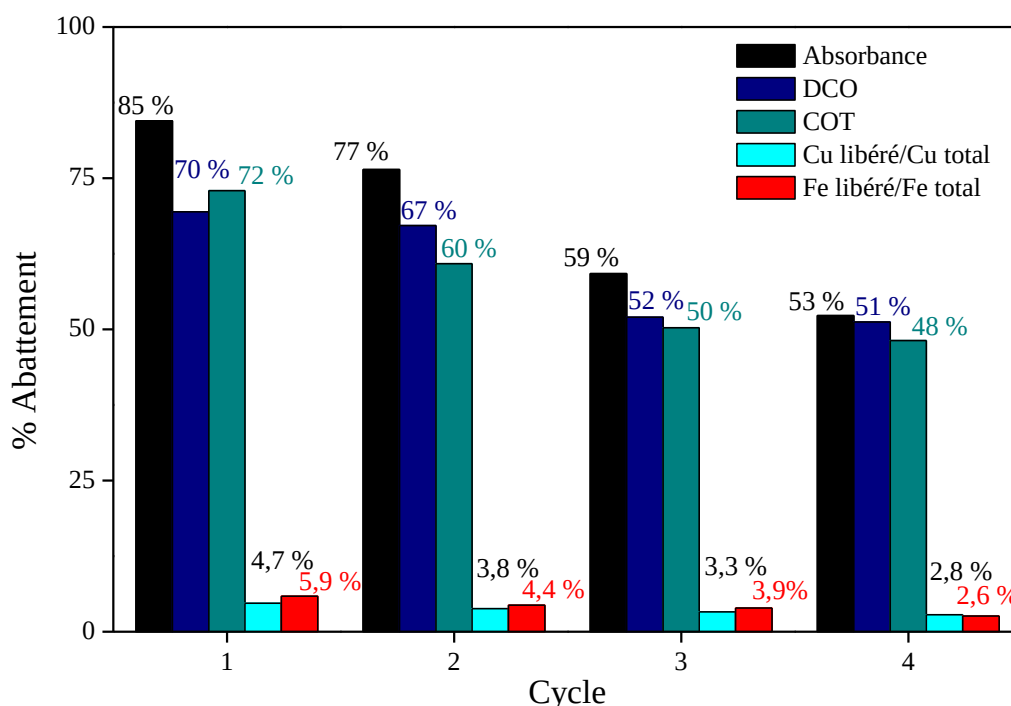


Figure VI-16 : Résultats des tests de recyclage du catalyseur 5Cu.3Fe-CV lors de l'oxydation du NM11. Conditions opératoires ; Dose de catalyseur : 2 g.l⁻¹, [NM11]₀ = 100 mg.l⁻¹, [H₂O₂] : 0,39 mol.l⁻¹, pH initial, température ambiante, temps de réaction : 1h.

Sur la Figure VI-16, on constate un maximum d'abattement pendant le premier cycle, environ 85 % de décoloration, 70 % de DCO et 72 % de COT, ceci a été accompagné d'un relargage de 4,7 % de cuivre et de 5,9 % de fer que contient le catalyseur 5Cu.3Fe-CV. De même, la performance catalytique a enregistré une diminution après le premier usage. D'ailleurs, les taux d'abattement dans le deuxième cycle ont été légèrement inférieurs (presque 8 % de moins), tandis qu'après la quatrième utilisation, la baisse a été plus marquante, environ 32 % de la décoloration, 19 % de DCO et 24 % de COT.

Cette réduction de l'efficacité du catalyseur recyclé peut être attribuée, d'une part, à une modification de la morphologie du catalyseur suite à l'agglomération des espèces actives à la surface, d'autre part, à la libération des ions métalliques qui conduit à une restriction de leur concentration au sein du catalyseur après chaque utilisation.

II.10 Conclusion

L'objectif de cette partie a été, d'examiner la performance du système catalytique utilisé (Cu.Fe-CV/H₂O₂) pour l'oxydation avancée en phase hétérogène d'une solution du colorant azoïque NM11. Les résultats obtenus révèlent une efficacité de dégradation du colorant étudié, avec un d'abattement allant jusqu'à 95 % au bout de 60 min dans les conditions optimales.

L'optimisation a été effectuée, afin de bien comprendre l'impact de chaque paramètre de façon indépendante aux autres sur l'activité catalytique du système étudié. Ces paramètres sont, la dose da catalyseur, la teneur en co-métal Cu-Fe, la concentration initiale en réactifs (NM11 et H₂O₂, ainsi que le pH et la température du mélange réactionnel. Cette étude a montré que la dégradation est influencée par tous ces facteurs, mais à des taux différents. L'ensemble de ces effets ainsi que les valeurs optimales définies sont résumés dans le *Tableau VI-6* :

<i>Paramètre</i>	<i>Intervalle d'étude</i>	<i>Effet</i>	<i>Dose optimale</i>	<i>Remarques</i>
<i>Dose de catalyseur</i>	0,5 – 2,5 g.l ⁻¹	(+/-)	2 g.l ⁻¹	<i>L'augmentation de la dose est efficace jusqu'à le seuil de la dose optimale.</i>
<i>Teneur en Co-métal</i>	2,5 à 7,5% Cu 3 à 5% Fe	(+)	5Cu.3Fe	<i>L'augmentation de la teneur est efficace, mais au-delà de la dose optimale le relargage est bien considérable.</i>
<i>Concentration initiale de NM11</i>	50 – 150 mg.l ⁻¹	(+/-)	100 mg.l ⁻¹	<i>Au-delà de 75 mg.L⁻¹, l'efficacité diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant.</i>
<i>Concentration initiale de H₂O₂</i>	0,097 – 0,97 mol.l ⁻¹	(+/-)	0,39 mol.l ⁻¹	<i>L'augmentation de la dose est efficace jusqu'à le seuil de la dose optimale.</i>
<i>pH</i>	3 - 9	(+/-)	7	<i>Efficace à pH acide et inefficace à pH neutre et basique.</i>
<i>T°</i>	20 – 50 °C	(+/-)	30 °C	<i>Efficacité maximale à T=30°C. Réduction de la dégradation à 40 et 50°C après 10 min de la réaction.</i>

Tableau VI-6 : Effet de la variation des paramètres opératoires sur la dégradation de NM11 par le procédé CWPO.

III. Oxydation catalytique du Violet basique 3 par le système Fe-CV/H₂O₂

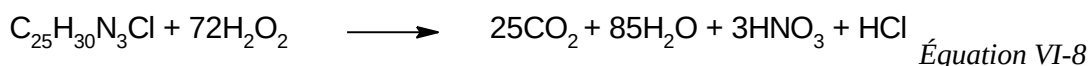
III.1 Introduction

Ce chapitre s'articule sur l'étude de l'activité catalytique du système hétérogène Fe-CV/H₂O₂, au cours de l'oxydation en voie humide du violet basique 3.

Étant donné que l'influence d'un certain nombre de facteurs expérimentaux sur la cinétique de dégradation de Violet Basique 3. Des essais paramétriques ont été mis en exécution, en faisant varier qu'un seul paramètre à la fois. Ces données opératoires ont été la dose de catalyseur, la teneur en métal de fer, la concentration initiale du colorant VB3, la concentration en H₂O₂, ainsi que le pH initial et la température du mélange réactionnel.

Un protocole identique à celui opté à l'étude antérieure, sera repris pour l'examen de la dégradation du colorant cationique VB3 par le procédé CWPO. Les résultats relevés seront ensuite discutés.

De surcroît, on note que la quantité stœchiométrique théorique en H₂O₂ nécessaire à la dégradation totale de VB3 a été déterminée à partir de l'Équation VI-8, puis cette dose sera multipliée par le facteur 2 tout au long cette étude.



III.2 Effet de la dose de catalyseur

Un certain nombre de rapports ont démontré que la dose de catalyseur avait une influence distincte sur la dégradation de divers colorants en solution [72] [93]. Ainsi, pour éviter un dosage excessif du catalyseur, de nombreux chercheurs ont signalé la valeur optimale de la dose introduite.

En fait, Chen et al [94] ont indiqué que 1,5 g.l⁻¹ a été la dose idéale du catalyseur Fe-GAC lors de la dégradation de Crystal violet. Dans le même contexte, Zhang et al [95] ont trouvé que 2,5 g.l⁻¹ du Fe-Charbon actif a été la dose optimale pour la l'ozonation catalytique du même colorant. Par conséquent, afin d'optimiser la dose optimum de catalyseur Fe-CV pour la dégradation du VB3, différentes doses situées entre 0,25 et 1,25 g.l⁻¹ du catalyseur 1Fe-CV ont été mises en évaluation.

En outre, les essais expérimentaux ont été opérés à une concentration initiale de VB3 équivalente à 20 mg.l^{-1} , une concentration en H₂O₂ de l'ordre de $0,39 \text{ mol.l}^{-1}$, au pH initial de la solution colorée et à température ambiante. La variation du taux d'abattement de VB3 en fonction du temps et en fonction de la dose de catalyseur est illustrée sur la Figure VI-17.

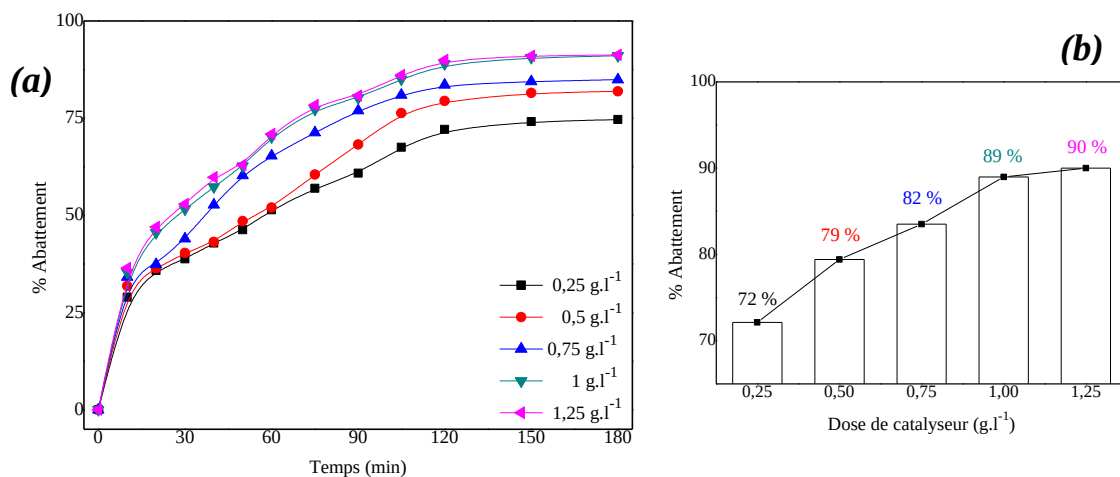


Figure VI-17 : Effet de la dose de catalyseur sur le taux d'abattement de VB3, en fonction de (a) Temps, (b) Dose de catalyseur / 120 min. Conditions opératoires: $[\text{VB3}]_0 = 20 \text{ mg.l}^{-1}$, Teneur en métal: 1% Fe, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,39 \text{ mol.l}^{-1}$, pH initial, T° ambiante.

Selon la Figure VI-17 (a), on constate que la vitesse de dégradation de VB3 a été très rapide au bout des dix premières minutes, puis elle s'est réduite entre 10 et 120 min. Ensuite, l'allure d'élimination devient plus ou moins constante lors des dernières 60 min de la réaction. Aussi, Il ressort de ces courbes qu'il y avait deux doses critiques 1 g.l^{-1} et $1,25 \text{ g.l}^{-1}$, pour lesquelles l'activité catalytique a été supérieure et les courbes de la variation du taux d'abattement en fonction de temps ont été approximativement superposées l'une sur l'autre. En parallèle, l'augmentation de la dose en catalyseur a entraîné une amélioration du rendement.

À l'équilibre ($t=120 \text{ min}$), le taux d'abattement a notablement passé de 72 à 89 % en augmentant la dose de 0,25 à 1 g.l^{-1} . Cette évolution a été attribuée à la bonne dispersion du catalyseur dans le milieu réactionnel et la disponibilité des sites actifs, ce qui favorise la génération de radicaux hydroxyles, et alors améliorer l'activité catalytique.

Cependant, une dose supérieure de $1,25 \text{ g.l}^{-1}$ a particulièrement amorti le taux de dégradation. Cela peut être expliqué par l'adsorption des molécules du colorant VB3 sur la surface du catalyseur qui atteint le stade de saturation à la dose de 1 g.l^{-1} (Figure VI-17 (b)). Donc, la dose optimale de Fe-CV pour la dégradation du VB3 s'est avérée être de 1 g.l^{-1} .

III.3 Effet de la teneur en fer

Comme signalé au *Chapitre V* dans le paragraphe de l'activité catalytique des supports, le système CV/H₂O₂ a montré une faible efficacité pour la dégradation de VB3. D'où l'intérêt d'évaluer l'influence de la charge métallique de notre catalyseur supporté Fe-CV. C'est ainsi que, l'ensemble des opérations expérimentales ont été effectuées suivant la procédure adoptée précédemment, tout en maintenant une dose de catalyseur fixe à 1 g.l⁻¹ et en variant la teneur en métal Fe entre 1 et 5 % en poids. L'illustration des résultats enregistrés a été réalisée en traçant l'évolution de taux d'abattement en fonction de temps, puis à l'équilibre, en fonction de la charge de Fe. Les deux graphiques sont groupés dans la *Figure VI-18*.

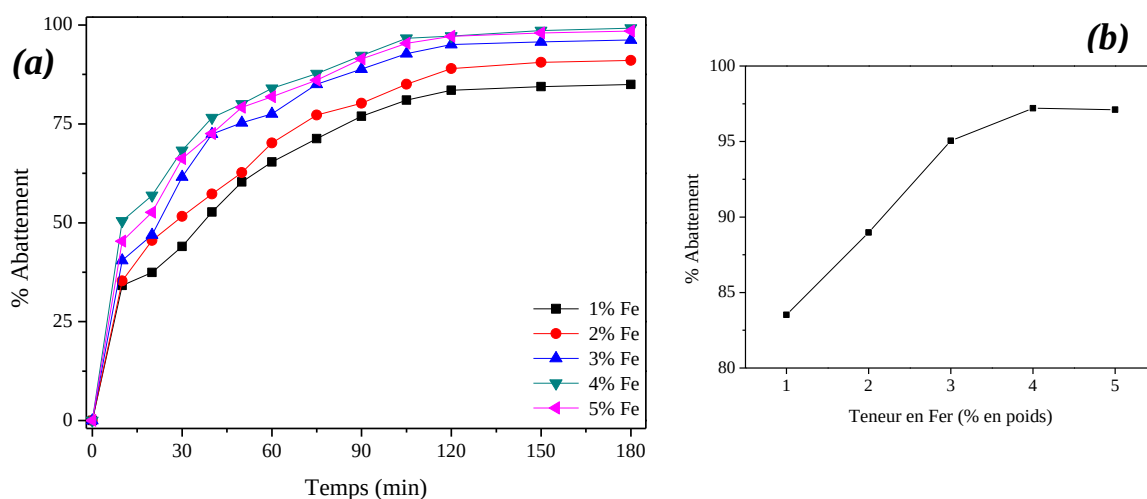


Figure VI-18 : Effet de la teneur en fer sur le taux d'abattement de VB3, en fonction de (a) Temps, (b) Teneur en Fe / 120 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 1 g.l⁻¹, [VB3]₀ = 20 mg.l⁻¹, [H₂O₂] = 0,39 mol.l⁻¹, pH initial, T° ambiante.

D'après la *Figure VI-18 (a)*, on note une allure d'abattement de VB3 ressemblant à celle obtenue lors de l'optimisation de la dose de catalyseur Fe-CV; c'est-à-dire une dégradation très rapide au début de la réaction suivie par une régression de vitesse, avant de devenir pratiquement stable à la fin.

En plus, c'était évident que l'augmentation de la teneur en fer avait un impact positif sur l'activité catalytique et alors sur la performance du système appliqué. Un résultat pareil a été rapporté par Hameed et al [96] pour la décoloration hétérogène d'un colorant (*bleu réactif 4*) par un catalyseur Fe-Argile de type Fenton. Ceci a été attribué à la génération accrue des radicaux hydroxyles dans le système.

Également, au bout de 120 min les réactions ont atteint un état d'équilibre. En effet, un abattement maximal d'environ 97 % a été obtenu pour la charge de 4 % Fe. Cependant, au-delà de cette teneur, aucune amélioration n'a été enregistrée (Figure VI-18 (a)). Ceci peut être expliqué par le fait que l'excès des ions Fe engendre un effet « Scavenger » pour les radicaux hydroxyles, ce qui induit à une limitation de l'activité catalytique. En conséquence, nous avons poursuivi nos expériences en utilisant le catalyseur 4Fe-CV.

III.4 Effet de la concentration initiale de VB3

Un autre examen a été mené pour étudier l'influence de la concentration initiale du colorant cationique VB3. Diverses concentrations entre 20 et 50 mg.L⁻¹ ont été testées, lorsque tous les paramètres ont été maintenus invariables. Partant, le système 4Fe-CV/H₂O₂ a été notamment évalué pour la dégradation de VB3 par le procédé CWPO et les résultats obtenus sont représentés sur la Figure VI-19.

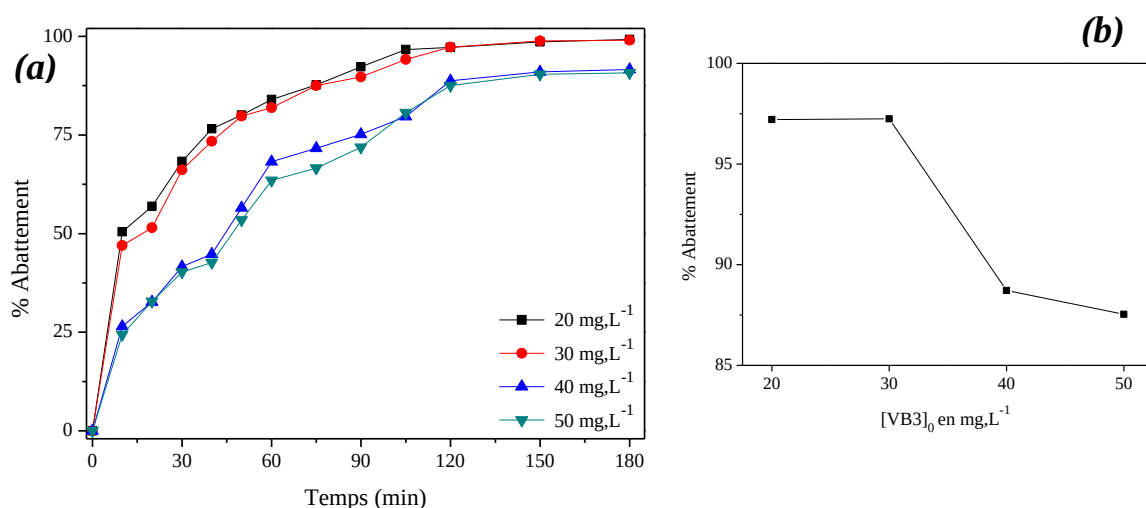


Figure VI-19 : Effet de la concentration initiale de VB3 sur le taux d'abattement, en fonction de (a) Temps, (b) [VB3]₀/120 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 1 g.L⁻¹, Teneur en Fe : 4 %, [H₂O₂] = 0,39 mol.L⁻¹, pH initial, T° ambiante.

Habituellement, une concentration initiale élevée en polluant organique contribue directement à la réduction de l'efficacité du traitement. C'est le cas observé pour le colorant VB3 lors de cette étude. En ce qui concerne l'évolution du taux d'abattement en fonction du temps, on distingue deux groupes de courbes qui ont presque la même allure (Figure VI-19 (a)).

D'un côté, la paire correspondante aux concentrations 20 et 30 mg.L⁻¹ a clairement présentée une activité catalytique supérieure, qui se manifeste par la vitesse élevée au début du processus. De l'autre côté, le doublet correspondant aux concentrations 40 et 50 mg.L⁻¹ a montré, comme on s'y attendait, une efficacité de dégradation inférieure.

À l'équilibre, le taux d'abattement reste constant, au voisinage de 97 %, en augmentant la concentration de VB3 de 20 à 30 mg.l⁻¹. En revanche, à des concentrations plus élevées, le taux d'abattement a nettement diminué jusqu'à 88 % (*Figure VI-19 (b)*).

