



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف
Université Chadli Bendjedid – El Tarf
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Analytique

Thème

Optimisation de la dégradation d'un colorant par Sono-Fenton en utilisant un plan factoriel complet.

Présenté par:

NECER Chaima

Devant le Jury :

Dr. LOURICL.Leila	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Présidente
Dr. BEKAKRIA.Hamida	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Encadrante
Dr. SAAIDIA.Samia	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Examinatrice
Dr. BELAIDI.Ouafa	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Co-encadrante

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciement

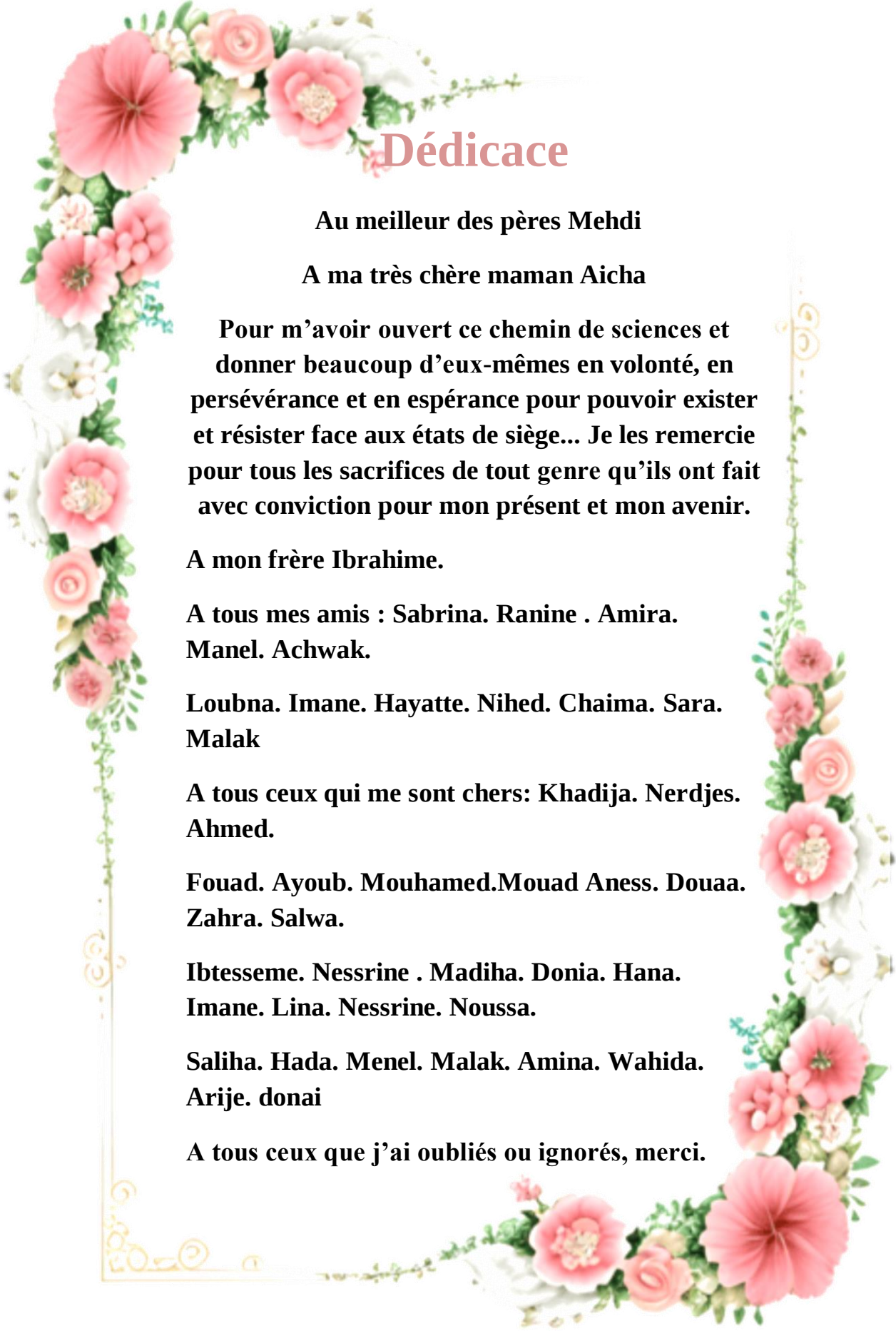
Nos remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la puissance qu'il nous a donnée durant toutes ces années d'études.