L'activité manquante peut être due aux réactions qui se produisent à l'interface, entre les radicaux hydroxyles générés sur les sites actifs et les molécules adsorbées à la surface. D'ailleurs, lorsque la concentration du colorant est trop élevée, la disponibilité des sites actifs diminue en raison du comportement compétitif des molécules. Également, les produits intermédiaires de l'oxydation de VB3 peuvent entrer en compétition pour les sites actifs, ce qui peut limiter l'interaction des molécules avec ces derniers [97]. De ce qui précède, on peut conclure que la concentration initiale optimale du VB3 est 30 mg.l⁻¹.

III.5 Effet de la concentration d'oxydant H₂O₂

Au cours de cette étude, nous avons analysé l'impact du peroxyde d'hydrogène sur l'activité catalytique, en faisant varier sa concentration initiale entre 0,19 et 1,96 mol.l⁻¹.

On se basant sur l'équation VI-8 énoncée au début de cette partie, nous avons déterminé la quantité stœchiométrique théoriquement nécessaire pour la minéralisation complète de 100 ml de VB3 à une concentration de 30 mg.l⁻¹.

Lors des expériences exécutées dans cette partie, nous avons multiplié la dose calculée par un facteur de 2, à savoir compenser la réduction des espèces actives due à certaines réactions chimiques subalternes. Par conséquent, la quantité introduite a été 10,59 mmol. En vue de bien présenter les résultats obtenus, nous avons tracé la variation de la cinétique de dégradation de VB3 en fonction de temps, puis en fonction de la concentration de H₂O₂. La *Figure VI.20* rassemble les deux tracés.

Comme prévu, les concentrations élevées en oxydant ont significativement amélioré l'activité catalytique, en raison de la génération optimale des radicaux hydroxyles. La *Figure VI-20* dévoile une élévation de la vitesse de réaction proportionnelle à l'augmentation de la concentration en H₂O₂. De plus, en dessous de 0,78 mol.l⁻¹, l'allure de dégradation a été plus lente, ce qui est tout à fait logique à cause de la génération insuffisante de radicaux hydroxyles [98].

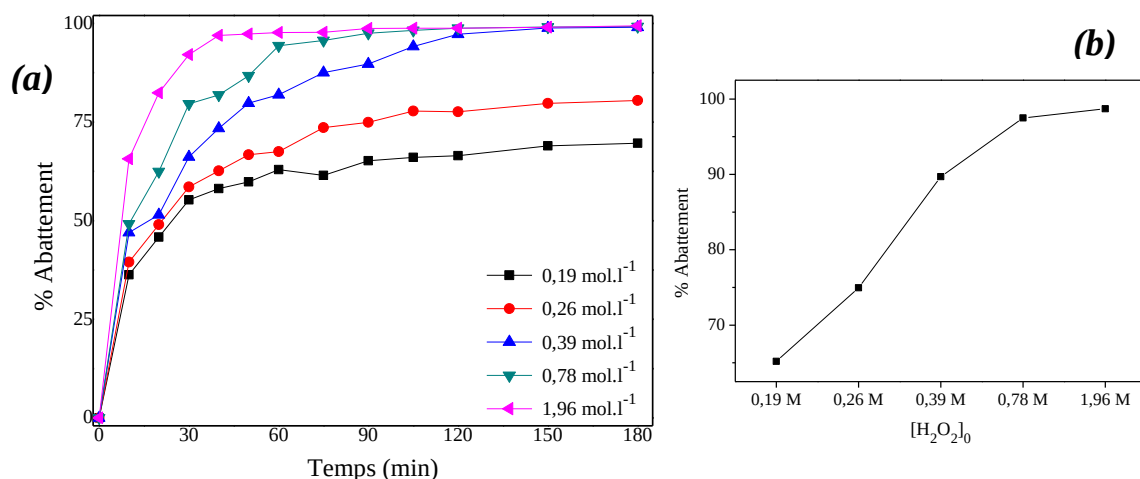


Figure VI-20 : Effet de la concentration de H₂O₂ sur le taux d'abattement, en fonction de (a) Temps, (b) [H₂O₂]/90 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 1 g.l⁻¹, Teneur en Fe : 4 %, [VB3]₀ = 30 mg.l⁻¹, pH initial, T° ambiante.

En outre, la meilleure performance a été notée à la concentration de 1,96 mol.l⁻¹ avec un taux d'abattement de l'ordre de 92 % après seulement 30 min. En même temps, 80 % d'abattement a été obtenu pour la concentration 0,78 mol.l⁻¹, et entre 55 et 66 % pour celles comprises entre 0,19 et 0,39 mol.l⁻¹. En parallèle, au bout de 90 min, le pourcentage de dégradation a été au voisinage de 97 % pour les deux concentrations 0,78 et 1,96 mol.l⁻¹, ainsi que les deux solutions correspondantes ont été pratiquement décolorées. De ce fait, on s'est limité à la concentration de 0,78 mol.l⁻¹ au cours des prochains essais.

III.6 Effet de pH

Étant donné que le pH des effluents textiles varie dans une large gamme de mesure, l'oxydation catalytique des colorants est impérativement impactée par cette variété [99]. Également, la charge de surface des catalyseurs hétérogène est affectée, en raison de la dissolution des ions métalliques en milieu très acide (pH < 5).

Par conséquent, dans l'intention de limiter les réactions catalytiques homogènes au cours de la dégradation du VB3 par le procédé CWPO, nous avons examiné l'influence du pH du milieu réactionnel entre pH 5 et pH 11. En outre, le pH des solutions colorées a été ajusté en ajoutant NaOH (0,1 mol.l⁻¹) ou bien HCL (0,1 mol.l⁻¹). Aussi, vu le temps court de la réaction d'oxydation du VB3, la cinétique a été menée pendant 60 min. Les résultats de dégradation du VB3 en fonction du pH dans les conditions optimales déterminées précédemment sont affichés sur la Figure VI-21.

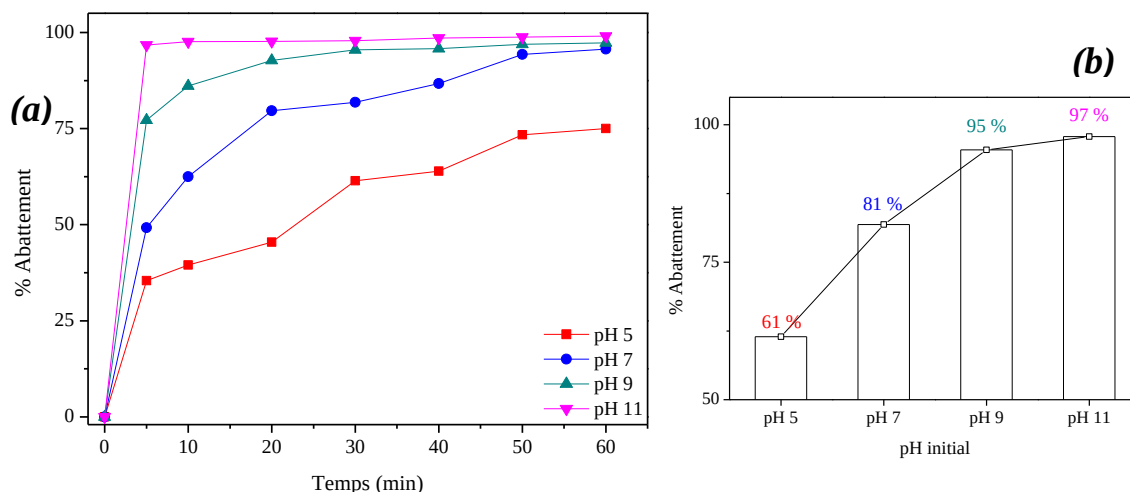


Figure VI-21 : Effet de pH initial de la solution sur le taux d'abattement de VB3, en fonction de (a) Temps, (b) pH initial / 5 min. Conditions opératoires: Dose de catalyseur $1,5g.l^{-1}$, Teneur en Fe : 4 %, $[VB3]_0 = 30 mg.l^{-1}$, $[H_2O_2] : 0,78 mol.l^{-1}$, T° ambiante.

Selon les résultats présentés sur la Figure VI-21, dans les conditions alcalines, l'activité catalytique du 4Fe-CV a été optimale et la vitesse de dégradation du VB3 a été relativement très élevée. D'ailleurs, au bout de 5 min de la réaction, les taux d'abattement ont été supérieurs à 95 % pour les solutions à pH 9 et pH 11.

En effet, lorsque le pH du milieu est supérieur au pH_{pzc} du catalyseur 4Fe-CV, la surface de ce dernier devient chargée négativement. Ce qui favorise l'attraction électrostatique entre la charge positive du colorant cationique VB3 et la charge négative du catalyseur utilisé. Par conséquent, l'augmentation du pH du mélange réactionnel a considérablement amélioré l'activité catalytique. Tandis que, pour une solution acide ou neutre, le rendement catalytique et l'allure de la réaction d'oxydation ont été moins intenses, dont les taux d'abattement ont été de l'ordre de 61 et 81 % pour les solutions à pH 5 et pH 7, respectivement.

En dépit de cela, la performance de dégradation a été maximale dans l'intégralité de la marge de pH (7 – 11), ce qui indique que l'oxydation catalytique du colorant VB3 en présence de 4Fe-CV, a été véritablement efficace dans la plage étudiée.

III.7 Effet de la température

La température est un facteur principal durant la réaction catalytique, et particulièrement en ce qui concerne les processus à application environnementale. Par ailleurs, lorsque la température du milieu réactionnel augmente, l'oxydation se produit à un rythme plus rapide, en raison de la dépendance exponentielle de la constante cinétique de ce paramètre [100].

Par conséquent, quatre différentes températures de réactions (20, 30, 40 et 50 °C) ont été testées pour étudier l'influence de ce facteur sur l'élimination du VB3 par le procédé CWPO. Les expériences ont été exécutées à température constante, contrôlée au moyen d'un thermomètre et sous agitation continue de 500 *tr.min*⁻¹.

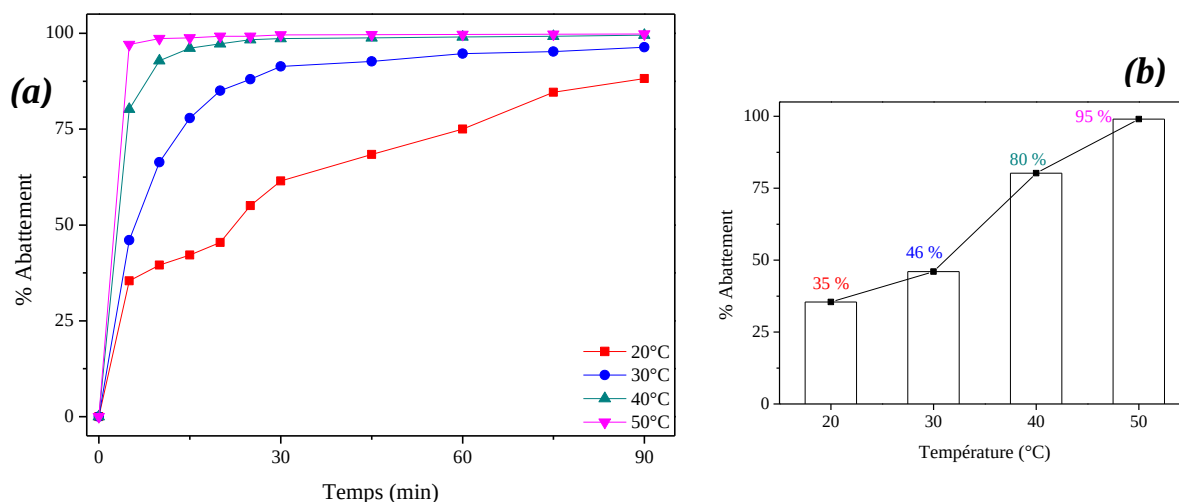


Figure VI-22 : Effet de la température de solution sur le taux d'abattement, en fonction de (a) Temps, (b) $T^\circ / 5 \text{ min}$. Conditions opératoires: Dose de catalyseur 1g.l⁻¹, Teneur en Fe : 4 %, [VB3]₀ = 30 mg.l⁻¹, [H₂O₂] : 0,78 mol.l⁻¹, pH initial.

La Figure VI-22 indique que l'activité catalytique a été largement influencée par l'augmentation de la température. En effet, une température plus élevée, augmente la vitesse de réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le catalyseur 4Fe-CV, en favorisant la génération des espèces oxydantes telles que, les radicaux hydroxyles [101]. Également, la haute température fournit plus d'énergie aux molécules du réactif pour écraser la barrière de l'énergie d'activation [102].

Par conséquent, à 20 et à 30 °C, les taux d'abattement après 5 min de la réaction ont été vers 35 et 46 %. Puis, en passant à 40 et à 50 °C, les rendements ont été de l'ordre de 80 et 95 %, respectivement. Toutefois, après une heure de la réaction, le taux d'abattement du VB3 a été quasiment similaire dans l'intervalle de 30 à 50 °C, avec environ 99 %.

III.8 Etude cinétique

En vue d'étudier l'aspect cinétique de la réaction d'oxydation catalytique de VB3, les résultats obtenus dans les trente premières minutes ont été utilisés pour appliquer la corrélation cinétique décrite par un modèle de premier ordre selon l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_i} \right) = -Kt \quad \text{Équation VI-9}$$

La valeur K est déterminée graphiquement à partir de la pente de la droite $\ln (C_t/C_i)$ en fonction du temps t .

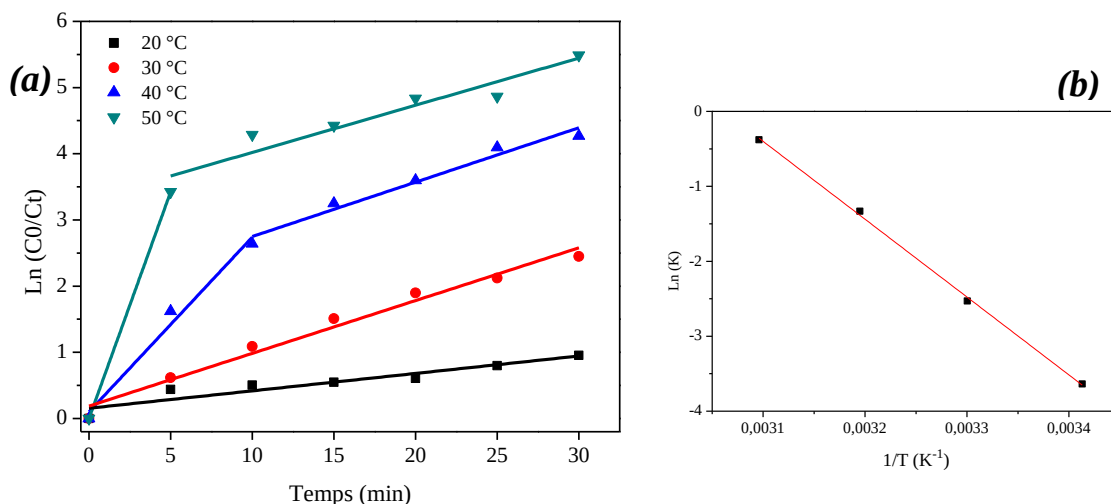


Figure VI-23 : Etude cinétique de la dégradation du VB3 à différentes températures et en fonction de temps.

Comme montré sur la Figure VI-23 (a), le modèle cinétique de premier ordre présente deux phases aux températures 40 et 50 °C, dont la durée de la première phase a été très courte.

Les énergies d'activation de la dégradation de VB3 ont été calculées à partir de la loi d'Arrhenius en traçant la courbe de $\ln K$ en fonction de $1/T$ (Figure VI-23 (b)), les valeurs enregistrées sont regroupées dans le Tableau VI-7.

Température °C	Temps (min)	K (min ⁻¹)	R^2
20	0 – 30	0,02632	0,86805
30	0 – 30	0,07972	0,97452
40	0 – 10	0,26397	0,9627
50	0 – 05	0,68467	0,89937
E_a (Kj.mol⁻¹)	86,36		0,9985

Tableau VI-7 : Paramètres cinétique de la dégradation du VB3 à différentes températures et en fonction de temps.

Selon le Tableau VI-7, l'élévation de la température de 20 à 50 °C a augmenté très largement la vitesse de la réaction de dégradation du VB3, à savoir que la constante de vitesse a été maximale à la température de 50 °C, 0,68467 min⁻¹. En plus, l'énergie d'activation obtenue a été de l'ordre de 86,36 Kj.mol⁻¹.

III.9 Recyclage du catalyseur 4Fe-CV

Afin de vérifier le potentiel de recyclage du catalyseur 4Fe-CV, nous avons examiné son activité et sa stabilité lors de l'oxydation du VB3 dans des conditions expérimentales semblables à quatre reprises. Au bout de chaque cycle, le catalyseur est récupéré puis lavé par de l'eau ultra pure et ensuite séché à l'étuve (70 °C/12 h).

En fait, une dose de 2 g.l⁻¹ du catalyseur 4Fe-CV a été employée pendant les quatre cycles pour l'oxydation de 500 ml de la solution à traiter.

Également, pour vérifier la performance catalytique après chaque cycle, la solution du VB3 est récupérée puis analysée, dans le but de définir le taux d'abattement (*Absorbance*, *DCO* et *COT*) et de mesurer la quantité relarguée des ions de fer. Les résultats enregistrés sont représentés sur la Figure VI-24.

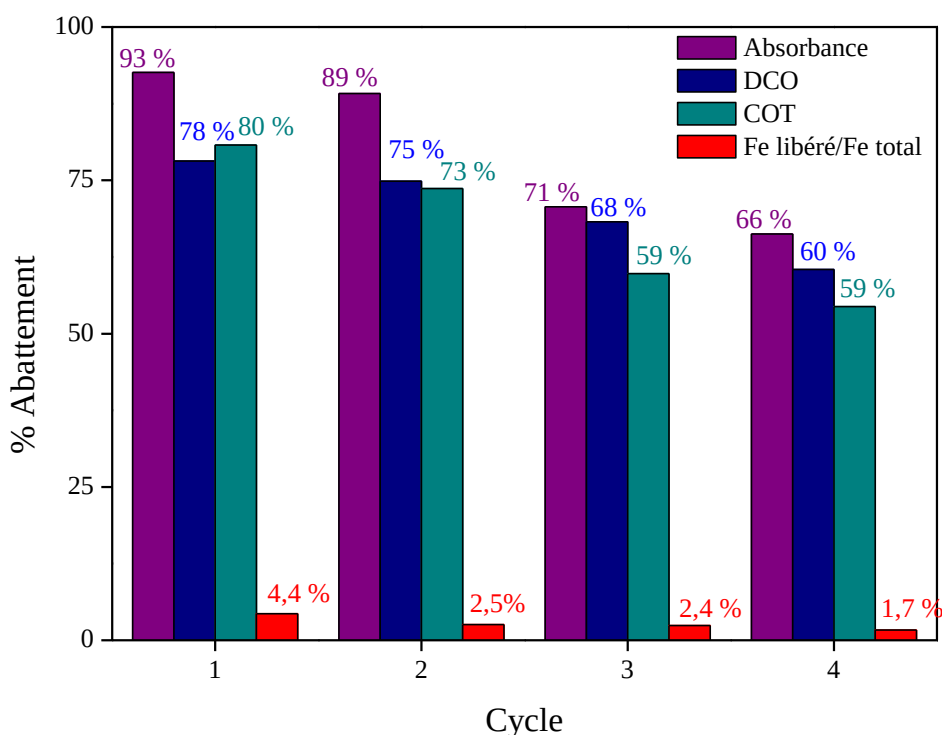


Figure VI-24 : Résultats des tests de recyclage du catalyseur 4Fe-CV lors de l'oxydation du VB. Conditions opératoires ; Dose de catalyseur : 1 g.l⁻¹, [VB3]₀ = 30 mg.l⁻¹, [H₂O₂] : 0,78 mol.l⁻¹, pH initial, température ambiante, temps de réaction : 1h.

D'une part, le catalyseur 4Fe-CV a montré une bonne activité catalytique qui se manifeste par un taux d'abattement assez élevé pendant les deux premiers cycles, puis cette activité a légèrement diminué durant le troisième et le quatrième cycle. D'autre part, la quantité des ions de fer libérés en solution après chaque cycle a été inférieure à 4,4 %, ce qui explique la stabilité significative du catalyseur recyclé.