Nous remercions nos chers parents qui nous ont toujours soutenus, encouragé et aidé, tout au long de notre cursus. Ils ont su nous donner toutes les chances pour réussir, sans oublier tous nos camarades, amis et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation et à l'aboutissement de ce travail.

Nos profonds remerciements sont exprimés à *Dr Hamida BEKAKRIA* et *Dr BELAIDI Wafa* pour avoir accepté de nous encadrer et , nous le remercions vivement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et son aide durant toute la période du travail.

**Nous n'oublions pas de remercier tous nos enseignants qui se sont évertués à nous enseigner durant le cursus universitaire
Mes remerciements vont également à Dr SAAIDA Samai qui a accepté de jugé ce travail en tant qu'examinatrice .**

Mes remerciements vont également à Dr LOURICI Leila qui a accepté de jugé ce travail en tant que présidente.



Dédicace

Au meilleur des pères Mehdi

A ma très chère maman Aicha

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

A mon frère Ibrahime.

**A tous mes amis : Sabrina. Ranine . Amira.
Manel. Achwak.**

**Loubna. Imane. Hayatte. Nihed. Chaima. Sara.
Malak**

**A tous ceux qui me sont chers: Khadija. Nerdjes.
Ahmed.**

**Fouad. Ayoub. Mouhamed. Mouad Aness. Douaa.
Zahra. Salwa.**

**Ibtessame. Nessrine . Madiha. Donia. Hana.
Imane. Lina. Nessrine. Noussa.**

**Saliha. Hada. Menel. Malak. Amina. Wahida.
Arije. donai**

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

Sommaire

page

Introduction Générale	1
CHAPITRE I:	<i>Généralités sur les colorants</i>
I.1. Introduction	4
I.2. Définition	4
I.3. Historique des colorants	4
I.4. Nature des colorants	5
I.4.1. Colorants naturels	5
I.4.2. les colorants à mordant	6
I.4.3. les colorants de cuve	6
I.5. Classification des colorants	6
I.5.1. Classification chimique	6
I.5.1.1. les colorants nitrés et nitrosés	6
I.5.1.2. Les colorants xanthènes	7
I.5.1.3. Les colorants anthraquinoniques	7
I.5.1.4. Les colorants triphénylméthane	8
I.5.1.5. Les colorants azoïques	8
I.5.1.6. Les colorants indigoïdes	9
I.5.2. Classification tinctoriale	9
I.5.2.1. Colorants cationiques ou basiques	10
I.5.2.2. Colorants acides	10
I.6. Utilisation et applications des colorants	10
I.7. les colorants et leurs impacts environnementaux	10
I.7.1. Eutrophisation	10
I.7.2. Couleur, turbidité, odeur	11
I.8. Toxicité des colorants	11
I.9. Méthodes de traitement des colorants	12
I.9.1. Méthodes physiques	12
I.9.1.1. Filtration sur membrane	12
I.9.1.2. Adsorption (sur charbon actif)	13
I.9.1.3. Coagulation/floculation	13
I.9.2. Méthodes chimiques	13
I.9.3. Méthodes biologiques	14
I.9.3.1. Traitement aérobie	14
I.9.3.2. Traitement anaérobie	14

I.10. Conclusion	15
CHAPITRE II:	<i>Procédés d'oxydation avancée</i>
II.1.Introduction	16
II.2. Procédés d'oxydations avancées	16
II.2.1.Définition	16
II.2.2. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée	17
II.2.3. Les principaux procédés d'oxydation avancée (POA)	17
II.2.4.Réactivité des radicaux hydroxyles	19
II.2.5. Différents procédés d'oxydation avancée	21
II.2.5.1.Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	22
II.2.5.2.Procédés électrochimiques	23
II.2.5.2.1.Electrochimie directe: Oxydation anodique	23
II.2.5.2.2.Electrochimie indirecte : électro-Fenton	24
II.2.5.3.Procédés Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	25
II.2.5.4. Le procédé Ultrasonore	26
II.2.5.4.1. Définition et propriétés	26
II.2.5.4.2.Sonochimie	26
II.3.Conclusion	28
CHAPITRE III :	<i>Généralités sur les plans d'expériences</i>
III. 1. Introduction	29
III.2. Définition et domaine d'application des plans d'expériences	29
III.3.Facteurs	29
III.4. Réponse	29
III. 5. Différents types des facteurs	29
III.6. Domaine d'un facteur	30
III.7. Domaine expérimental et domaine d'étude	30
III.8. Points expérimentaux	30
III.9 .Coordonnées centrées réduites	30
III.10. Surfaces de réponse	31
III.11. Effet d'un facteur	31
III.12 .Interaction	32
III.13. Conclusion	32
CHAPITRE IV:	<i>Matériels et méthodes</i>
IV.1. Introduction	33
IV.2. Produits chimiques	33

IV.2.1.Réactifs	33
IV.2.2. Le colorant étudié	33
IV.2.3.Préparation des solutions	34
IV.2.3.1.Préparation des solutions mère de Cristal violet	34
IV.2.3.2.Préparation de l'extrait végétal	35
IV.3.Biosynthèse des nanoparticules de fer (FeNPs)	36
IV.4. Test de réutilisabilité	37
IV.5.Détermination du point de charge nulle (pHpzc)	38
IV.6.Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)	38
IV.7. Protocole de dégradation du cristal violet par le procédé de sono fenton	38
IV.8. Matériels utilisés	40
IV.8.1.Balance analytique	40
IV.8.2.pH mètre	40
IV.8.3.Agitateur magnétique	41
IV.8.4.Une étuve	42
IV.8.5. Filtre seringue	42
IV.8.6. bain à ultrasons	42
IV.8.7. Technique d'analyse :Spectrophotométrie UV-Visible	43
IV.8.8. DRX	44
IV.8.9. Four à moufle	44
IV.9.Conclusion	45
CHAPITRE V : <i>Dégradation du Cristal violet par sono- fenton</i>	
V.1. Introduction	46
V.2. Préparation et analyse des solutions du Cristal violet dans l'eau distillée:	46
V.3.Détermination de point de charge nulle de nanoparticule de fer	48
V.4. Analyse des nanoparticules de fer par diffraction des rayons X (DRX)	49
V.5. Choix du modèle d'optimisation	50
V.6.Modélisation et optimisation de la dégradation du Cristal Violet	51
V.7. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle	53
V.8. Validité du modèle	59
V.9. Principaux effets individuels	59
V.10. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés	61
V.11. Détermination des conditions optimales	63
V.12. Récupération et régénération de la photo catalyseur	63

V.13. Applicabilité pour le traitement de matrices réelles	66
V.14. Conclusion	67
Conclusion Générale	68
Références	
Résumé	

Liste des figures

N°	Titres des figures	Page
I .1	L'indigo.	5
I .2	Le safran.	5
I .3	Les racines de granace.	6
I .4	La cochenille.	6
I .5	Structure d'un colorant nitré.	7
I .6	Colorant xanthène	7
I .7	Structure de colorant anthraquinonique	8
I .8	Colorant triphénylméthanes.	8
I .9	colorant azoïques..	9
I.10	Colorant indigoïde..	9
I.11	Exemple de pollution d'une rivière avec des teintures d'usine textile	12
II.1	Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$,	21
II.2	Mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.	27
III.1	Domaine du facteur	30
III.2	Domaine d'étude.	31
III.3	Surface de réponse.	31
III.4	Illustration de l'effet d'un facteur	32
III.5	Illustration d'une interaction.	32
IV.1	Solution aqueuse du colorant Cristal violet préparée pour les essais de dégradation par le procédé Sono-Fenton..	35
IV.2	Schéma détaillé des différentes étapes de préparation de la plante Lavandula stoechas et de l'extraction des composés bioactifs utilisés pour la biosynthèse des nanoparticules de fer (FeNPs).	36