En outre, le taux de décoloration a été supérieur par rapport à l'abattement de la DCO et du COT. Ceci est généralement attribué à la minéralisation incomplète de la solution du VB3, c'est-à-dire la présence de certains sous-produits qui n'apparaissent pas sur l'analyse spectroscopique UV-visible.

III.10 Conclusion

En résumé, l'étude de la dégradation du colorant cationique violet basique 3 par le procédé CWPO, nous a permis d'évaluer la performance catalytique du système Fe-CV/H₂O₂.

Ce dernier a révélé une activité catalytique supérieure qui a entraîné un excellent taux d'abattement dans les conditions opératoires optimales, allant à 99 % au bout de 10 min de réaction.

Au cours de cette partie, l'examen des paramètres expérimentaux influençant la réaction catalytique a démontré d'une part que le colorant modèle employé pouvait être entièrement oxydé, et d'autre part que l'efficacité du catalyseur pouvait être largement améliorée par l'optimisation de ces facteurs. Les résultats obtenus sont affichés sur le Tableau VI-8.

Paramètre	Intervalle d'étude	Effet	Dose optimale	Remarques
Dose de catalyseur	0,25 – 1,25 g.l ⁻¹	(+/-)	1 g.l ⁻¹	L'augmentation de la dose en Fe-CV est efficace jusqu'à le seuil de 1 g.l ⁻¹ .
Teneur en métal	1 à 5% Fe	(+/-)	4 %	L'augmentation de la teneur est efficace, mais au-delà de la dose optimale l'amélioration n'est pas significative.
Concentration initiale de VB3	10 – 50 mg.l ⁻¹	(-)	30 mg.l ⁻¹	L'efficacité diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant.
Concentration initiale de H ₂ O ₂	0,19 – 1,96 mol.l ⁻¹	(+/-)	0,78 mol.l ⁻¹	L'augmentation de la dose est efficace jusqu'à le seuil de la dose optimale.
pH	5 - 11	(+)	11	Efficace dans une large gamme de pH.
T°	20 – 50 °C	(+)	50 °C	Efficacité maximale à T=50°C.

Tableau VI-8 : Effet de la variation des paramètres opératoires sur la dégradation de VB3 par le procédé CWPO.

Chapitre VII.

***MODÉLISATION DE L'OXYDATION CATALYTIQUE D'UN
MÉLANGE DE COLORANTS***

Introduction

La recherche sur le procédé *CWPO* a été principalement focalisée sur la mise au point des catalyseurs solides hautement actifs et stables. En plus, l'objectif de l'étude cinétique a été généralement concentré sur l'amélioration de l'efficacité des systèmes utilisés, à travers l'optimisation des conditions opératoires.

En outre, le plus grand nombre de travaux portant sur l'oxydation catalytique des colorants textiles ont exécuté leurs expériences sur des solutions artificielles contenant un seul composant modèle. Néanmoins, les eaux usées industrielles possèdent habituellement des systèmes complexes composés de plusieurs colorants. De ce fait, l'étude de ces systèmes multi-pollués suscite un intérêt grandissant.

Pour s'approcher un peu de la réalité, le chapitre en cours touche sur la dégradation de divers mélanges de colorants, en présence des trois catalyseurs les plus performants parmi ceux étudiés.

En premier lieu, nous avons examiné une solution de mélange binaire, préparée à partir de deux colorants de même charge (*anionique*), à savoir le *RD28* et le *NM11*. Ce mélange a été dénommé *RD28/NM11*.

En second lieu, nous avons établi un mélange binaire, préparé à partir de deux colorants ayant des charges opposées (*anionique RD28 - cationique VB3*). Ce mélange a été dénommé *RD28/VB3*.

En dernier lieu, nous avons étudié un mélange ternaire des trois colorants modèles *RD28*, *NM11* et *VB3*. Ce mélange a été dénommé *RD28/NM11/VB3*.

Les études accomplies dans les chapitres précédents ont montré que les catalyseurs préparés possèdent, d'une part, une activité qui dépend de certains paramètres plus que d'autres, en particulier, la concentration initiale de l'oxydant H_2O_2 et le *pH* du milieu réactionnel. D'autre part, ces catalyseurs ont présenté une sélectivité distincte envers chacun des colorants étudiés.

Par conséquent, cette partie sera consacrée à l'étude de la dégradation des mélanges de colorants prédéfinis à l'aide d'une approche statistique dite « *les plans d'expérience* ».

Cette technique consiste à réaliser la modélisation des principaux facteurs impactant la réaction d'oxydation, en exécutant un modèle mathématique qui permet de décrire l'évolution du taux d'abattement en fonction de ces facteurs, afin d'aboutir à la performance optimale du système catalytique appliqué.

Dans les annexes, nous allons présenter brièvement un petit rappel théorique sur les plans d'expériences, avant de détailler l'application expérimentale de la modélisation du procédé CWPO.

I. Modélisation de l'oxydation catalytique d'un mélange de colorant

I.1 Introduction

Étant donné que l'outil des plans d'expériences constitue un excellent moyen pour examiner l'effet individuel et l'effet de l'interaction des facteurs influençant l'étude envisagée, de façon simultanée [105]. Nous avons s'orienter vers cette voie, afin d'élaborer une modélisation du procédé CWPO, adopté pour la dégradation d'une série de mélange de colorants.

Lors du présent travail, le catalyseur employé, la dose l'oxydant H_2O_2 et le pH du milieu réactionnel ont été considérés comme les facteurs influents, tandis que les autres paramètres tels que la dose du catalyseur, la concentration initiale du colorant ont été maintenus constants aux valeurs optimales déterminées dans les chapitres précédents.

Ainsi, l'oxydation catalytique des mélanges artificiels étudiés a été effectuée en faisant varier ces paramètres à trois niveaux, en vue de les optimiser et d'évaluer les interactions entre eux. Trois séries d'un plan factoriel complet à trois niveaux 3^3 , dont chacun comporte 27 essais à exécuter pour étudier les trois mélanges.

I.2 Formulation du problème

Notre étude s'appuie sur l'évaluation de l'activité et de la sélectivité des trois catalyseurs affiliés, 7,5Cu-CV, 5Cu.3Fe-CV et 4Fe-CV, pour l'oxydation catalytique d'une série de mélanges contenant deux ou trois colorants anioniques ou cationiques. Les différents mélanges de colorants étudiés, ainsi que les longueurs d'ondes maximales correspondantes sont regroupés dans le tableau suivant :

Type de mélange	Mélange	λ max du colorant (nm)			λ max initiale du mélange (nm)
		RD28	NM11	VB3	
Binaire	RD28/NM11	500	540	595	502
	RD28/VB3				515
Ternaire	RD28/NM11/VB3				535

Tableau VII-1 : Longueurs d'ondes maximales des quatre mélanges étudiés.

I.3 Objectif de l'étude

Les objectifs de cette étude s'articulent sur trois axes majeurs. Premièrement, l'analyse de l'effet des divers facteurs influent le taux d'abattement de chacun des mélanges à traiter.

Deuxièmement, la modélisation de l'oxydation catalytique des trois mélanges, en identifiant la relation entre le taux d'abattement et les trois facteurs, ainsi que l'influence de l'interaction entre ces derniers. Troisièmement, l'optimisation du procédé du traitement (CWPO) à travers la démarche de surface de réponse, en explorant les niveaux optimaux des facteurs permettant d'aboutir un taux d'abattement maximal.

1.4 Facteurs influents et niveaux choisis

Tenant compte des résultats obtenus lors des études antérieures, pour l'oxydation catalytique des trois colorants modèles. D'un côté, nous avons désigné le type de catalyseur utilisé (*facteur discret*), la dose d'oxydant H_2O_2 et le *pH* du milieu réactionnel (*facteur continu*), comme facteurs influençant la réaction étudiée. De l'autre côté, nous avons soigneusement choisi les domaines des facteurs, en fixant les niveaux correspondants aux chacun d'eux.

En effet, concernant le premier facteur « *type de catalyseur* », les niveaux en été définis selon l'approche suivante :

-Niveau 1 : le catalyseur le plus performant envers la dégradation du colorant du mélange étudié.

-Niveau 2 : le catalyseur le plus performant envers la dégradation du deuxième colorant du mélange étudié.

-Niveau 3 : un ratio des deux catalyseurs les plus performants pour la dégradation des deux colorants composant le mélange étudié.

En parallèle, concernant le deuxième facteur « *dose d' H_2O_2* », les niveaux ont été définis comme suit :

-Niveau bas : $1 \times$ la dose stœchiométrique nécessaire pour dégrader totalement le mélange étudié.

-Niveau zéro : $2 \times$ dose stœchiométrique nécessaire pour dégrader totalement le mélange étudié

-Niveau haut : $3 \times$ dose stœchiométrique nécessaire pour dégrader totalement le mélange étudié.

En outre, concernant le troisième facteur « *pH du milieu* », les niveaux en été définis dans un intervalle allant de 3 à 11.

I.5 Réalisation des essais

Tous d'abord, il faut bien noter que les valeurs optimales définies lors des études précédentes, telles que la dose de catalyseur, la concentration initiale du colorant et la concentration de l'oxydant ont été maintenues constantes.

Aussi, le même protocole opératoire adopté auparavant a été reproduit, en mettant sous agitation constante (500 tr.min^{-1}) et à température ambiante, un volume de 100 ml de solution binaire et 150 ml de solution ternaire. Ensuite, un volume de 5 ml a été prélevé après 60 min de contact, puis la solution prélevée a été filtrée par un filtre à seringue de diamètre $0,45 \mu\text{m}$.

Enfin, le spectre l'absorbance de la solution filtrée a été obtenu instantanément au moyen d'un spectrophotomètre UV-visible LABTRON LUS-A30. Par conséquent, on calcule ainsi le taux d'abattement qui représente la réponse de cette étude, en déterminant la valeur d'absorbance correspondante à la longueur d'onde maximale.

$$\% \text{ Abattement} = \left[\frac{(Abs_0 - Abs_f)}{Abs_0} \right] \times 100 \quad \text{Équation VII-1}$$

D'une part, les facteurs et les niveaux correspondants aux trois mélanges sont rassemblés dans le *Tableau VII-2*.

Mélange	Notation codée	Facteur	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
RD28/NM11	X1	Type de Catalyseur	7,5Cu-CV	5Cu.3Fe-CV	7,5Cu-CV 5Cu.3Fe-CV
	X2	Dose H_2O_2 (mmol)	13,58	27,16	40,74
	X3	pH	3	5	7
RD28/VB3	V1	Type de Catalyseur	7,5Cu-CV	4Fe-CV	7,5Cu-CV 4Fe-CV
	V2	Dose H_2O_2 (mmol)	10,82	21,64	32,46
	V3	pH	5	8	11
RD28/NM11/VB3	Z1	Type de Catalyseur	7,5Cu-CV	5Cu.3Fe-CV	4Fe-CV
	Z2	Dose H_2O_2 (mmol)	16,23	32,46	48.69
	Z3	pH	3	7	11

Tableau VII-2 : Niveaux des facteurs pour les trois mélanges étudiés.

D'autre part, les volumes, les concentrations initiales des solutions mères et les doses des catalyseurs adoptés pour chaque mélange, sont présentés le *Tableau VII-3*.

Mélange	Volume (ml)	Concentration initiale (mg.l ⁻¹)			Dose du catalyseur (g.l ⁻¹)		
		RD28	NM11	VB3	7,5Cu-CV	5Cu.3Fe-CV	4Fe-CV
RD28/NM11	100	125	100	-	1,5	2	-
RD28/VB3	100	125	-	30	1,5	-	1
RD28/NM11/VB3	150	125	100	30	1,5	2	1

Tableau VII-3 : Conditions expérimentales fixes des trois mélanges étudiés.

I.6 Construction du plan d'expériences

Afin d'étudier les différents effets et interactions entre eux, la modélisation et l'optimisation de procédé utilisé, nous avons construit une matrice d'expérience et exécuté les divers calculs et représentations graphiques à l'aide du logiciel **MINITAB 17**.

II. Modélisation de l'oxydation catalytique du mélange RD28/NM11

II.1 Spectre UV- visible du mélange RD28/NM11

La *Figure VII-1* représente les spectres d'absorbance des deux colorants anioniques RD28 et NM11, ainsi que le mélange binaire RD28/NM11.

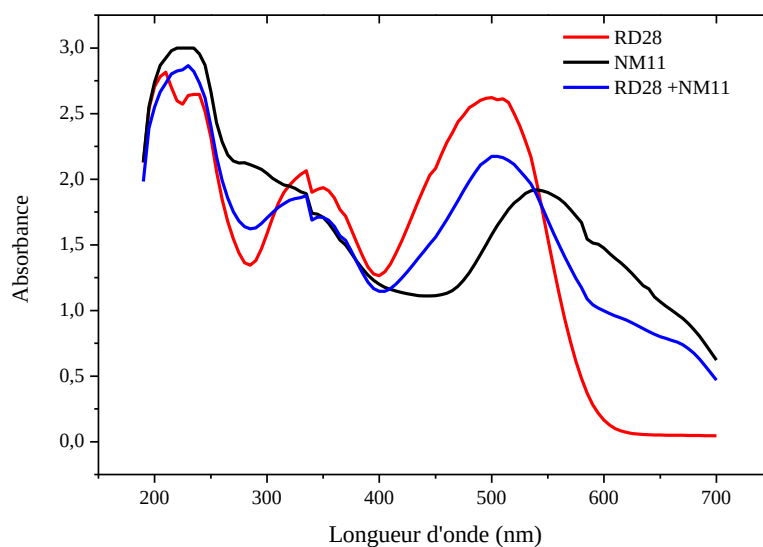


Figure VII-1 : Evolution des spectres UV-visible de RD28, NM11 et RD28/NM11.

II.2 Tableau d'expérimentation

La matrice d'expérience retenue pour cette étude est présentée par le Tableau VII-4, dont chaque colonne correspond à un facteur (*d'où 3 colonnes*), et chaque expérience est affichée sur une ligne (*d'où 27 lignes*). Le taux d'abattement de chaque expérience est ainsi mentionné sur le tableau.

N° d'expérience	Type de Catalyseur (X1)	Dose de H_2O_2 (X2)	pH du milieu réactionnel (X3)	% Abattement (Y)
1	7,5Cu-CV	13,58	3	42,6134
2	7,5Cu-CV	13,58	5	71,2595
3	7,5Cu-CV	13,58	7	65,4494
4	7,5Cu-CV	27,16	3	44,7732
5	7,5Cu-CV	27,16	5	73,9583
6	7,5Cu-CV	27,16	7	66,9944
7	7,5Cu-CV	40,74	3	43,8373
8	7,5Cu-CV	40,74	5	74,5265
9	7,5Cu-CV	40,74	7	66,7135
10	5Cu.3Fe-CV	13,58	3	79,7531
11	5Cu.3Fe-CV	13,58	5	88,5966
12	5Cu.3Fe-CV	13,58	7	83,9176
13	5Cu.3Fe-CV	27,16	3	86,4485
14	5Cu.3Fe-CV	27,16	5	90,3542
15	5Cu.3Fe-CV	27,16	7	89,0674
16	5Cu.3Fe-CV	40,74	3	87,2325
17	5Cu.3Fe-CV	40,74	5	90,1174
18	5Cu.3Fe-CV	40,74	7	89,1311
19	7,5Cu-CV / 5Cu.3Fe-CV	13,58	3	75,3780
20	7,5Cu-CV / 5Cu.3Fe-CV	13,58	5	82,0739
21	7,5Cu-CV / 5Cu.3Fe-CV	13,58	7	67,8839
22	7,5Cu-CV / 5Cu.3Fe-CV	27,16	3	63,3477
23	7,5Cu-CV / 5Cu.3Fe-CV	27,16	5	79,0322
24	7,5Cu-CV / 5Cu.3Fe-CV	27,16	7	59,8876
25	7,5Cu-CV / 5Cu.3Fe-CV	40,74	3	66,7387
26	7,5Cu-CV / 5Cu.3Fe-CV	40,74	5	78,0379
27	7,5Cu-CV / 5Cu.3Fe-CV	40,74	7	69,0543

Tableau VII-4 : Plan d'expérimentation pour l'étude du mélange binaire RD28/NM11 et résultats.

II.3 Codage des facteurs

Le plan d'expériences est constitué de trois facteurs : le type de catalyseur, la dose de H_2O_2 (mmol) et le pH du milieu réactionnel qui agissent sur la réponse (Taux d'abattement %) ; étant donné que ces facteurs possèdent de différentes unités et différents aspects (statique et dynamique), il sera difficile de les comparer.

Par conséquent, nous avons adopté un codage afin de pouvoir comparer et calculer toutes les valeurs des facteurs trouvées entre les deux bornes -1 et $+1$, et donc avoir la capacité de traiter ces données adimensionnelles et les modéliser à partir des données brutes.

Alors, la valeur du niveau haut de chaque paramètre a été assignée par la valeur codée ($+1$), celle correspondante au niveau bas a été assignée par la valeur codée (-1) et celle relative au niveau intermédiaire a été assignée par la valeur codée (0).

Une fois le codage des différents facteurs est obtenu, nous construisons la matrice d'expérience associée tout en maintenant la réponse (*taux d'abattement*) sous sa forme réelle.

N° d'expérience	Type de Catalyseur (X1)	Dose de H_2O_2 (X2)	pH du milieu réactionnel (X3)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	1
4	-1	0	-1
5	-1	0	0
6	-1	0	1
7	-1	1	-1
8	-1	1	0
9	-1	1	1
10	0	-1	-1
11	0	-1	0
12	0	-1	1
13	0	0	-1
14	0	0	0
15	0	0	1
16	0	1	-1
17	0	1	0
18	0	1	1
19	1	-1	-1
20	1	-1	0
21	1	-1	1
22	1	0	-1
23	1	0	0
24	1	0	1
25	1	1	-1
26	1	1	0
27	1	1	1

Tableau VII-5 : Codage des valeurs des facteurs (Matrice d'expériences).

II.4 Analyse mathématique

Le modèle mathématique établit la relation entre le taux d'abattement et les paramètres étudiés le type de catalyseur, la dose de H_2O_2 et le pH du milieu réactionnel. L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3$$

Équation VII-2

Où :

a_0, a_1, a_2 et $a_3 \dots$ etc., sont les coefficients à déterminer.

Les coefficients $a_{11}, a_{22}, a_{33}, a_{12} \dots a_{123}$ sont des termes d'interactions qui montrent l'influence combinée de deux ou de plusieurs facteurs. Considérons négligeables les interactions d'ordre 3, l'équation modèle est représentée comme suit :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3$$

Équation VII-3

L'application de la méthode des moindres carrés, sur les résultats d'essais, a permis d'obtenir les coefficients du modèle, calculés par le logiciel et regroupés dans le *Tableau VII-6*.

Fonction de réponse	Notation Codée	Coefficient	Valeur
Constante	Constante	a_0	94,33
Catalyseur	X_1	a_1	5,07
Dose H_2O_2	X_2	a_2	0,47
pH	X_3	a_3	3,78
Catalyseur * Catalyseur	$X_1 * X_1$	a_{11}	-20,98
Dose H_2O_2 * Dose H_2O_2	$X_2 * X_2$	a_{22}	0,81
pH * pH	$X_3 * X_3$	a_{33}	-11,54
Catalyseur * Dose H_2O_2	$X_1 * X_2$	a_{12}	-1,44
Catalyseur * pH	$X_1 * X_3$	a_{13}	-6,38
Dose H_2O_2 * pH	$X_2 * X_3$	a_{23}	0,63

Tableau VII-6 : Coefficients du modèle liés au taux d'abattement du mélange RD28/NM11.

En sorte que notre modèle mathématique peut s'écrire de la forme suivante :

$$Y = 94,33 + 5,07X_1 + 0,47X_2 + 3,78X_3 - 20,98X_1^2 + 0,81X_2^2 - 11,54X_3^2 - 1,44X_1X_2 - 6,38X_1X_3 + 0,63X_2X_3$$

Équation VII-4

II.4.1 Effets principaux

À partir de l'équation du modèle, et sachant que le signe positif indique l'existence d'une relation directe entre le paramètre et la variable dépendante [106], on peut déduire que les trois facteurs, type de catalyseur (X_1), dose de H_2O_2 (X_2) et pH du milieu réactionnel (X_3) agissent positivement sur le taux d'abattement.