IV.3	Schéma illustrant les différentes étapes de biosynthèse des nanoparticules de fer (FeNPs) à partir de l'extrait de Lavandula stoechas	37
IV.4	Description schématique du réacteur utilisé lors de la dégradation du CV par la technique sono Fenton.	39
IV.5	Une balance analytique de la marque OHAUS.	40
IV.6	pH mètre de la marque HANNA.	41
IV.7	Agitateur magnétique de la marque STUART.	41
IV.8	L'étuve de laboratoire.	41
IV.9	Un filtre seringue.	42
IV.10	Bain à ultrasons.	43
IV.11	Le Spectrophotomètre JENWAY 7315	43
IV.12	Diffractomètre à rayons X utilisé pour la caractérisation des nanoparticules de fer.	44
IV.13	Four à moufle utilisé pour le traitement thermique des échantillons.	45
V.1	Spectre d'absorption UV-Vis du Cristal violet (20 mg L ⁻¹).	47
V.2	Courbe d'étalonnage du Cristal violet dans l'eau distillé dosé à (590 nm).	48
V.3	La courbe du point de charge nulle (PCN).	48
V.4	Diffractogramme DRX du matériau.Nanoparticule de fer.	49
V.5	Courbe de Pareto des effets de différent facteurs et leurs interactions.	58
V.6	Courbe de corrélation du taux de dégradation prédit (R_{Pred}) en fonction du taux expérimentale (R_{Exp}).	59
V.7	Diagrammes des principaux effets des réponses.	60
V.8	Effets des interactions entre les facteurs étudiés sur le taux de dégradation du Cristal violet.	61
V.9	Courbes des surfaces tridimensionnel de la variation du taux de dégradation en fonction de ($X_{H_2O_2}/X_{cat}$), ($X_{Temps}/X_{[cat]}$), ($X_{[H_2O_2]}/X_{pH}$) et (X_{CV}/X_{Cat}).	62
V.10	Optimisation de la réponse de la dégradation sono- Fenton de CV.	63
V.11	Évolution des spectres UV Vis en fonction du temps de réaction pendant la dégradation par sono-Fenton/FeNp du Cristal violet.	64

V.12	Étude de la réutilisabilité des nanoparticules de fer : évolution du taux de dégradation du Cristal Violet au cours des cycles successifs d'utilisation.	66
V.13	Évolution du rendement de dégradation du Cristal Violet (CV) dans différentes matrices aqueuses par le procédé Sono-Fenton utilisant des nanoparticules de fer sous conditions optimales.	66

Liste des tableaux

N° Tableau	Titre de tableau	Page
II.1	Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.	17
II.2	Principaux avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée.	18
II.3	Les principaux procédés d'oxydations avancées.	19
II.4	Comparaison de potentiels d'oxydation de divers oxydants chimiques.	20
II.5	Classification de différents procédés d'oxydation.	22
IV.1	Représentation les principaux réactifs utilisés.	33
IV.2	Propriétés physico-chimiques du C V	34
V.1	Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude la dégradation du Cristal violet1par le procédé sono-Fenton.	50
V.2	Matrice de conception du plan factoriel complète ; y compris les niveaux des facteurs testés ainsi que les valeurs expérimentales et prédite du taux de dégradation.	52
V.3	Coefficients de régression estimés pour l'élimination de MV10B par le procédé sono-Fenton.	53
V.4	Tests d'analyse de variance pour les modèles quadratiques éliminations du CV par le procédé sono-Fenton.	56
V.6	Conditions optimales de la dégradation par le procédé sono-Fenton.	64

Liste de symboles et abréviations

A	Absorbance
C	Concentration de la solution (mol L^{-1})
C₀	Concentration initiale du colorant (mg L^{-1})
C_t	Concentration du colorant à l'instant t (mg L^{-1})
C_f	Concentration résiduelle du colorant (mg L^{-1})
DRX	Diffraction des rayons X
ΔE	L'énergie photonique
é	Electron
Eq	Equation
ϵ	Coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
f	Fréquence (Hz)
h⁺	Trou positif
K	Vitesse de réaction ($\text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$)
L	Largeur de cuve (cm)
M	Masse moléculaire g/mol
CV	Cristal violet
OMS	L'organisation mondiale de la santé
pH	Potentielle d'hydrogène
POAs	Procédés d'oxydation avancée
pH_{pzc}	point de charge nulle
R (%)	Rendement de dégradation (%)
R_{Exp}	Taux de dégradation obtenue
R_{Pred}	Taux prédite
UV-Vis	Ultra-violet-visible
λ	Longueur d'onde (nm)
V	Volume de la solution (L)

T	Température (°C)
λ_{max}	Longueur d'onde maximal (nm)

Introduction

Générale

Introduction générale

La contamination des milieux aquatiques, tels que les lacs, les rivières et les mers, par divers colorants constitue aujourd'hui un problème environnemental majeur [1-3]. Cette pollution résulte principalement du développement croissant des activités industrielles à travers le monde. En effet, d'importantes quantités de colorants de type triphénylméthane, tels que le méthyle violet 10B, le vert brillant, le vert de malachite et le rouge de phénol, sont largement utilisées dans différentes industries pour la coloration du papier, des textiles, du bois et du cuir [4-6].