Également, il est bien connu que plus la valeur du coefficient est élevée plus le paramètre associé est significatif [106]. De ce fait, le paramètre individuel qui influence le plus l'oxydation catalytique du mélange binaire $RD28/NM11$ est le type de catalyseur (X_1), suivi par le pH du milieu réactionnel (X_3) puis la dose de H_2O_2 (X_2).

II.4.2 Effets de l'interactions entre les facteurs

De même, l'interaction de la dose de H_2O_2 (X_2) et le pH du milieu réactionnel (X_3) augmente le taux d'abattement avec l'accroissement du produit des deux variables concernées. Un effet identique est noté pour l'interaction X_2X_2 .

Tandis que, l'effet des binômes X_1X_2 et X_1X_3 sur le taux d'abattement est négatif. En outre, l'effet d'interaction de deuxième ordre X_1X_1 et X_3X_3 agissent dans le même sens en faisant diminuer le taux d'abattement.

II.5 Comparaison de réponses observées et prédites

En général, un résidu est la différence entre la réponse expérimentale mesurée (*observée*) et la réponse calculées (*prédite*) à partir du modèle. C'est ainsi que la valeur du résidu présente l'écart entre la prédiction et la mesure. Le *Tableau VII-7* représente les résultats obtenus. D'après les résultats enregistrés, on constate que certaines valeurs des résidus sont supérieures aux autres.

En parallèle, la corrélation présentée sur la *Figure VII-5*, entre la réponse prédite par le modèle et la réponse mesurée, permet de bien estimer la qualité descriptive du modèle empirique, par un jugement sur l'alignement des points par rapport à la droite $Y_{\text{mesurée}} = Y_{\text{prédite}}$. D'ailleurs, plus les points sont proches de la droite, plus le modèle décrit proprement la variation des résultats d'essais.

N° d'expérience	Y observées	Y prédites	Résidus
1	42,6134	42,3903	0,2230
2	71,2595	71,8971	-0,6376
3	65,4494	65,0348	0,1463
4	44,7732	44,5249	0,2483
5	73,9583	74,0317	-0,0733
6	66,9944	67,1694	-0,1749
7	43,8373	44,3087	-0,4713
8	74,5265	73,8155	0,7110
9	66,7135	66,9531	-0,2396
10	79,7531	81,3873	-1,6342
11	88,5966	86,5987	1,9979
12	83,9176	84,2813	-0,3636
13	86,4485	85,9216	0,5269
14	90,3542	91,1329	-0,7787
15	89,0674	88,8156	0,2518
16	87,2325	86,1252	1,1073
17	90,1174	91,3366	-1,2191
18	89,1311	89,0192	0,1118
19	75,3780	72,3296	3,0484
20	82,0739	83,5561	-1,4822
21	67,8839	69,4501	-1,5661
22	63,3477	64,6402	-1,2924
23	79,0322	75,8667	3,1654
24	59,8876	61,7607	-1,8730
25	66,7387	68,4946	-1,7559
26	78,0379	79,7211	-1,6832
27	69,0543	65,6151	3,4392

Tableau VII-7 : Estimation des résidus – Étude du mélange RD28/NM11.

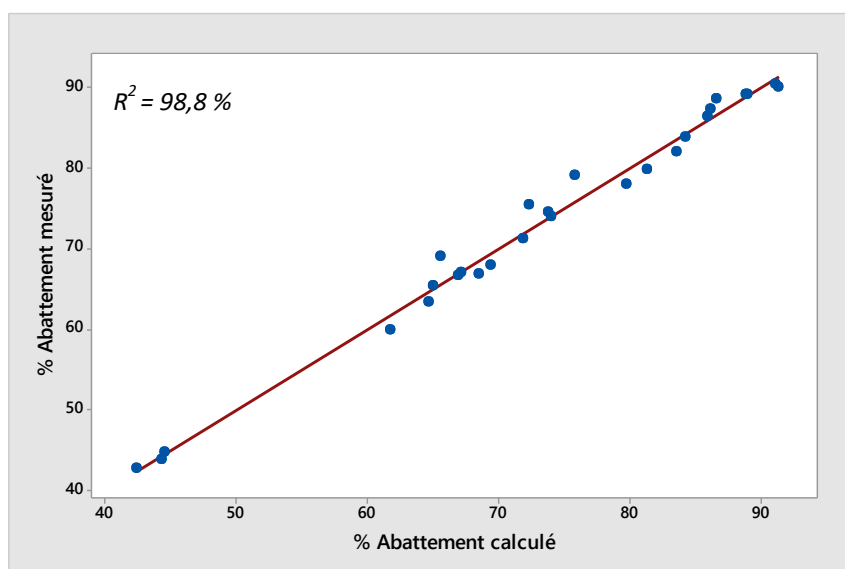


Figure VII-2 : Représentation de la corrélation entre les réponses observées et prédites - Étude du mélange RD28/NM11.

Le graphe présenté sur la *Figure VII-2* démontre que la plupart des points sont agglomérés près de la droite. En exception, certains points sont plus ou moins dispersés autour de la droite, cette déviation par rapport à la droite représente l'écart ou le résidu. Pourtant, en raison de coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 98,8 \%$), on peut déduire que le modèle empirique constitue un ajustement satisfaisant aux données expérimentales.

II.6 Analyse graphique

En ce qui concerne les plans d'expériences, l'examen de la surface de réponse s'établit graphiquement selon deux formes principales. D'un côté, le diagramme de surface qui s'obtient en maintenant une variable constante au niveau intermédiaire et en faisant varier les deux autres dans les limites expérimentales, ce qui permet de suivre l'effet de la variation de deux facteurs simultanément.

De l'autre côté, le graphique de contour qui permet d'étudier la réponse en fonction des conditions de l'expérimentation. Il correspond à la projection de la surface de réponse sur un plan bidimensionnel, sur lequel se présentent les courbes relatives aux intervalles de réponse.

Les deux formes des représentations graphiques correspondantes à la réaction d'oxydation catalytique du mélange binaire *RD28/NM11* ont été tracées, en vue de montrer la variation du taux d'abattement en fonction du type de catalyseur, de la dose en H_2O_2 et du *pH* du milieu réactionnel, tout en fixant un facteur au niveau zéro et en faisant varier les deux autres facteurs entre la borne inférieure (-1) et la borne supérieure (+1). L'ensemble des graphes ont été obtenus au moyen du logiciel **MINITAB 17**.

Les deux graphes (a) et (b) de la *Figure VII-3*, présentent respectivement la surface et le contour de réponse enregistrés lorsque le catalyseur maintenu est **5Cu.3Fe-CV**.

En premier lieu, le diagramme de surface révèle des valeurs d'abattement élevées situées dans la zone médiane droite du graphique, ce qui correspond à une dose de H_2O_2 comprise entre 27,16 et 40,74 mmol et un *pH* du milieu réactionnel de l'ordre de 5. Par contre, les taux d'abattement les plus faibles se trouvent dans la partie antérieure basse du graphe, qui est en corrélation avec un *pH* égale à 3.

En second lieu, les contours valident les résultats notés depuis le diagramme de surface. Également ce graphique signale que les taux d'abattement observés dans le domaine d'étude sont compris entre 80 et 95 %.

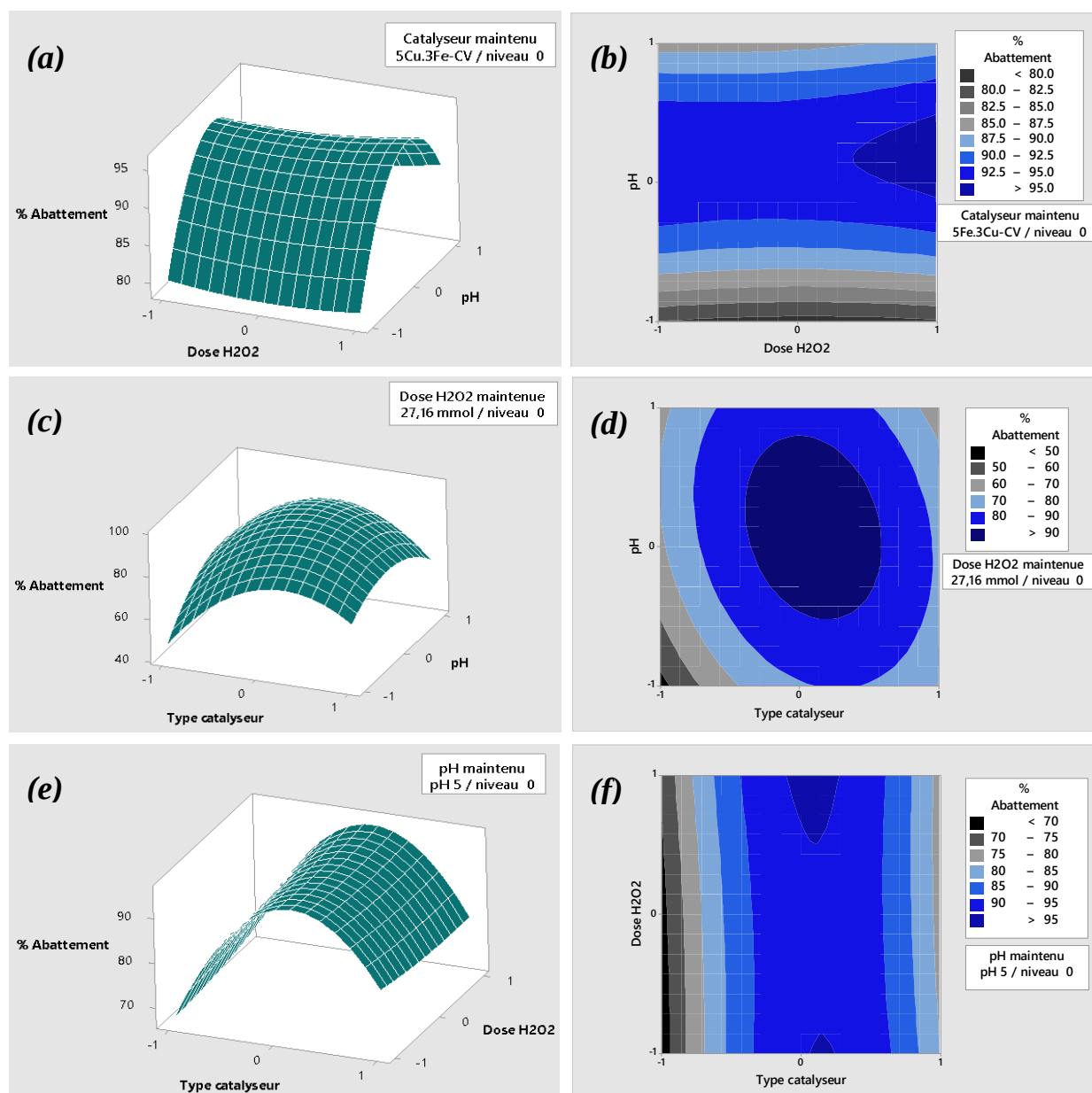


Figure VII-3 : Diagrammes de surface et de contour du taux d'abattement du mélange RD28/NM11; (a) et (b) en fonction de la dose H₂O₂ et le pH ; (c) et (d) en fonction du type de catalyseur et le pH ; (e) et (f) en fonction de du type de catalyseur et la dose H₂O₂.

En parallèle, les deux graphes (c) et (d) de la Figure VII-3, affichent respectivement la surface et le contour de réponse correspondants à la variation de taux d'abattement en maintenant la dose de H₂O₂ à 27,16 mmol. Notamment, on constate que les taux d'abattement enregistrés pour ce domaine d'étude varient entre 50 et plus de 90 %.

Aussi, les valeurs de réponses les plus élevées se situent dans la zone centrale, légèrement déviée vers le coin supérieur droit.

Cela est en rapport avec l'utilisation du catalyseur $5\text{Cu}.3\text{Fe-CV}$ à un pH du milieu réactionnel au voisinage de 5. Tandis que les valeurs d'abattement les plus faibles se trouvent dans le coin inférieur gauche, ce qui correspond aux limites inférieures de la conception expérimentale.

En outre, pour les deux graphes (e) et (f) de la Figure VII-3, en fixant le pH du milieu réactionnel à 5, les valeurs maximales du taux d'abattement se positionnent tout au long la zone médiane supérieure du graphique de surface. Cela signifie que l'application du $5\text{Cu}.3\text{Fe-CV}$ comme catalyseur permet d'avoir un maximum d'abattement en variant la dose de l'oxydant entre la limite inférieure et la limite supérieure. En revanche, le minimum du taux d'abattement est obtenu par le catalyseur $7,5 \text{ Cu-CV}$, ceci est bien démontré sur la zone inférieure gauche du graphique de surface.

II.7 Optimisation des résultats

Le diagramme d'optimisation est un moyen d'optimiser les réponses qui illustre les effets de différents paramètres expérimentaux sur les réponses prévues pour le modèle étudié, cet outil permet d'identifier la combinaison des paramètres qui optimisent conjointement une réponse inique, dans notre cas c'est le maximum du taux d'abattement. Le logiciel **MINITAB 17** calcule la solution optimale et trace le diagramme. Les résultats obtenus sont exposés sur la Figure VII-4.

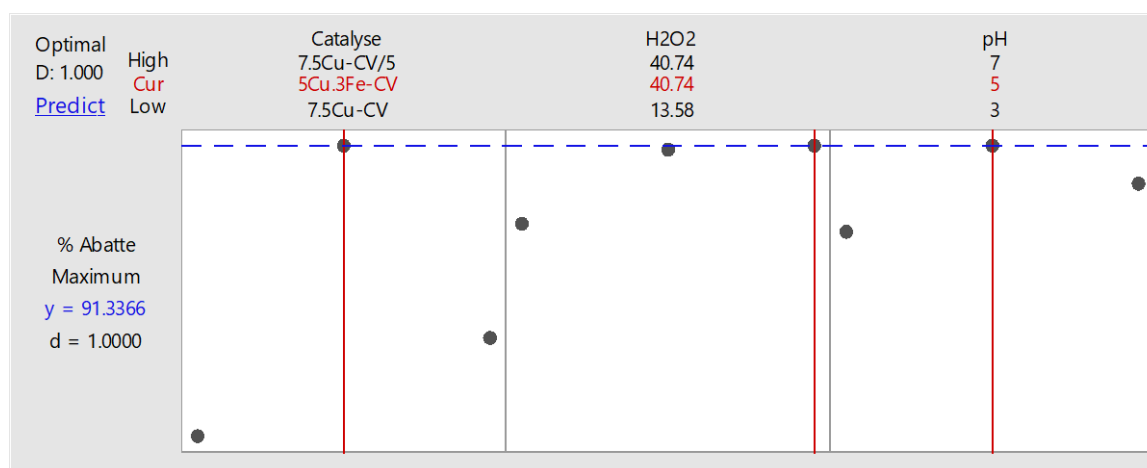


Figure VII-4 : Diagramme d'optimisation du taux d'abattement du mélange binaire RD28/NM11.

En somme, la configuration optimale énoncée par le logiciel pour atteindre un taux d'abattement de **91,34 %** consiste à utiliser le catalyseur **$5\text{Cu}.3\text{Fe-CV}$** en ajoutant une dose de **H_2O_2** entre **27,16** et **40,74 mmol** de dont le **pH** du milieu réactionnel est de l'ordre de 5.

III. Modélisation de l'oxydation catalytique du mélange RD28/VB3

III.1 Spectre UV-visible du mélange RD28/VB3

La Figure VII-5 représente les spectres d'absorbance du colorant anionique RD28, du colorant cationique VB3, ainsi que le mélange binaire RD28/VB3.

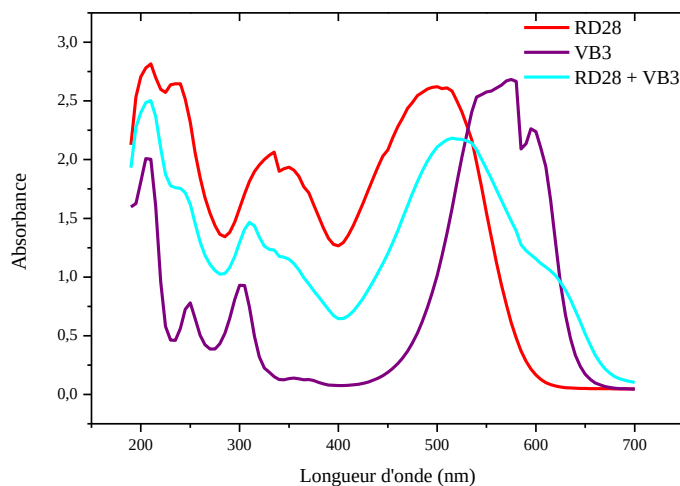


Figure VII-5 : Evolution des spectres UV-visible de RD28, VB3 et RD28/VB3.

III.2 Tableau d'expérimentation

La matrice d'expérience retenue pour l'étude du mélange binaire RD28/VB3, ainsi que les résultats obtenus sont regroupés sur le Tableau VII-8.

N° d'expérience	Type de Catalyseur (V1)	Dose de H ₂ O ₂ (V2)	pH du milieu réactionnel (V3)	% Abattement (Y)
1	7,5Cu-CV	10,82	5	74,4082
2	7,5Cu-CV	10,82	8	78,8910
3	7,5Cu-CV	10,82	11	82,4798
4	7,5Cu-CV	21,64	5	85,5732
5	7,5Cu-CV	21,64	8	86,3066
6	7,5Cu-CV	21,64	11	90,3356
7	7,5Cu-CV	32,46	5	85,8993
8	7,5Cu-CV	32,46	8	91,7987
9	7,5Cu-CV	32,46	11	89,0029
10	4Fe-CV	10,82	5	53,7586
11	4Fe-CV	10,82	8	72,0757
12	4Fe-CV	10,82	11	70,7949
13	4Fe-CV	21,64	5	63,2973
14	4Fe-CV	21,64	8	75,7987
15	4Fe-CV	21,64	11	80,3427
16	4Fe-CV	32,46	5	64,7698
17	4Fe-CV	32,46	8	81,3527
18	4Fe-CV	32,46	11	81,2047

N° d'expérience	Type de Catalyseur (V1)	Dose de H ₂ O ₂ (V2)	pH du milieu réactionnel (V3)	% Abattement (Y)
19	7,5Cu-CV / 4Fe-CV	10,82	5	72,7763
20	7,5Cu-CV / 4Fe-CV	10,82	8	50,7350
21	7,5Cu-CV / 4Fe-CV	10,82	11	84,2408
22	7,5Cu-CV / 4Fe-CV	21,64	5	75,8705
23	7,5Cu-CV / 4Fe-CV	21,64	8	61,6113
24	7,5Cu-CV / 4Fe-CV	21,64	11	87,9553
25	7,5Cu-CV / 4Fe-CV	32,46	5	79,5079
26	7,5Cu-CV / 4Fe-CV	32,46	8	59,0259
27	7,5Cu-CV / 4Fe-CV	32,46	11	90,2880

Tableau VII-8 (continu) : Plan d'expérimentation pour l'étude du mélange binaire RD28/VB3 et résultats.

III.3 Codage de facteurs

Le codage des trois facteurs construisant notre plan d'expériences a été mené selon la même approche adoptée dans l'étude précédente. La matrice d'expérience codée ainsi obtenue est représentée dans les annexes.

III.4 Analyse mathématique

Tenant compte des notations codées (*facteurs V1, V2 et V3*) mentionnées précédemment, et sachant que les interactions du troisième ordre sont négligeables. L'équation modèle empirique en variables réduites, correspondante à l'étude du mélange binaire RD28/VB3, est décrite selon la structure suivante :

$$Y = b_0 + b_1V_1 + b_2V_2 + b_3V_3 + b_{11}V_1^2 + b_{22}V_2^2 + b_{33}V_3^2 + b_{12}V_1V_2 + b_{13}V_1V_3 + b_{23}V_2V_3$$

Équation VII-5

Où :

b_0, b_1, b_2 et b_3 ... etc ; Coefficients à déterminer.

$b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{12}$... etc ; Termes d'interactions de deuxième ordre.

L'application de la méthode des moindres carrés, sur les résultats d'essais, a permis d'obtenir les coefficients du modèle, calculés par le logiciel et affichées sur le Tableau VII-10. De façon que notre modèle mathématique peut être exprimé de la forme présentée dans l'Équation VII-9.

$$Y = 69,78 - 5,7 V_1 + 4,59 V_2 + 5,6 V_3 + 7,77 V_1^2 - 2,84 V_2^2 + 5,41 V_3^2 - 0,82 V_1V_2 + 1,53 V_1V_3 - 0,52 V_2V_3$$

Équation VII-6

Fonction de réponse	Notation Codée	Coefficient	Valeur
Constante	Constante	b_0	69,78
Catalyseur	V1	b_1	-5,7
Dose H_2O_2	V2	b_2	4,59
pH	V3	b_3	5,6
Catalyseur * Catalyseur	V1*V1	b_{11}	7,77
Dose H_2O_2 * Dose H_2O_2	V2*V2	b_{22}	-2,84
pH * pH	V3*V3	b_{33}	5,41
Catalyseur * Dose H_2O_2	V1*V2	b_{12}	-0,82
Catalyseur * pH	V1*V3	b_{13}	1,53
Dose H_2O_2 * pH	V2*V3	b_{23}	-0,52

Tableau VII-9 : Coefficients du modèle liés au taux d'abattement du mélange RD28/VB3.

III.4.1 Effets principaux

Depuis l'équation modèle correspondante à cette étude, nous déduisons que les deux facteurs, dose de H_2O_2 (V2) et pH du milieu réactionnel (V3) avaient un effet positif sur le taux d'abattement du mélange RD28/VB3.

Par contre, l'effet du facteur « type de catalyseur » a été négatif. Aussi, en ce qui concerne le degré d'impact caractéristique à ces paramètres, nous notons une sorte de parité à cet égard, qui se manifeste par la légère différence entre les valeurs des coefficients correspondants.

III.4.2 Effets de l'interaction entre les facteurs

À propos de l'interdépendance de deux facteurs, nous remarquons que les interactions V1V1, V3V3 et V1V3 agissent positivement sur le taux d'abattement, tandis que les interactions V2V2, V1V2 et V2V3 influencent le taux d'abattement de façon négative.

En outre, le degré de cette influence binaire varie d'un binôme à l'autre. En effet, l'interaction V1V1 est la plus significative, alors que l'interaction V2V3 est celle qui présente le coefficient le plus faible (Tableau VII-9).

III.5 Comparaison de réponses observées et prédites

À ce propos, les réponses observées, les réponses prédites ainsi que les écarts entre eux sont regroupés dans le Tableau VII-10. En plus, la corrélation entre les valeurs mesurées et celles calculées est également présentée sur la Figure VII-9.

N° d'expérience	Y observées	Y prédites	Résidus
1	74,4082	76,4188	-2,01055
2	78,8910	80,1240	-1,23291
3	82,4798	81,7312	0,74853
4	85,5732	83,8555	1,71768
5	86,3066	87,5607	-1,25413
6	90,3356	89,1680	1,16758
7	85,8993	85,6065	0,29288
8	91,7987	89,3117	2,48704
9	89,0029	90,9190	-1,91611
10	53,7586	55,0671	-1,30847
11	72,0757	70,8676	1,20815
12	70,7949	71,9059	-1,11106
13	63,2973	62,5038	0,79348
14	75,7987	78,3043	-2,50559
15	80,3427	79,3427	1,00004
16	64,7698	64,2548	0,51499
17	81,3527	80,0553	1,29744
18	81,2047	81,0936	0,11102
19	72,7763	70,5101	2,26624
20	50,7350	51,5826	-0,84756
21	84,2408	81,9532	2,28764
22	75,8705	77,9468	-2,07636
23	61,6113	59,0193	2,59198
24	87,9553	89,3899	-1,43467
25	79,5079	79,6978	-0,18988
26	59,0259	60,7703	-1,74442
27	90,2880	91,1409	-0,85296

Tableau VII-10 : Estimation des résidus – Étude du mélange RD28/VB3.

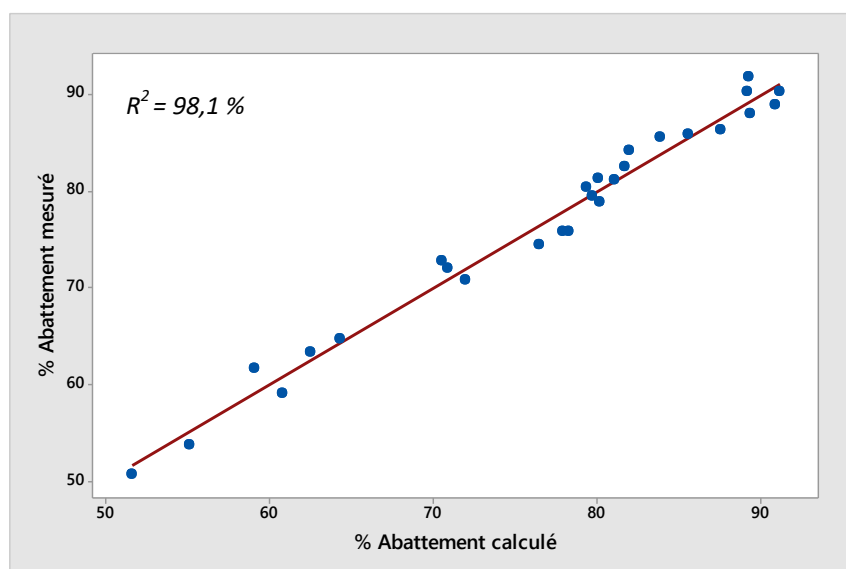


Figure VII-6 : Représentation de la corrélation entre les réponses observées et prédites - Étude du mélange RD28/VB3.

Sur le graphe exposé dans la *Figure VII-6*, on observe que la majorité des points correspondants aux valeurs calculées par le logiciel sont plus ou moins agglomérés proche de la droite $Y \text{ mesurée } = Y \text{ prédite}$. On constate également, environ six points dont le taux d'abattement est inférieur à 65 %, ces réponses sont enregistrées dans les essais N° 10, 13, 16, 20, 23 et 26.

D'une part, le groupe des essais N° 10, 13, et 16 correspond aux expériences menées à *pH* 5 par le catalyseur 4Fe-CV. Ce dernier a révélé une activité médiocre dans les milieux acides, ce qui explique le taux d'abattement affaibli. D'autre part, le groupe des essais N° 20, 23, et 26 qui correspond aux expériences exécutées à *pH* 8 par le mélange de catalyseurs 7,5 Cu-CV et 4Fe-CV. On peut donc déduire que le *pH* 8 diminue l'activité catalytique de cette combinaison.

Néanmoins, vu que la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 = 98,1 \%$) est relativement élevée, on peut conclure que le modèle présente un ajustement bien acceptable par rapport aux données brutes.

III.6 Analyse graphique

L'analyse graphique a été assurée par le tracé des diagrammes de surface et les diagrammes de contour, représentatifs de la variation du taux d'abattement du mélange binaire RD28/VB3 en fonction des trois facteurs étudiés, à savoir maintenir un facteur fixe au niveau intermédiaire et varier les deux autres facteurs entre la limite inférieure et la limite supérieure. L'ensemble des graphiques ont été établis par le logiciel **MINITAB 17**.

Les deux graphiques (a) et (b) de la *Figure VII-7*, affichent parallèlement le diagramme de surface et celui du contour obtenus en fixant le 4Fe-CV comme catalyseur.

D'abord, le diagramme de surface démontre des valeurs élevées du taux d'abattement, positionnées dans le coin supérieur droit du graphique, ce qui correspond aux valeurs limites maximales, à savoir 32,46 mmol de H_2O_2 et un *pH* 11. Tandis que les plus faibles valeurs du taux d'abattement se situent dans le coin inférieur gauche, ce qui correspond aux valeurs limites minimales des deux facteurs (*dose de H_2O_2 et *pH**).

Ensuite, les courbes du graphe du contour illustrent clairement ce qui précède et énoncent notamment des valeurs du taux d'abattement qui varie entre 65 % et plus que 80 %.

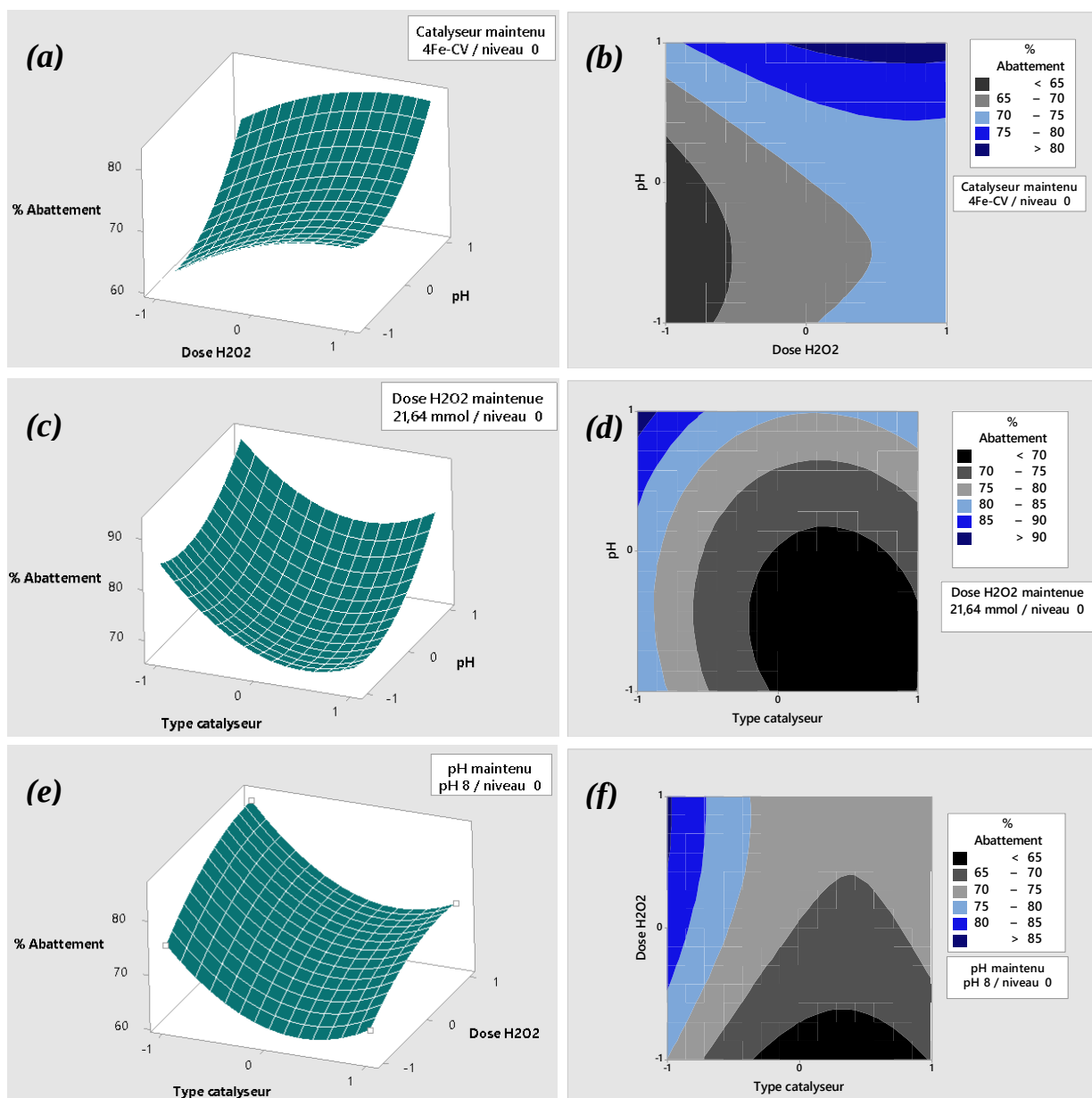


Figure VII-7 : Diagrammes de surface et de contour du taux d'abattement du mélange RD28/VB3 ; (a) et (b) en fonction de la dose H₂O₂ et le pH ; (c) et (d) en fonction du type de catalyseur et le pH ; (e) et (f) en fonction de du type de catalyseur et la dose H₂O₂.

De même, les deux graphes (c) et (d) de la Figure VII-7, on constate que le taux d'abattement maximal se présente au coin supérieur gauche, c'est-à-dire lors de l'utilisation du catalyseur 7,5 Cu-CV avec un pH maximal du milieu réactionnel. En plus, l'intervalle des réponses a été plus significatif, autrement dit, les taux d'abattement se situent dans la gamme de 70 à 90 %.

En revanche, les valeurs minimales du taux d'abattement se localisent dans la zone inférieure droite, ce qui coïncide avec l'utilisation du mélange 7,5 Cu-CV/4Fe-CV à un pH de 5.

De surcroît, en maintenant le milieu réactionnel à la valeur moyenne du pH , nous obtenons un taux d'abattement maximal par l'emploi du catalyseur 7,5Cu-CV et en ajoutant une dose élevée de H_2O_2 . Cela a été bien apparent sur les deux graphes (e) et (f) de la Figure VII-7, exactement à l'angle supérieur gauche.

Au contraire, plus la dose de H_2O_2 est avoisinante de la limite inférieure du domaine d'étude, plus le taux d'abattement est inférieur, surtout lorsqu'on utilise comme catalyseur le mélange 7,5 Cu-CV/4Fe-CV.

III.7 Optimisation des résultats

Le diagramme d'optimisation des résultats a été exécuté par le logiciel **MINITAB 17** et la résolution enregistrée est représentée sur la Figure VII-8.

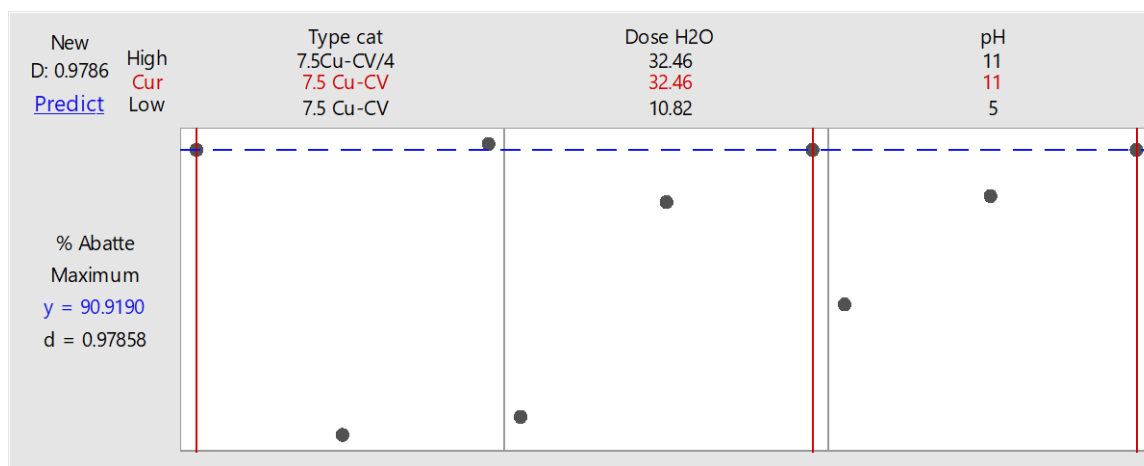


Figure VII-8 : Diagramme d'optimisation du taux d'abattement du mélange binaire RD28/VB3.

En résumé, on peut affirmer que la meilleure configuration adoptée afin d'aboutir à 90 % d'abattement du mélange RD28/VB3, consiste à appliquer, soit le catalyseur 7,5 Cu-CV, soit la combinaison 7,5 Cu-CV/4Fe-CV, bien que l'ajout de 32,46 mmol de H_2O_2 avec un pH initial de l'ordre de 11.

IV. Modélisation de l'oxydation catalytique du mélange RD28/NM11/VB3

IV.1 Spectre UV-visible du mélangeternaire RD28/NM11/VB3

La Figure VII-9 représente les spectres d'absorbance des deux colorants anioniques RD28 et NM11, du colorant cationique VB3, ainsi que le mélange ternaire RD28/NM11/VB3.

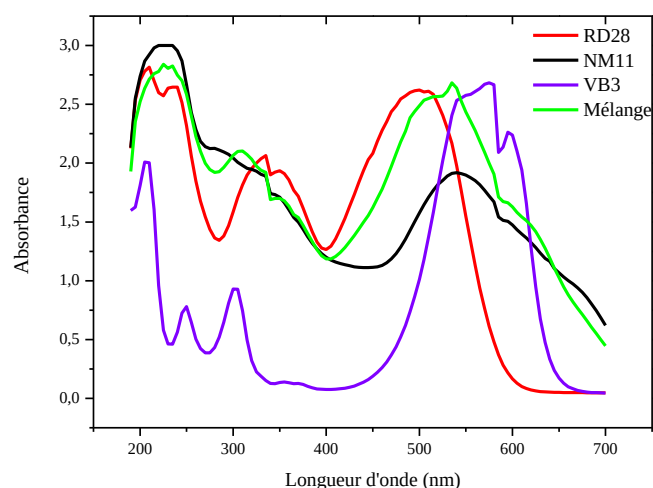


Figure VII-9: Evolution des spectres UV-visible de NM11, VB3 et NM11/VB3.

IV.2 Tableau d'expérimentation

N° d'expérience	Type de Catalyseur (Z1)	Dose de H ₂ O ₂ (Z2)	pH du milieu réactionnel (Z3)	% Abattement (Y)
1	7,5Cu-CV	16,23	3	81,2446
2	7,5Cu-CV	1623	7	84,3773
3	7,5Cu-CV	16,23	11	93,0070
4	7,5Cu-CV	32,46	3	83,1461
5	7,5Cu-CV	32,46	7	89,5600
6	7,5Cu-CV	32,46	11	97,0924
7	7,5Cu-CV	46,69	3	78,8678
8	7,5Cu-CV	46,69	7	90,0820
9	7,5Cu-CV	46,69	11	97,0924
10	5Cu.3Fe-CV	16,23	3	91,3820
11	5Cu.3Fe-CV	1623	7	64,9925
12	5Cu.3Fe-CV	16,23	11	28,2297
13	5Cu.3Fe-CV	32,46	3	96,0674
14	5Cu.3Fe-CV	32,46	7	76,3639
15	5Cu.3Fe-CV	32,46	11	35,5296
16	5Cu.3Fe-CV	46,69	3	97,9257
17	5Cu.3Fe-CV	46,69	7	73,1544
18	5Cu.3Fe-CV	46,69	11	36,4372
19	4Fe-CV	16,23	3	78,8678
20	4Fe-CV	1623	7	80,0522
21	4Fe-CV	16,23	11	86,3452
22	4Fe-CV	32,46	3	70,2247
23	4Fe-CV	32,46	7	74,9068
24	4Fe-CV	32,46	11	77,4384
25	4Fe-CV	46,69	3	76,6638
26	4Fe-CV	46,69	7	77,1066
27	4Fe-CV	46,69	11	78,0891

Tableau VII-11: Plan d'expérimentation pour l'étude du mélange ternaire RD2/NM11/VB3 et résultats.

IV.3 Codage des facteurs

L'exécution de la matrice d'expérience codée a été établie suivant le même protocole de codage appliqué aux études des deux autres mélanges binaires. Les résultats obtenus sont alors présentés dans les annexes

IV.4 Analyse mathématique

Comme nous avons énoncé précédemment dans le *paragraphe III-5* de ce chapitre, lors de l'étude du mélange ternaire RD28/NM11/VB3, les trois facteurs, type de catalyseur, dose de H_2O_2 et pH du milieu réactionnel sont notés respectivement Z_1 , Z_2 et Z_3 . Le logiciel **MINITAB 17** nous a permis de définir l'équation du modèle mathématique en calculant les coefficients correspondants.

$$Y = 68,32 - 5,272 Z_1 + 0,942 Z_2 - 6,95 Z_3 + 16,33 Z_1^2 - 0,37 Z_2^2 - 2,09 Z_3^2 - 1,73 Z_1 Z_2 - 2,32 Z_1 Z_3 + 0,17 Z_2 Z_3$$

Équation VII-7

Fonction de réponse	Notation Codée	Coefficient	Valeur
Constante	Constante	c_0	68,32
Catalyseur	Z_1	c_1	-5,272
Dose H_2O_2	Z_2	c_2	0,942
pH	Z_3	c_3	-6,95
Catalyseur * Catalyseur	$Z_1 * Z_1$	c_{11}	16,33
Dose H_2O_2 * Dose H_2O_2	$Z_2 * Z_2$	c_{22}	-0,37
pH * pH	$Z_3 * Z_3$	c_{33}	-2,09
Catalyseur * Dose H_2O_2	$Z_1 * Z_2$	c_{12}	-1,73
Catalyseur * pH	$Z_1 * Z_3$	c_{13}	-2,32
Dose H_2O_2 * pH	$Z_2 * Z_3$	c_{23}	0,17

Tableau VII-12 : Coefficients du modèle liés au taux d'abattement du mélange RD28/NM11/VB3.