Le Cristal violet est un composé récalcitrant et non biodégradable [7,8]. Sa présence dans l'environnement représente un risque important en raison de sa toxicité et de ses effets néfastes sur les processus écologiques [9-11]. Cette toxicité est amplifiée par sa capacité de bioaccumulation, favorisant son transport et sa dispersion dans différents compartiments environnementaux tels que les eaux, les sols et les aliments [12,13].

Des études antérieures ont montré que le CV présente un degré élevé de toxicité chez les animaux. Les principaux symptômes observés lors d'une intoxication sont la léthargie, apparaissant environ une heure après l'administration du composé, ainsi qu'une anorexie marquée. Ces travaux ont également estimé une dose létale médiane (DL50) chez la souris de l'ordre de $0,33 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ [12]. Chez l'Homme, l'exposition au CV peut provoquer divers effets indésirables, notamment des irritations cutanées et oculaires, une irritation des muqueuses et de la vessie, ainsi que des troubles digestifs tels que nausées, vomissements, diarrhées et douleurs abdominales légères, particulièrement pour des doses supérieures à $2,1 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ [7,8].

Afin de réduire la contamination des milieux aquatiques par les colorants, plusieurs techniques de traitement ont été développées, notamment la dégradation microbienne [5], l'adsorption [14-16], la dégradation électrochimique [17,18], la précipitation chimique [19,20], l'ozonation [21] et la photocatalyse [22]. Toutefois, nombre de ces méthodes présentent certaines limites, telles qu'une efficacité insuffisante, un coût élevé ou encore la génération de pollutions secondaires. Dans ce contexte, les procédés de type Fenton apparaissent parmi les techniques les plus prometteuses pour l'élimination des colorants.

Récemment, les technologies sono-Fenton ont suscité un intérêt croissant en tant que procédés efficaces pour la dégradation des polluants organiques [23,24]. Ces techniques reposent sur la génération de radicaux libres très réactifs ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ et $\text{O}_2\bullet^-$) à partir de l'eau et de l'oxygène dissous. Elles sont considérées comme des procédés propres puisque la minéralisation complète des colorants conduit essentiellement à la formation de CO_2 et de H_2O , sans production significative de pollution secondaire [25,26].

Plusieurs travaux ont démontré que la dégradation du cristal violet (CV) par le procédé sono-Fenton constitue une méthode simple, efficace et économiquement intéressante pour le traitement des eaux contaminées [27-29]. Cependant, l'efficacité de ce procédé dépend fortement de plusieurs paramètres opératoires tels que la concentration en H_2O_2 , la quantité de catalyseur, la température, le pH et le temps de réaction. L'étude individuelle de chacun de ces paramètres est souvent longue et laborieuse [30-33].

Dans ce contexte, l'utilisation des plans d'expériences constitue une approche pertinente permettant d'optimiser simultanément plusieurs facteurs tout en réduisant le nombre d'essais expérimentaux nécessaires [33-35]. Cette méthodologie permet non seulement d'évaluer l'influence de chaque facteur sur le procédé, mais également d'identifier les interactions pouvant exister entre eux [36]. Ainsi, les plans factoriels contribuent à une meilleure organisation des expériences et permettent de réduire le temps d'étude ainsi que le coût global du procédé [33-38].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la dégradation du cristal violet en milieu aqueux par le procédé sono-Fenton utilisant le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ nanoparticulaire. Les nanoparticules de fer ont été synthétisées par voie biologique (biosynthèse) puis caractérisées par la détermination du point de charge nulle (pHPZC) et par diffraction des rayons X (DRX).

L'optimisation des paramètres influençant le procédé de dégradation a été réalisée à l'aide d'un plan factoriel complet. Afin d'obtenir une élimination optimale du colorant, cinq paramètres ont été sélectionnés : la concentration en H_2O_2 , la quantité de catalyseur, la concentration initiale du cristal violet, le pH de la solution et le temps de réaction. Cette étude a permis de déterminer les conditions optimales de dégradation du colorant.