IV.4.1 Effets principaux

Selon le modèle mathématique présenté par l'Équation VII-11, on constate que les deux facteurs principaux (type de catalyseur et pH du milieu réactionnel) possèdent un degré d'influence élevé et agissent négativement sur le taux d'abattement du mélange ternaire. En plus, malgré l'impact positif de la dose de H_2O_2 , son degré d'influence reste moins significatif.

IV.4.2 Effet de l'interaction entre les facteurs

En ce qui concerne l'interaction du deuxième ordre des facteurs étudiés, on distingue, deux binômes qui possèdent un effet positif, qui sont $Z1Z1$ et $Z2Z3$, et quatre autres qui influencent négativement le taux d'abattement du mélange étudié, ce sont $Z2Z2$, $Z3Z3$, $Z1Z2$ et $Z1Z3$. D'ailleurs, parmi les six coefficients relatifs aux interactions d'ordre deux, seul l'interaction $Z1Z1$ révèle un degré d'impact assez important (Tableau VII-12).

IV.5 Comparaison des réponses observées et prédites

Pour ce qui est de différence entre les réponses observées et prédites, les résidus enregistrés sont rassemblés sur le Tableau VII-13. Quant à la corrélation entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques obtenus au moyen du logiciel **MINITAB 17**, la représentation graphique est ainsi affichée sur la Figure VII-13.

<i>N° d'expérience</i>	<i>Y observées</i>	<i>Y prédites</i>	<i>Résidus</i>
1	81,2446	79,0214	2,22320
2	84,3773	85,9417	-1,56437
3	93,0070	93,6658	-0,65883
4	83,1461	82,7446	0,40150
5	89,5600	89,6649	-0,10487
6	97,0924	97,3890	-0,29663
7	78,8678	81,4925	-2,62470
8	90,0820	88,4128	1,66923
9	97,0924	96,1369	0,95547
10	91,3820	89,9839	1,39806
11	64,9925	66,3625	-1,37001
12	28,2297	28,2577	-0,02804
13	96,0674	97,7695	-1,70211
14	76,3639	74,1481	2,21582
15	35,5296	36,0433	-0,51371
16	97,9257	97,6216	0,30406
17	73,1544	74,0002	-0,84581
18	36,4372	35,8954	0,54176
19	78,8678	79,2633	-0,39552
20	80,0522	81,3664	-1,31422
21	86,3452	84,6355	1,70974
22	70,2247	71,6982	-1,47352
23	74,9068	73,8013	1,10548
24	77,4384	77,0704	0,36804
25	76,6638	74,7948	1,86904
26	77,1066	76,8979	0,20874
27	78,0891	80,1669	-2,07779

Tableau VII-13 : Estimation des résidus – Étude du mélange RD28/NM11/VB3

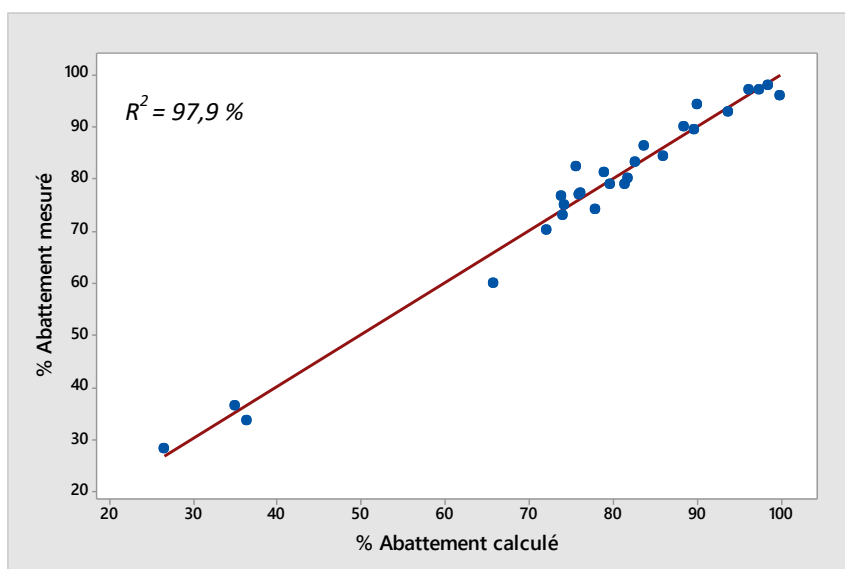


Figure VII-10 : Représentation de la corrélation entre les réponses observées et prédites - Étude du mélange RD28/NM11/VB3.

Le graphique sur la Figure VII-10 révèle une agglomération des points, présentant les valeurs calculées, à proximité de la droite $Y \text{ mesurée} = Y \text{ prédite}$. La plupart de ces réponses prédites sont rassemblées au voisinage de la gamme 70 à 95 % du taux d'abattement. Or, environ trois réponses sont réparties sur un intervalle allant de 25 à 35 %, ces valeurs correspondent à la série d'essais au cours de laquelle nous avons employé le $5\text{Cu}.3\text{Fe-CV}$ comme catalyseur à un pH de l'ordre de 11. Toutefois, la valeur du coefficient de corrélation est relativement élevée ($R^2 = 97,9 \%$), il ressort de cela que le modèle présente un ajustement convenable aux données expérimentales.

IV.6 Analyse graphique

La variation du taux d'abattement du mélange ternaire RD28/NM11/VB3, en fonctions des trois facteurs principaux, a été analysée graphiquement à travers la réalisation des diagrammes de surface et de contour correspondants.

Les deux graphes (a) et (b) sur la Figure VII-11, affichent respectivement la surface et le contour de réponse obtenus lorsque le catalyseur fixé est $5\text{Cu}.3\text{Fe-CV}$. D'une part, le diagramme de surface révèle des valeurs d'abattement élevées situées dans la partie supérieure qui correspond à la limite inférieure du pH . Par contre, les taux d'abattement les moins élevés se trouvent dans la zone qui correspond à la limite supérieure du pH . C'est-à-dire que l'augmentation du pH favorise la réaction d'oxydation. D'autre part, le diagramme de contour démontre clairement que les taux d'abattement ne dépassent pas 75 %.

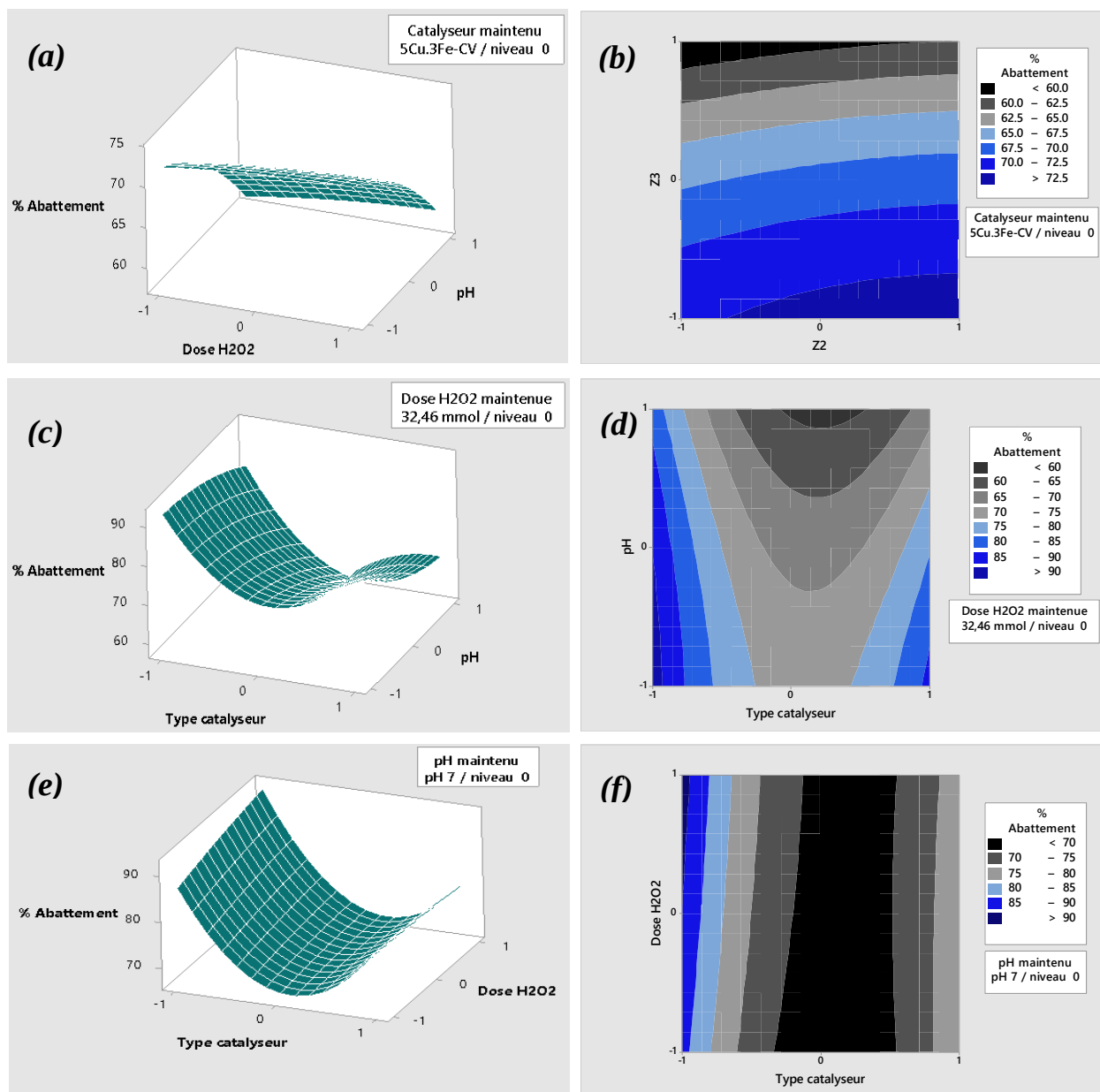


Figure VII-11 : Diagrammes de surface et de contour du taux d'abatement du mélange RD28/NM11/VB3 ; (a) et (b) en fonction de la dose H₂O₂ et le pH ; (c) et (d) en fonction du type de catalyseur et le pH ; (e) et (f) en fonction de du type de catalyseur et la dose H₂O₂.

En outre, les deux graphes (c) et (d) sur la Figure VII-11, présentent à la fois la surface de réponse et le contour de réponse qui concernent la variation du taux d'abatement du mélange RD28/NM11/VB3 en maintenant la dose de H₂O₂ à 32,46 mmol. Ainsi, on remarque que les taux d'abatement obtenus atteignent des valeurs élevées de l'ordre de 90 %, ces réponses correspondent aux limites de type de catalyseur, à savoir le 7,5 Cu-CV et le 4Fe-CV.

En plus, les deux graphes (e) et (f) indiquent que les valeurs d'abatement les plus élevées se situent dans la partie supérieure gauche du graphe, ce qui correspond à l'application du

catalyseur 7,5 Cu-CV et entraîne des taux d'abattement supérieurs à 85 % quel que soit la dose ajoutée en H_2O_2 .

IV.7 Optimisation des résultats

En vue de maximiser le taux d'abattement du mélange RD28/NM11/VB3, nous avons estimé la valeur optimale de chaque facteur à travers le logiciel MINITAB 17. Les résultats enregistrés sont représentés sur la Figure VII-12.

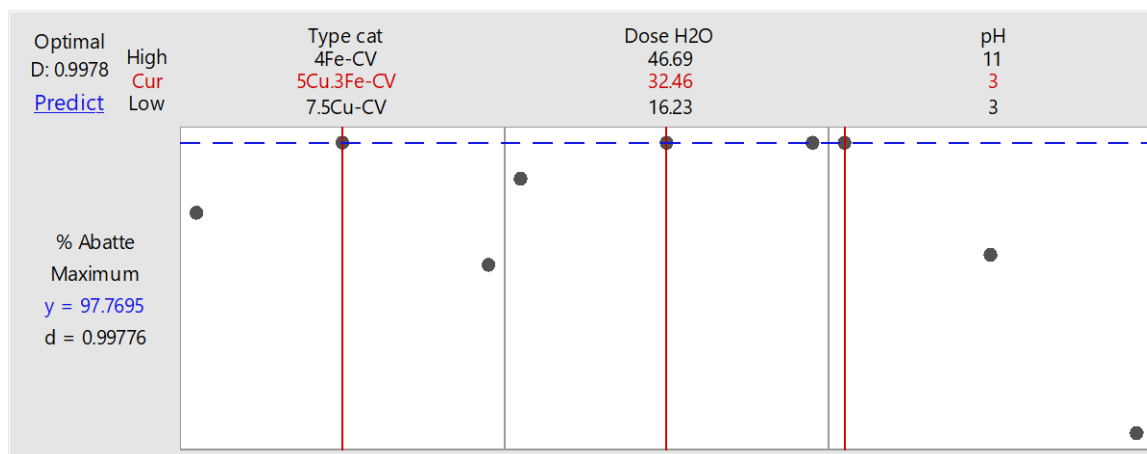


Figure VII-12 : Diagramme d'optimisation du taux d'abattement du mélange ternaire RD28/ NM11/VB3.

Pour conclure, la configuration optimale consiste à utiliser le catalyseur bimétallique 5Cu.3Fe-CV, en ajoutant la dose 32,46 mmol de H_2O_2 avec un pH de milieu réactionnel de l'ordre de 3. Par conséquent, cette combinaison permet alors d'avoir plus de 97 % d'abattement.

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

Les études réalisées durant ce travail consistent en l'évaluation de la dégradation de trois colorants modèles, pris séparément puis en mélange binaire et ternaire, par le procédé CWPO. Au cours de ce travail de thèse, plusieurs séries de catalyseurs hétérogènes (*monométalliques et bimétalliques*) à base de cuivre et/ou de fer ont été préparées, caractérisées et testées sur l'oxydation catalytique de polluants organiques, en utilisant du peroxyde d'hydrogène.

Pour la préparation des catalyseurs supportés sur les *Cendres volantes* et/ou la *Dolomite*, nous avons adopté la technique d'imprégnation par voie humide, en vue de bien contrôler la teneur en métal, limiter le temps de préparation et éviter l'utilisation d'un solvant résiduel.

L'examen des catalyseurs préparés a montré une activité significative et une sélectivité envers chacune des solutions aqueuses des colorants synthétiques *RD28*, *NM11* et *VB3*. La dégradation de ces polluants est effectuée par l'action des radicaux hydroxyles générés au sein du milieu à traiter. Ces espèces chimiques sont capables d'oxyder la quasi-totalité de la matière organique persistante à cause de leur pouvoir oxydant élevé.

La caractérisation structurale du support *CV* a mis en évidence l'existence de deux phases principales, la mullite (*aluminosilicates* $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) et le quartz (*dioxyde de silicium*, SiO_2). En plus, l'analyse micrographique, par *MEB*, des cendres volantes a montré la présence des structures typiques qui confirment les résultats de la *diffraction des rayons X*, *DRX*. Ces résultats ont montré l'adéquation de la surface de support pour le dépôt des oxydes métalliques.

En outre, les résultats des tests préliminaires ont indiqué la haute performance de trois catalyseurs, en particulier *4Fe-CV*, *7,5Cu-CV* et *5Cu.3Fe-CV*. La caractérisation structurale et morphologique de ces derniers a révélé, en plus des deux phases majeures (*Mullite et Quartz*), l'apparition d'une ou de deux phases supplémentaires qui correspond aux oxydes métalliques *CuO et/ou Fe₂O₃*. Ce qui confirme la bonne déposition et la répartition homogène des espèces métalliques sur la surface et par conséquent valide le choix de l'imprégnation comme technique de préparation.

De surcroît, l'étude du traitement des trois colorants modèles par le procédé CWPO s'est étendue sur trois volets.

Le premier s'est axé sur l'oxydation catalytique de la solution du colorant azoïque *Rouge direct 28* par le système $\text{Cu-CV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Les résultats obtenus montrent que le taux d'abattement a été maximal, de l'ordre de 99 %, lorsqu'on travaille dans les conditions optimales. À savoir, introduire une dose de $1,5 \text{ g.l}^{-1}$ du catalyseur $7,5 \text{ Cu-CV}$, en manipulant à la concentration initiale de 125 mg.l^{-1} en *RD28*, en ajoutant $2 \times$ la stœchiométrie de H_2O_2 à la concentration de $0,39 \text{ mol.l}^{-1}$ et en mettant le milieu réactionnel à $\text{pH } 7$ et une température de 25°C (*ambiante*).

Dans le second volet, l'évaluation de la performance du système $\text{Cu.Fe-CV}/\text{H}_2\text{O}_2$ lors de l'oxydation catalytique du colorant anionique *Noir à Mordant 11* a été réalisée. Les résultats enregistrés révèlent un taux d'abattement de 95 % au bout de 60 min, lorsqu'on opère dans les conditions optimales. C'est-à-dire, en introduisant une dose de 2 g.l^{-1} du catalyseur bimétallique $5\text{Cu}.3\text{Fe-CV}$ à la solution de *NM11* dont la concentration initiale est de 100 mg.L^{-1} , en présence de $2 \times$ la quantité stœchiométrique de H_2O_2 ($0,39 \text{ mol.l}^{-1}$) nécessaire pour la conversion complète du *NM11* en CO_2 , et en travaillant à un pH neutre et à une température de 30°C .

Le troisième volet, quant à lui, traite l'oxydation catalytique du colorant cationique *Violet basique 3* par le système $\text{Fe-CV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Les résultats atteints présentent un taux d'abattement maximal de 99 %. Ce rendement a été obtenu en menant la réaction aux conditions opératoires optimales :

- Dose de 1 g.l^{-1} du catalyseur Fe(4)-CV ;
- Concentration initiale de 30 mg.l^{-1} en *VB3* ;
- Concentration initiale de $0,78 \text{ mol.l}^{-1}$ en H_2O_2 ;
- pH du milieu réactionnel, 7 ;
- Température de réaction, 50°C .

En résumé, l'objectif de cette étude a été la vérification de la performance des systèmes catalytiques étudiés, à travers l'optimisation des paramètres influençant la réaction catalytique. Les valeurs optimales ainsi que les facteurs les plus influents ont été mis en évidence, lors de la modélisation de l'oxydation de chacun des mélanges étudiés, par le procédé CWPO.

Le dernier chapitre de ce travail s'est orienté vers l'étude de l'oxydation catalytique de trois systèmes multipollués synthétiques afin de se rapprocher d'un effluent réel. Nous avons appliqué la méthodologie des plans d'expériences et plus précisément le plan factoriel complet de trois facteurs à trois niveaux. Ce plan nous a permis d'une part, de modéliser le procédé de traitement de deux mélanges binaire *RD28/NM11* et *RD28/VB3* et un mélange ternaire *RD28/NM11/VB3*. D'autre part, de déterminer l'influence des paramètres indépendamment et interactivement, en proposant un modèle mathématique décrivant la relation existant entre le taux d'abattement et les facteurs influençant la réaction catalytique, pour pouvoir optimiser les conditions expérimentales permettant de maximiser le taux d'abattement.