Par ailleurs, des essais de recyclage du catalyseur ont été réalisés afin d'évaluer sa stabilité et sa réutilisabilité. Les conditions optimales obtenues ont ensuite été appliquées au traitement d'échantillons d'eau douce, d'eau de mer et d'eau de surface contaminés par le cristal violet. Le présent manuscrit est subdivisé en deux parties.

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique et comprend trois chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur les colorants, leurs impacts environnementaux et s'intéresse plus particulièrement à la chimie du cristal violet ainsi qu'à sa toxicité chez l'Homme et les animaux. Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques de traitement des effluents chargés en colorants, avec un intérêt particulier porté aux procédés d'oxydation avancée. Le troisième chapitre présente les notions fondamentales relatives aux plans d'expériences, leurs différents types ainsi que leurs domaines d'application.

La deuxième partie est dédiée à l'étude expérimentale et comporte également deux chapitres. Le quatrième chapitre décrit les matériaux utilisés ainsi que les méthodes expérimentales adoptées. Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la sono-dégradation du cristal violet par le procédé sono-Fenton en présence de nanoparticules de fer comme catalyseur.

Enfin, ce manuscrit s'achève par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives de recherche envisagées.

Partie théorique

***CHAPITRE I : GENERALITE SUR
LES COLORANTS***

I.1.Introduction:

Les colorants synthétiques forment un large groupe de composés organiques utilisés dans de nombreux domaines de la vie quotidienne. La production mondiale atteint environ 700 000 tonnes par an, dont 140 000 tonnes sont rejetées dans les effluents lors des différentes étapes de leur utilisation[39] Ces rejets, contenant notamment des tensioactifs, biocides, . solides en suspension, agents de dispersion, colorants et métaux traces, présentent une toxicité .élevée pour de nombreux organismes vivants

Ce chapitre traite des applications, des classifications et des propriétés principales des colorants. Il aborde également leur toxicité, leurs impacts environnementaux, ainsi que les .méthodes de traitement des effluents colorés

I.2. .Définition :

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [40]. Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [41]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [42]. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques [43]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiques différents, sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solides (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes) [44].

I.3. Historique des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie journalière à savoir la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'Industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le

chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, quel serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par du 20^{ème} siècle les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (données récentes sur la production actuelle) [41].

I.4. Nature des colorants :

Les Colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation [42].

Il existe deux types de colorants :

I.4.1. Colorants naturels :

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau [42].



Figure .I.1. L'indigo



Figure .I.2. Le safran



Figure. I.3. Les racines de granace



Figure. I.4. La cochenille

I.4.2.les colorants à mordant:

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile[42].

I.4.3.les colorants de cuve:

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres[42].

I.5. Classification des colorants:

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale)[45].

I.5.1. Classification chimique:

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [46].

I.5.1.1. les colorants nitrés et nitrosés :

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure

NO₂moléculaire (Fig. I.5.), caractérisée par la présence d'un groupe nitro () en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés)[43] .

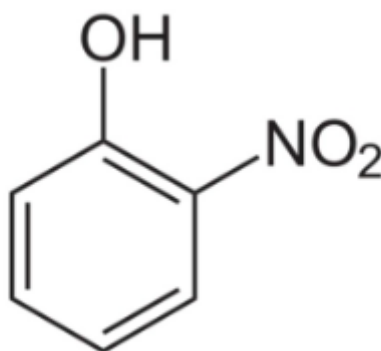


Fig. I.5. Structure d'un colorant nitré.

I.5.1.2. Les colorants xanthènes :

Sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée (Fig.I.6.). Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression. [44]

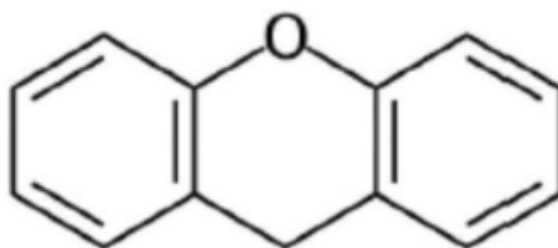


Fig.I.6. : Colorant xanthène

I.5.1.3. Les colorants anthraquinoniques :

L'anthraquinonique est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau qu'ionique [45].

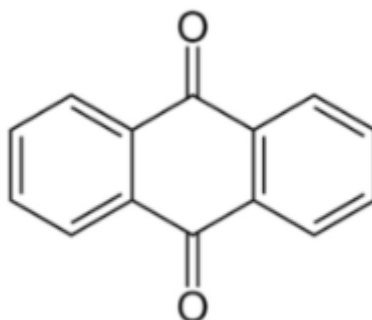


Fig.I.7. : Structure de colorant anthraquinonique

I.5.1.4. Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille, **Fig.I.8.** donne la structure d'un colorant triphénylméthane[47].

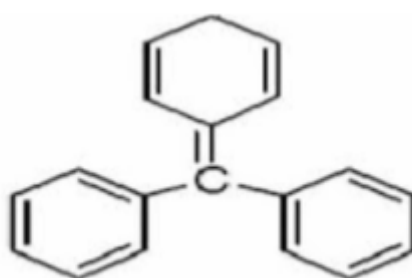


Fig.I.8.: Colorant triphénylméthanés.

I.5.1.5. Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non

(Fig.I.9.). Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les poly azoïques[46].

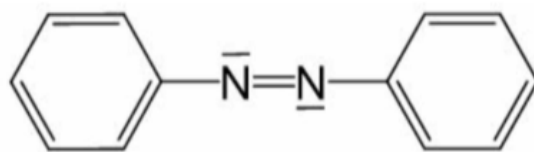


Fig.I.9.: Colorant azoïques.

I.5.1.6. Les colorants indigoïdes :

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent (Fig.I.10.). Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de leurs formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [48].

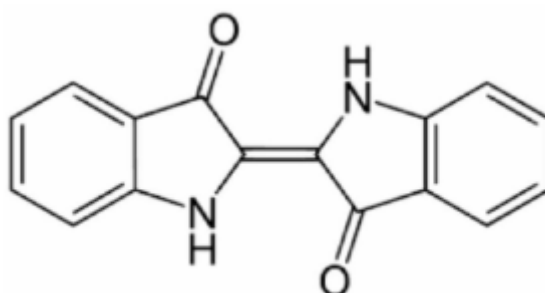


Fig.I.10. Colorant indigoïde.

I.5.2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

Les colorants (acide, basique, réactifs, de cuve, à mordant, direct, azoïques insolubles)[49].

I.5.2.1. Colorants cationiques ou basiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes[50].

I.5.2.2. Colorants acides :

Les colorants acides sont des colorants solubles utilisés en teinturerie pour la teinture des fibres animales et des fibres polyamides en milieu neutre, légèrement alcalin, acide, voir très fortement acide[51].

- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.6-Utilisation et applications des colorants :

Les colorants peuvent être impliqués dans différents domaines tels que [49]:

- L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...),
- L'industrie de matières plastiques (pigments),
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments),
- L'industrie pharmaceutique (colorants),
- L'industrie des cosmétiques,
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles,
- L'imprimerie (encre, papier).

I.7.les colorants et leurs impacts environnementaux :

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain[52].

I.7.1.Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop

importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes[52].

I.7.2.Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques[52].

I.8. Toxicité des colorants

Les colorants, qui ont pour but d'améliorer l'aspect de notre vie quotidienne, présentent, cependant, pour la plupart, des dangers pour l'organisme humain, en cas de dosage excessif. Ils sont soumis à des contrôles toxicologiques rigoureux. Actuellement, de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et de boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain : actions de vent ou par infiltration des colorants dans les nappes phréatiques. La plupart des colorants sont azoïques et certains d'entre eux sont reconnus dangereux pour la santé publique [53] donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible[54]. La présence des colorants dans l'eau, même à de basses concentrations peut être à l'origine d'une importante pollution visuelle, donc la couleur est le premier paramètre contaminant que l'on observe, ce qui pousse certains pays à établir une réglementation environnementale accordant la priorité à la décoloration[53].

- Les eaux résiduaires des effluents peuvent causer la formation des produits toxiques cancérogènes.
- L'interception par la substance colorée du rayonnement solaire au travers des couches d'eau affectées, a une incidence sur la photosynthèse chlorophyllienne.