Pour la poursuite de ce travail, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

- Concevoir le développement de nouveaux systèmes catalytiques afin de limiter le relargage des métaux supportés pendant la réaction de *CWPO*, en utilisant d'autres méthodes d'incorporation du métal (*Voie hydrothermale, Sol-Gel et Co-précipitation...*) de nouveaux supports, de nouveaux précurseurs métalliques et de nouvelles combinaisons.
- Caractérisation des matériaux avant et après la réaction catalytique, et par d'autres techniques instrumentales, notamment l'analyse élémentaire (*Fluorescence X*) et la surface spécifique (*BET*) afin d'avoir plus d'informations qui permettent d'interpréter les phénomènes observés.
- Mettre en pratique les systèmes les plus performants pour le traitement des effluents industriels réels.
- Tester d'autres procédés d'oxydation telle que la méthode photocatalytique (*UV/H₂O₂*) et faire une étude comparative entre les deux techniques.
- Mettre en place un système ouvert, avec injection en continu de *H₂O₂*.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] “Préservation de la qualité des ressources en eau et lutte contre la pollution” *Secrétariat d’État auprès du ministère de l’Énergie, des Mines et du Développement durable*. Rabat, 2014.
- [2] *La gouvernance par la gestion intégrée des ressources en eau au Maroc* : 2014.
- [3] **J. Shore**, *Colorants and Auxiliaries*, 2nd ed., vol. 1. Society of Dyers & Colourists. Bradford, 2002.
- [4] **H. Benmansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati**, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : Calibrage de la toxicité et des méthodes de traitement,” *Rev. des Sci. l’eau*, vol. 24, pp. 209–238, 2011.
- [5] **A. D. Broadbent**, *Basic Principles of Textile Coloration*. Society of Dyers & Colourists. Bradford, 2001.
- [6] **N. Boucherit**, “Traitements des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-Enzyme,” *Université Mouloud Mammeri Tizo ousou*, 2016.
- [7] **S. Hammami**, “Étude de la dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels,” *Université Paris-Est-Marne la Vallée*, 2008.
- [8] **H. Zollinger**, *Color: A multidisciplinary approach*. Wiley-VCH. Zurich, 1999.
- [9] **M. Iqbal**, *Textile Dyes*. Rehbar Publishers. Karachi, 2008.
- [10] **K. Hunger**, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH. Frankfurt, 2003.
- [11] **N. Mathur, P. Bhatnagar, P. Nagar, and M. K. Bijarnia**, “Mutagenicity assessment of effluents from textile/dye industries of Sanganer, Jaipur (India): A case study,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 61, pp. 105–113, 2005.
- [12] **B. J. Brüsweiler and C. Merlot**, “Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 88, pp. 214–226, 2017.
- [13] **M. J. Prival and V. D. Mitchell**, “Analysis of a method for testing azo dyes for mutagenic activity in *Salmonella typhimurium* in the presence of flavin

- mononucleotide and hamster liver S9,” *Mutat. Res. Mutagen. Relat. Subj.*, vol. 97, pp. 103–116, 1982.
- [14] **P. Cooper**, *Colour in Dye house Effluent*. Society of Dyers and Colourists. Bradford, 1995.
- [15] **F. Harreklas**, “Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l’industrie de textile,” Université Cadi Ayyad Semlalia Marrakech, 2008.
- [16] **R. M. Christie**, *Environmental aspects of textile dyeing*, 1st ed. Woodhead Publishing. Cambridge, 2007.
- [17] **S. Seshadri and P. L. Bishop**, “Anaerobic/aerobic treatment of selected Azo dyes in wastewater,” *Waste Manag.*, vol. 14, pp. 127–137, 1994.
- [18] **H. Issa Hamoud**, “Réactivié de catalyseurs à base de Cérium pour l’oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton,” Université de Lorraine, 2015.
- [19] **M. F. R. Pereira, S. F. Soares, J. J. M. Orfao, and J. L. Figueiredo**, “Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, pp. 811–821, 2003.
- [20] **B. Van Der Bruggen, L. Lejon, and C. Vandecasteele**, “Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 3733–3738, 2003.
- [21] **G. Ciardelli, L. Corsi, and M. Marcucci**, “Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 31, pp. 189–197, 2000.
- [22] **R. Sanghi, B. Bhattacharya, A. Dixit, and V. Singh**, “Ipomoea dasysperma seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions,” *J. Environ. Manage.*, vol. 81, pp. 36–41, 2006.
- [23] **V. Golob, A. Vinder, and M. Simonič**, “Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents,” *Dye. Pigment.*, vol. 67, pp. 93–97, 2005.
- [24] **S. Bouafia**, “Dégradation des colorants textiles par procédés d’oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: Application à la dépollution des rejets industriels,”

- Université Paris-Est & Université Saâd Dahlab, 2010.
- [25] **H. Zazou**, “Dégradation de pesticides dans l’eau par les procédés d’oxydation avancée (POA),” Université Paris-Est & Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences, 2015.
 - [26] **G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross**, “Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, pp. 513–886, 1988.
 - [27] **Mohamed and E.-M. Zekri**, “Mise au point d’un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l’eau,” Université Paris-Sud, 2014.
 - [28] **M. Abouzlam**, “Optimisation d’un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique,” Université de Poitiers, 2014.
 - [29] **D. R. Merouani**, “Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d’oxydation avancée (POA),” Université de Lille 1 & Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2011.
 - [30] **E. J. Rosenfeldt, K. G. Linden, S. Canonica, and U. von Gunten**, “Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂,” *Water Res.*, vol. 40, pp. 3695–3704, 2006.
 - [31] **H. Suzuki, S. Araki, and H. Yamamoto**, “Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water,” *J. Water Process Eng.*, vol. 7, pp. 54–60, 2015.
 - [32] **G. Boczkaj and A. Fernandes**, “Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 320, pp. 608–633, 2017.
 - [33] **O. Prieto, J. Feroso, Y. Nunez, J. L. Del Valle, and R. Irusta**, “Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂,” *Sol. Energy*, vol. 79, pp. 376–383, 2005.
 - [34] **C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad**, “A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 536–551, 2018.
 - [35] **H. Dong et al.**, “An overview on limitations of TiO₂ based particles for photo catalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures,” *Water Res.*,

- vol. 79, pp. 128–146, 2015.
- [36] **H. J. H. Fenton**, “Oxidation of Tartric acid in presence of Iron.,” *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 65, pp. 899–910, 1894.
- [37] **A. Babuponnusami and K. Muthukumar**, “A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, pp. 557–572, 2014.
- [38] **C. T. Benatti, A. C. S. da Costa, and C. R. G. Tavares**, “Characterization of solids originating from the Fenton’s process,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, pp. 1246–1253, 2009.
- [39] **S. Rahim Pouran, A. R. Abdul Aziz, and W. M. A. Wan Daud**, “Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 53–69, 2015.
- [40] **L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, and R. Andreozzi**, “Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, pp. 358–371, 2017.
- [41] **H. Debellefontaine, M. Chakchouk, J. N. Foussard, D. Tissot, and P. Striolo**, “Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation.,” *Environ. Pollut.*, vol. 92, pp. 155–164, 1996.
- [42] **J. Barrault, C. Bouchoule, J. Tatibouet, M. Abdellaou, A. Majest, and I. Louloudi**, “Catalytic Wet Peroxide Oxidation over mixed (Al-Fe) Pillared Clays,” vol. 27, pp. 749–754, 2000.
- [43] **S. Zrnčević and Z. Gomzi**, “CWPO: An environmental solution for pollutant removal from wastewater,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 6110–6114, 2005.
- [44] **H. El-Hamshary, M. H. El-Newehy, and S. S. Al-Deyab**, “Oxidation of phenol by hydrogen peroxide catalyzed by metal-containing poly(amidoxime) grafted starch,” *Molecules*, vol. 16, pp. 9900–9911, 2011.
- [45] **P. Serp and J. L. Figueiredo**, *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2009.
- [46] **V. P. Santos, M. F. R. Pereira, P. C. C. Faria, and J. J. M. Órfão**, “Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated

- carbons,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, pp. 736–742, 2009.
- [47] **A. Rey, J. A. Zazo, J. A. Casas, A. Bahamonde, and J. J. Rodriguez**, “Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 402, pp. 146–155, 2011.
- [48] **N. Kitajima, S. Fukuzumi, and Y. Ono**, “Formation of Superoxide Ion During Decomposition of Hydrogen-Peroxide on Supported Metal-Oxides,” *J. Phys. Chem.*, vol. 82, pp. 1505–1509, 1978.
- [49] **S. Chou and C. Huang**, “Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide,” *Chemosphere*, vol. 38, pp. 2719–2731, 1999.
- [50] **M. Doré and A. M.**, “Oxidation of Phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron,” *Water Res.*, vol. 24, pp. 973–982, 1990.
- [51] **C. M. Lousada, M. Yang, K. Nilsson, and M. Jonsson**, “Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 379, pp. 178–184, 2013.
- [52] **N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, and P. Wang**, “A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, pp. 762–787, 2016.
- [53] **J. Han, H. Y. Zeng, S. Xu, C. R. Chen, and X. J. Liu**, “Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 527, pp. 72–80, 2016.
- [54] **M. Albert Vannice**, *Kinetics of catalytic reactions*. Springer Science-Business Media, Inc. New york, 2005.
- [55] **L. Singh, P. Rekha, and S. Chand**, “Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 170, pp. 321–336, 2016.
- [56] **J. Andas, F. Adam, and I. A. Rahman**, “Heterogeneous copper-silica catalyst from agricultural biomass and its catalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 503–513, 2013.
- [57] **S. K. Kim, K. H. Kim, and S. K. Ihm**, “The characteristics of wet air oxidation of phenol over CuOx/Al₂O₃ catalysts: effect of copper loading,” *Chemosphere*, vol. 68,

- pp. 287–292, 2007.
- [58] **Y. Benjelloun et al.**, “Removal of crystal violet by wet oxidation with H₂O₂ over an Iron oxide catalyst synthesized from Fly ash,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 8, pp. 2259–2269, 2017.
 - [59] **G. Sagawe et al.**, “Analysis of photo catalytic reactors employing the photonic efficiency and the removal efficiency parameters: Degradation of radiation absorbing and nonabsorbing pollutants,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 6898–6908, 2010.
 - [60] **A. M. F. M. Guedes, L. M. P. Madeira, R. A. R. Boaventura, and C. A. V. Costa**, “Fenton oxidation of cork cooking wastewater - Overall kinetic analysis,” *Water Res.*, vol. 37, pp. 3061–3069, 2003.
 - [61] **K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, and B. Chaudhuri**, “Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 84, pp. 57–71, 2001.
 - [62] **Amal Bellarbi, Mohamed Monkade, Abdellah Zradba, and Abdelghani Laameyem**, “Wastewater Treatment of a Cardboard Manufacturing Plant by Infiltration Percolation,” *J. Environ. Sci. Eng. A*, vol. 4, pp. 286–294, 2015.
 - [63] **N. Koshy and D. N. Singh**, “Fly ash zeolites for water treatment applications,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, pp. 1460–1472, 2016.
 - [64] **Y. Sun et al.**, “Development of a bimetallic dolomite based tar cracking catalyst,” *Catal. Commun.*, vol. 20, pp. 36–40, 2012.
 - [65] **G. Ovejero, A. Rodríguez, A. Vallet, S. Willerich, and J. García**, “Application of Ni supported over mixed Mg-Al oxides to crystal violet wet air oxidation: The role of the reaction conditions and the catalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 111–112, pp. 586–594, 2012.
 - [66] **W. Au, M. A. Butler, S. E. Bloom, and T. S. Matney**, “Further study of the genetic toxicity of gentian violet,” *Mutat. Res. Toxicol.*, vol. 66, pp. 103–112, 1979.
 - [67] **S. M. Thomas and D. G. MacPhee**, “Crystal violet: a direct-acting frameshift mutagen whose mutagenicity is enhanced by mammalian metabolism,” *Mutat. Res. Lett.*, vol. 140, pp. 165–167, 1984.
 - [68] **D. E. Levin, T. J. Lovely, and E. Klekowski**, “Light-enhanced genetic toxicity of

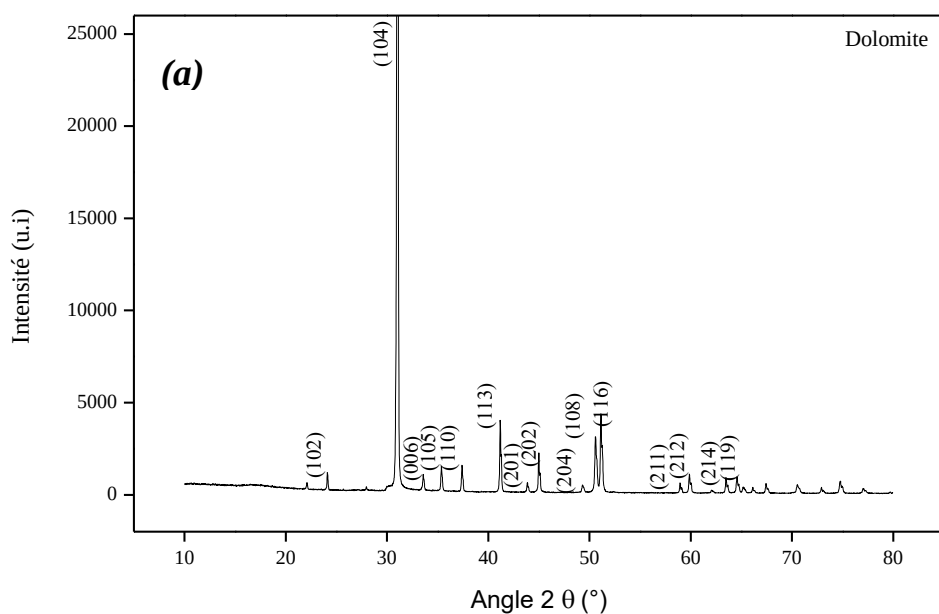
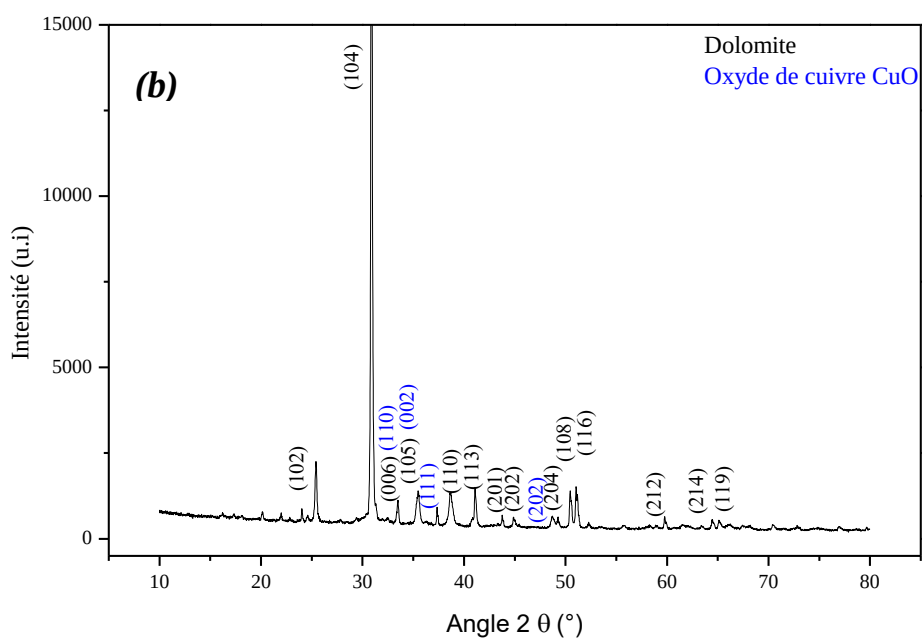
- crystal violet,” *Mutat. Res. Lett.*, vol. 103, pp. 283–288, 1982.
- [69] **P. Gharbani, S. M. Tabatabaïi, and A. Mehrizad**, “Removal of Congo red from textile wastewater by ozonation,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 5, pp. 495–500, 2008.
- [70] **M. Bradha, T. Vijayaraghavan, S. P. Suriyaraj, R. Selvakumar, and A. M. Ashok**, “Synthesis of photo catalytic $\text{La}(1-x)\text{AxTiO}_{3.5-\delta}$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) nano perovskites and their application for photo catalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution,” *J. Rare Earths*, vol. 33, pp. 160–167, 2015.
- [71] **S. K. Kansal, S. Sood, A. Umar, and S. K. Mehta**, “Photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye using well-crystalline anatase TiO_2 nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 581, pp. 392–397, 2013.
- [72] **J. Kaur and S. Singhal**, “Highly robust light driven ZnO catalyst for the degradation of eriochrome black T at room temperature,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 83, pp. 9–21, 2015.
- [73] **J. He, X. Yang, B. Men, and D. Wang**, “Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 39, pp. 97–109, 2016.
- [74] **N. S. Inchaurredo, P. Massa, R. Fenoglio, J. Font, and P. Haure**, “Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst,” *Chem. Eng. J.*, vol. 198–199, pp. 426–434, 2012.
- [75] **D. J. Bonnard, N. M. Falcy**, “Peroxyde d’hydrogène et solutions aqueuses,” 2007.
- [76] **S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, and A. Khelifa**, “Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism,” *J. Mol. Liq.*, vol. 249, pp. 1245–1253, 2018.
- [77] **Z. fang Cao, P. Chen, F. Yang, S. Wang, and H. Zhong**, “Transforming structure of dolomite to enhance its ion-exchange capacity for copper(II),” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 539, no. October 2017, pp. 201–208, 2018.
- [78] **K. De Jong**, *Synthesis of Solid Catalysts*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, 2009.
- [79] **G. A. Martin**, “Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène,” *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 16, no. 5, pp. 181–191,

- 1981.
- [80] **Y. C. Sharma, Uma, and S. N. Upadhyay**, “Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 6, pp. 2983–2988, 2009.
 - [81] **Y. Zhan, H. Li, and Y. Chen**, “Copper hydroxyphosphate as catalyst for the wet hydrogen peroxide oxidation of azo dyes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, pp. 481–485, 2010.
 - [82] **A. Nezamzadeh-ejhieh and Z. Salimi**, “Solar photo catalytic degradation of o - phenylenediamine by heterogeneous CuO / X zeolite catalyst,” *DES*, vol. 280, no. 1–3, pp. 281–287, 2011.
 - [83] **Y. Ahmed, Z. Yaakob, and P. Akhtar**, “Catalysis Science & Technology using a heterogeneous photo-Fenton catalyst,” *Catal. Sci. Technol.*, 2015.
 - [84] **M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann**, “Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen,” vol. 51, pp. 183–194, 2004.
 - [85] **A. K. Kondru, P. Kumar, and S. Chand**, “Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 342–347, 2009.
 - [86] **Y. Wang, H. Wei, Y. Zhao, W. Sun, and C. Sun**, “The Optimization, Kinetics and Mechanism of m-Cresol Degradation via Catalytic Wet Peroxide Oxidation with Sludge-Derived Carbon Catalyst,” *J. Hazard. Mater.*, 2016.
 - [87] **M. Zhu, D. Meng, C. Wang, J. Di, and G. Diao**, “Degradation of methylene blue with H₂O₂ over a cupric oxide nanosheet catalyst,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 34, no. 11, pp. 2125–2129, 2013.
 - [88] **A. Nezamzadeh and M. Khorsandi**, “Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS – P zeolite as a heterogeneous catalyst,” vol. 176, pp. 629–637, 2010.
 - [89] **A. Nezamzadeh-Ejhieh and M. Khorsandi**, “Heterogeneous photodecolorization of Eriochrome Black T using Ni/P zeolite catalyst,” *Desalination*, vol. 262, no. 1–3, pp. 79–85, 2010.
 - [90] **M. Xia, M. Long, Y. Yang, C. Chen, W. Cai, and B. Zhou**, “A highly active bimetallic

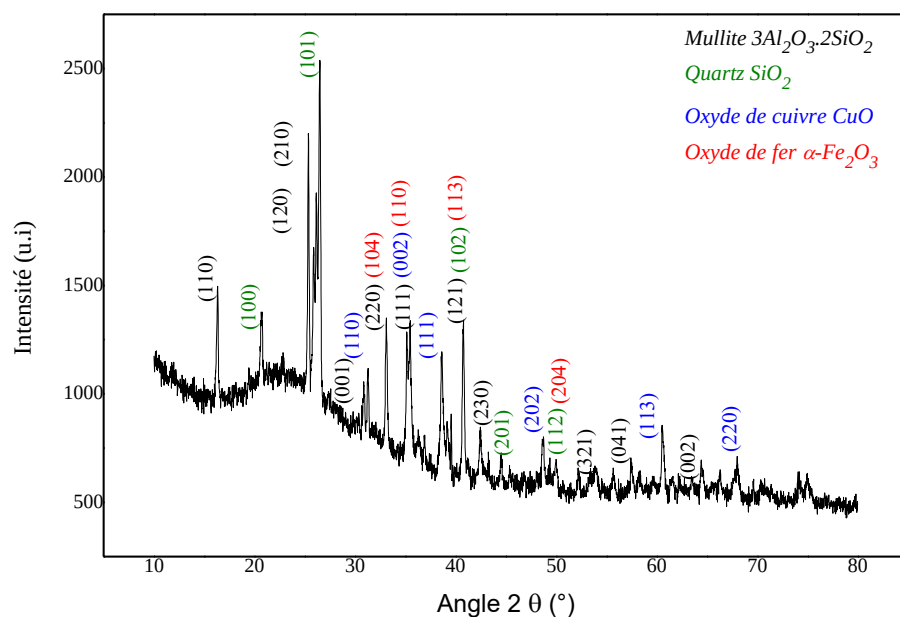
- oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 110, pp. 118–125, 2011.
- [91] **Y. Wang, H. Zhao, and G. Zhao**, “Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 396–406, 2015.
- [92] **F. L. Y. Lam and X. Hu**, “A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range,” *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 12, pp. 2125–2129, 2007.
- [93] **A. N. Rao, B. Sivasankar, and V. Sadasivam**, “Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Kinetic studies on the photo catalytic degradation of Direct Yellow 12 in the presence of ZnO catalyst,” vol. 306, pp. 77–81, 2009.
- [94] **C. Chen, W. Chen, M. Chiou, S. Chen, Y. Yin, and H. Fan**, “Degradation of crystal violet by an FeGAC / H₂O₂ process,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 196, pp. 420–425, 2011.
- [95] **J. Wu, H. Gao, S. Yao, L. Chen, Y. Gao, and H. Zhang**, “Degradation of Crystal Violet by catalytic ozonation using Fe / activated carbon catalyst,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 147, pp. 179–185, 2015.
- [96] **H. Hassan and B. H. Hameed**, “Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 912–918, 2011.
- [97] **A. Chen, X. Ma, and H. Sun**, “Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites,” vol. 156, pp. 568–575, 2008.
- [98] **M. Idrissi, Y. Miyah, Y. Benjelloun, and M. Chaouch**, “Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 50–58, 2016.
- [99] **W. Lu, W. Chen, N. Li, M. Xu, and Y. Yao**, “Applied Catalysis B : Environmental Oxidative removal of 4-nitrophenol using activated carbon fiber and hydrogen peroxide to enhance reactivity of metallophthalocyanine,” vol. 87, pp. 146–151, 2009.
- [100] **A. F. Pe, C. Moreno-castilla, C. A. Costa, and L. M. Madeira**, “Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts,” vol. 75,

- pp. 312–323, 2007.
- [101] **J. H. Sun, S. P. Sun, G. L. Wang, and L. P. Qiao**, “Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process,” *Dye. Pigment.*, vol. 74, no. 3, pp. 647–652, 2007.
 - [102] **H. yan Xu, M. Prasad, and Y. Liu**, “Schorl: A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 1186–1192, 2009.
 - [103] **J. Goupy**, “Les plans d’expériences,” *Rev. Modul.*, no. 34, pp. 74–116, 2006.
 - [104] **J. Goupy and L. Creighton**, *Introduction aux plans d’expériences*, 3^{ème}. L’usine nouvelle, 2006.
 - [105] **Y. Safa and H. Nawaz**, “Chemical Engineering Research and Design Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes by rice husk : Application of factorial design analysis,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 12, pp. 2566–2574, 2011.
 - [106] **N. Barka et al.**, “Full-factorial experimental design applied to oxalic acid photo catalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension,” pp. 752–757, 2014.

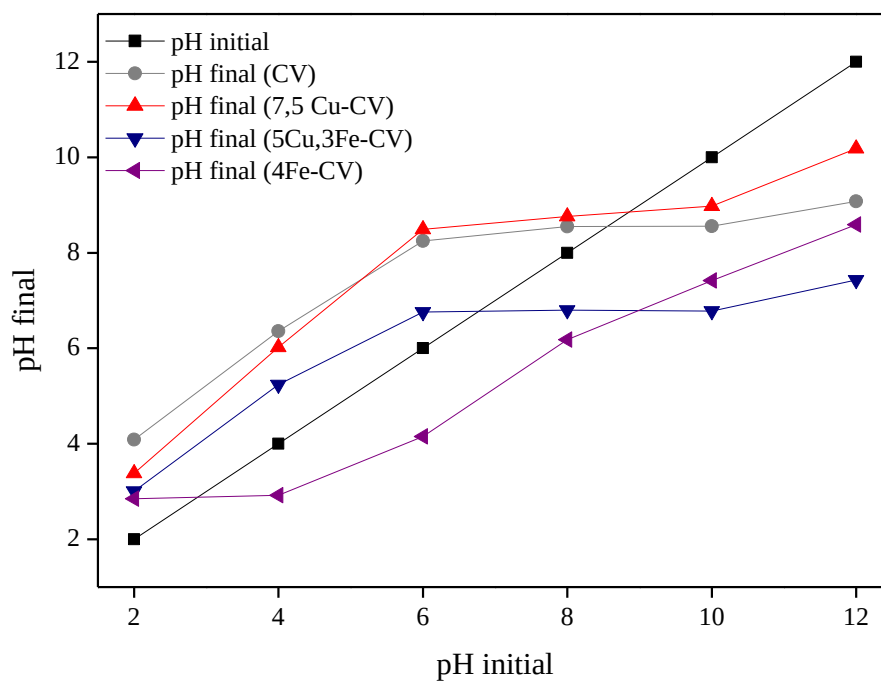
ANNEXES

Annexe 1 : Identification des indices (hkl) correspondants aux spectres DRX :**(a) Support Dolomite DO & (b) Catalyseur monométallique 10Cu-CV.**

Annexe 2 : Identification des pics caractéristiques des phases cristallines présentes dans le catalyseur bimétallique 5Cu.3Fe-CV.



Annexe 3 : Représentation graphique du pH_{PZC} correspondants au support Cendres Volantes et les trois catalyseurs les plus performants.



Annexe 4 : Rappel théorique sur les plans d'expériences

1. Introduction

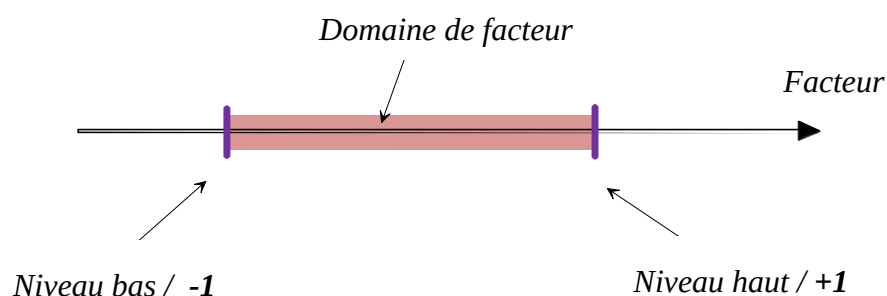
Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou une étude industrielle. D'ailleurs, avec cet outil statistique, on peut obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'essais. La compréhension de cet outil s'appuie sur deux notions essentielles, celle de l'espace expérimental et celle de la modélisation mathématique des grandeurs étudiées [103].

2. Notion d'espace expérimental

La grandeur d'intérêt qu'on mesure à chaque essai est appelée réponse. Lorsqu'on lance une étude, la valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Le mot variable est remplacé par le terme facteur. Alors, on déduit que la réponse dépend d'un ou de plusieurs facteurs.

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Généralement, lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas, tandis que la borne supérieure est le niveau haut.

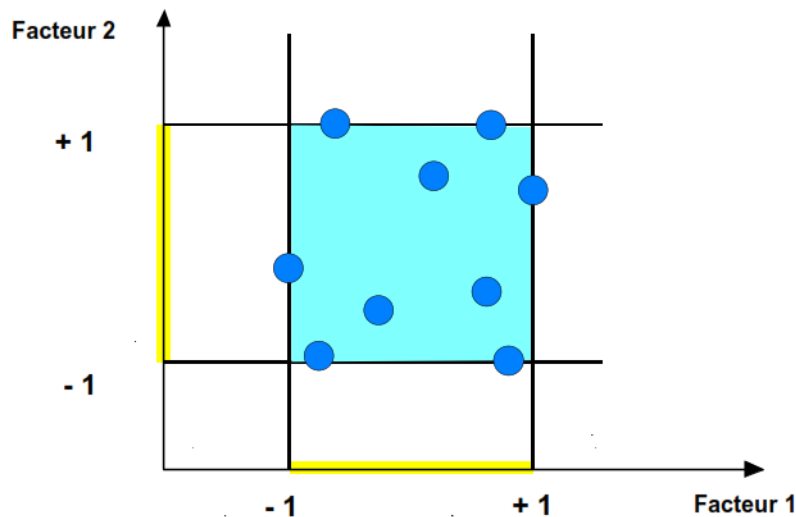
L'ensemble de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. Afin d'avoir une représentation commune pour tous les facteurs, les niveaux sont codés en indiquant le niveau bas par -1 et le niveau haut par +1.



Domaine de variation d'un facteur compris entre le niveau bas et le niveau haut.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le domaine d'étude. Ce dernier est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais.

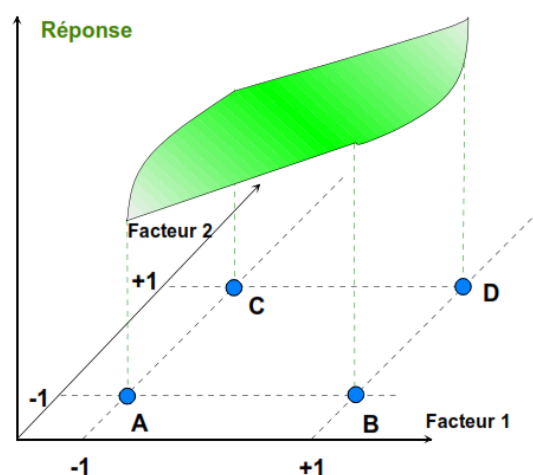
Par exemple, pour deux facteurs, le domaine d'étude est présenté comme une zone rectangulaire limitée par les bornes inférieures et supérieures des deux facteurs. En effet, au cours d'une étude, plusieurs expériences bien définies, sont représentées par des points répartis dans le domaine d'étude, dites *Points expérimentaux* (Figure VII-2) [103] .



Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

3. Notion de surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude (X_i) correspond une réponse (Y). Ainsi, l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la *surface de réponse* (Figure VII-3).



Surface de réponse formée par les réponses associées aux points du domaine expérimental.

4. Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de *Taylor-Mac Laurin*. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [103]:

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij\dots z} X_i X_j X_z$$

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

X représente le niveau attribué au facteur (i) par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue.

a_0, a_i, a_{ij} et a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé modèle a priori.

5. Modèle de l'expérimentateur

Deux compléments doivent être apportés au modèle précédemment décrit. Le premier complément est le manque d'ajustement. Cette expression traduit le fait que le modèle a priori est fort probablement différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Le second complément est l'erreur expérimentale. C'est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse. En effet, si l'on mesure plusieurs fois une réponse en un même point expérimental, on n'obtient pas exactement le même résultat [103].

Ces deux écarts, manque d'ajustement et erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, noté (e). Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij\dots z} X_i X_j X_z + e$$

5.1. Système d'équations

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer.

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

$$Y = Xa + e$$

Où : Y est le vecteur des réponses ;

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

a est le vecteur des coefficients ;

e est le vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il y a n équations et $p + n$ inconnues.

Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients que l'on note $(\hat{a})$. Le résultat de ce calcul est :

$$\hat{a} = (X'X)^{-1} X'Y \quad \text{Équation VII-8}$$

Formule dans laquelle la matrice (X') est la matrice transposée de (X) . On distingue deux matrices qui interviennent constamment dans la théorie des plans d'expériences, la matrice d'information $X'X$ et la matrice de dispersion $(X'X)^{-1}$.

5.2.Types des plans d'expérience

Il existe plusieurs types de plans d'expériences sur lesquelles s'appliquent les notions et les propriétés que nous venons de décrire. Les plus classiques sont :

- Plans factoriels complets à deux niveaux.
- Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux.
- Autres plans à deux niveaux.
- Plans à plusieurs niveaux.
- Plans pour surfaces de réponse.
- Plans de mélanges.
- Plans booléens.
- Plans optimaux.
- Plans pour simulations numériques.

6. Méthodologie d'un plan d'expériences

L'exécution d'un plan d'expériences, nécessite généralement la réalisation chronologique et précise d'un certain nombre d'étapes dont les principales sont décrites ci-dessous [104].

6.1. Formulation du problème

C'est l'étape préliminaire dans la construction d'un plan d'expérience, elle consiste à détailler et compléter l'expérimentation. Cette étape assez déterminante permet tout d'abord de définir le problème, puis de déterminer les objectifs de l'étude et définir la réponse permettant d'atteindre cet objectif. Ensuite, rechercher les facteurs influençant la réponse et en fin choisir les niveaux bas et haut de chaque facteur.

6.2. Choix du plan d'expériences

Le choix du plan d'expérience le mieux adapté à l'étude envisagée dépend particulièrement de l'objectif de cette étude. En effet, les plans de criblages seront utiles pour identifier les facteurs les plus déterminants. De même, les plans factoriels complets peuvent être choisis afin d'étudier les interactions entre les multiples facteurs influençant la réponse, c'est le cas dans le présent travail. En plus, lorsque le nombre de facteurs est important, les plans factoriels fractionnaires peuvent accorder un arrangement possible. De surcroît, si l'objectif est d'optimiser la réponse, c'est le plan à surface de réponses qui sera le plus adéquat.

6.3. Réalisation des essais et analyses des résultats

La réalisation des essais est l'étape qui représente la partie technique de l'étude, qui permet de tirer les informations qui seront exploitées par la suite.

Tandis que, l'analyse et l'interprétation des résultats sont devenues de plus en plus simples, grâce aux différents logiciels, qui effectuent les calculs nécessaires et les représentations graphiques qui facilitent l'illustration des résultats et la bonne compréhension du phénomène étudié.

Également, la représentation graphique des résultats est considérée comme l'un des principaux avantages des plans d'expériences. Ces graphes présentent un outil qui aide à visualiser les résultats obtenus afin de faciliter leur interprétation.

Annexe 5 : Codage des valeurs des facteurs (Matrice d'expériences) - Mélange binaire**RD28/VB3 (V 1,2 et 3) & Mélange ternaire RD28/NM11/VB3 (Z 1, 2 et 3).**

<i>N° d'expérience</i>	<i>Type de Catalyseur (V1) / (Z1)</i>	<i>Dose de H₂O₂ (V2) / (Z2)</i>	<i>pH du milieu réactionnel (V3) / (Z3)</i>
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	1
4	-1	0	-1
5	-1	0	0
6	-1	0	1
7	-1	1	-1
8	-1	1	0
9	-1	1	1
10	0	-1	-1
11	0	-1	0
12	0	-1	1
13	0	0	-1
14	0	0	0
15	0	0	1
16	0	1	-1
17	0	1	0
18	0	1	1
19	1	-1	-1
20	1	-1	0
21	1	-1	1
22	1	0	-1
23	1	0	0
24	1	0	1
25	1	1	-1
26	1	1	0
27	1	1	1

Résumé

Au cours de cette étude, nous avons cherché à développer de nouveaux systèmes catalytiques hétérogènes, et évaluer leurs performances pour l'élimination des colorants textile, séparément ou en solution binaire et ternaire, dans le cadre du procédé d'oxydation catalytique par voie humide utilisant le peroxyde d'hydrogène. Ce procédé employant le H_2O_2 comme oxydant, présente l'avantage de générer des radicaux hydroxyles hautement actifs, capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu'au stade ultime d'oxydation, tout en respectant l'environnement. La première phase de ce travail implique la préparation de neuf séries de catalyseurs solides à base de cuivre ou de fer par la méthode d'imprégnation par voie humide. La particularité de cette étape tient à la valorisation d'un sous-produit de la centrale thermique de Jorf Lasfar, appelé les *Cendres Volantes*, pour de la synthèse de nos matériaux catalytiques. L'analyse morphologique et structurale des cendres volantes brutes et des trois catalyseurs les plus performants a été réalisée par deux techniques instrumentales, la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). En tant que substances persistantes, toxiques et largement utilisées en industrie textile, les trois colorants synthétiques, *Rouge direct 28*, *Noir à mordant 11* et *Violet basic 3*, présentent un danger sérieux vis-à-vis de l'écosystème aquatique. Par conséquent, l'activité des trois catalyseurs $7,5Cu-CV$, $5Cu.3Fe-CV$ et $4Fe-CV$ a été examinée lors de la dégradation des trois polluants organiques *RD28*, *NM11* et *VB3*, respectivement. Ensuite, l'influence de certains paramètres expérimentaux tels que la dose du catalyseur, sa teneur en métal, les concentrations initiales du colorant et de l'oxydant, le *pH* du milieu et la température de réaction a été étudiée. De manière significative, les systèmes utilisés révèlent une efficacité exceptionnelle, une sélectivité positive et une stabilité satisfaisante qui peut être améliorée. Ainsi, dans les conditions optimales, les taux d'abattement ont dépassé les 95 %. Les résultats obtenus montrent que l'oxydation catalytique est davantage impactée par le type de catalyseur, la dose de l'oxydant et le *pH* du milieu. L'oxydation catalytique de trois systèmes contenant des mélanges de polluants a été étudiée en appliquant la méthode des plans d'expérience. Un plan factoriel complet à trois niveaux permet la modélisation du procédé du traitement et montre l'effet des paramètres principaux et des interactions entre eux. En outre, les résultats enregistrés montrent que le taux d'abattement maximum, du mélange *RD28/NM11*, nécessite l'utilisation du catalyseur bimétallique $5Cu.Fe-CV$, en ajoutant $40,74\text{ mmol}$ de H_2O_2 et en mettant le milieu réactionnel à *pH* 5. Le même catalyseur révèle le meilleur taux d'abattement pour le mélange *RD28/NM11/VB3* à un *pH* plus faible (*pH* 3) avec l'ajout de seulement $32,46\text{ mmol}$ de H_2O_2 . Tandis que le taux d'abattement maximal du mélange *RD28/VB3*, entraîne l'application du catalyseur monométallique $7,5Cu-CV$ à *pH* 11 et en ajoutant aussi $32,46\text{ mmol}$ de H_2O_2 .

Mots-clés: colorants textile, cendres volantes, imprégnation, catalyseur hétérogène, CWPO, modélisation, optimisation.

Abstract

During this study, we sought to develop new heterogeneous catalytic systems and evaluate their performance for the removal of textile dyes, singly or in binary and ternary solutions, within the framework of the Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) process. This process employing H_2O_2 as an oxidant, has the advantage of generating highly active hydroxyl radicals, able to oxidizing any organic molecule to an ultimate oxidation stage while being respectful to the environment. The first step of this work involves the preparation of nine series of solid catalysts based on copper or iron by the wet impregnation method. The particularity in this stage is the valorization of a by-product of the Jorf Lasfar thermal power plant, called *Fly ash*, for the synthesis of our catalytic materials. The morphological and structural analysis of raw fly ash and the three most efficient catalysts was performed by two instrumental techniques, X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). As persistent substances, toxic and widely applied in the textile industry, the three synthetic dyes, *Red Direct 28*, *Mordant Black 11* and *Basic Violet 3* pose a serious threat to the aquatic ecosystem. Therefore, the activity of the three catalysts $7.5Cu-FA$, $5Cu.3Fe-FA$ and $4Fe-FA$ was examined, during the degradation of the three organic pollutants *RD28*, *MB11* and *BV3*, respectively. Afterward, the influence of various experimental parameters such as catalyst dose, metal content, initial dye and oxidant concentrations, medium *pH* and reaction temperature was investigated. Significantly, the used systems reveal an exceptional efficiency, a positive selectivity and a satisfactory stability that can be improved. Thus, under optimal conditions, the removal rates have remarkably exceeded 95 %. In parallel, the results obtained indicate that the catalytic oxidation is more impacted by the type of catalyst, the oxidant amount and the medium *pH*. The catalytic oxidation of the three multi-polluted systems was studied by applying an experimental design. This three-level complete factorial design allows the modelling of the treatment process and shows the effect of both, main parameters and interactions between them. Moreover, the recorded results indicate that the maximum rate removal of the *RD28/MB11* mixture requires the use of the bimetallic catalyst $5Cu.3Fe-CV$ with the addition of 40.74 mmol of H_2O_2 and by putting the reaction medium at *pH* 5. The same catalyst reveals the best removal rate for *RD28/MB11/BV3* mixture at a lower *pH* value (*pH* 3) with the addition of only 32.46 mmol of H_2O_2 . While the maximum removal rate of the *RD28/BV3* mixture results in the application of the monometallic catalyst 7.5 Cu-CV at *pH* 11 and also by adding 32.46 mmol of H_2O_2 .

Keywords: textile dyes, fly ash, impregnation, heterogeneous catalyst, CWPO, modelling, optimization.