- Ces rejets rendent plus difficile la production d'eau potable. En effet, l'eau délivrée par les usines d'eau potable est soumise à une norme sur la couleur



Fig.I.11. : Exemple de pollution d'une rivière avec des teintures d'usine textile.

I.9. Méthodes de traitement des colorants:

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physicochimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [55] et kurbus et al [56] se divisent en trois types : Physique, chimique et Biologique.

I.9.1. Méthodes physiques :

I.9.1.1. Filtration sur membrane :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue, La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran».

Ces procédés limités dans leur application, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original[57].

I.9.1.2. Adsorption (sur charbon actif) :

Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs [58], pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent.

I.9.1.3. Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [59]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

I.9.2. Méthodes chimiques :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique.

- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le chapitre II). Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- Cl₂: représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.
- O₂: il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.

- H₂O₂: il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédés, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.
- O₃: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [60].

I.9. 3. Méthodes biologiques :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène[61].

I.9.3.1 Traitement aérobie :

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation [61].

I.9.3.2 Traitement anaérobie :

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines[61].

I.10. Conclusion

Cette étude met en évidence que les colorants organiques synthétiques sont largement employés dans divers secteurs industriels tels que l'automobile, la chimie, la papeterie, et plus particulièrement dans l'industrie textile, où l'on retrouve une grande diversité de nuances et de familles chimiques. L'affinité des colorants pour les textiles dépend de leur structure chimique ainsi que du type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Toutefois, une partie des colorants utilisés lors des procédés de teinture n'est pas fixée sur les fibres et se retrouve dans les eaux usées. Ces rejets, souvent déversés sans traitement préalable, posent non seulement un problème esthétique mais représentent également un risque sanitaire et environnemental en raison de la toxicité de nombreux colorants.

Chapitre II : Procèdes d'oxydation avancées

II.1.Introduction :

La présence croissante de polluants organiques récalcitrants, tels que les colorants, les pesticides, les hydrocarbures et les résidus pharmaceutiques, dans les milieux aquatiques constitue une problématique environnementale préoccupante. Leur toxicité et leur résistance aux traitements conventionnels, qu'ils soient physico-chimiques ou biologiques, rendent leur élimination difficile et favorisent leur accumulation dans l'environnement.

Face à ces limites, les procédés d'oxydation avancée (POAs) ont suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies. Ces techniques innovantes reposent sur la production d'espèces oxydantes très réactives, comme les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), capables de dégrader efficacement les composés organiques jusqu'à leur minéralisation complète.

Ce chapitre présente les principes, les variantes et les principales applications des POAs dans le traitement des effluents aqueux, en mettant en lumière leur potentiel en tant qu'alternative prometteuse aux méthodes traditionnelles.

II.2. Les procédés d'oxydation avancées :

II.2.1.Définition :

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour Advanced Oxidation Process). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$. En effet, le radical $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH à } 25^\circ\text{C}$) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH à } 25^\circ\text{C}$) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH à } 25^\circ\text{C}$). Le tableau I-5 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH à } 25^\circ\text{C}$).

Chapitre II : procédées d'oxydation avancées

Tableau II.1: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [63].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
•OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO ₂	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Le traitement par l'oxydation avancée peut être utilisé pour arriver à un ou plusieurs de ces objectifs :

- Décolorer les eaux résiduaires « cas des eaux d'origine industrielle »,
- Oxyder des composés minéraux toxiques.
- Oxyder avant le traitement biologique, les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micro-organismes
- Augmenter la biodégradabilité de la pollution organique « augmentation du rapport DBO₅ /DCO.
- Oxyder totalement la pollution organique en CO₂ dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO « de l'ordre de plusieurs grammes » [64].

II.2.2. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancées:

Le traitement des effluents par les procédés d'oxydation avancée nécessite l'application de certain de source d'énergie (irradiation UV, Vis, ultrason...) et l'utilisation de certains produits chimique (Fe⁺², H₂O₂, O₃...) ; chaque un de ces procédé à des avantages, et des inconvénients.

Les principaux avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée sont regroupés dans le **Tableau II.2:**

Chapitre II : procédées d'oxydation avancées

Tableau II.2: Principaux avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée [65].

Avantages	Inconvénients
Techniques simples et facile à réaliser.	POAs sont des procédés émergents.
Elimination rapide des polluants organique (produits pharmaceutiques, colorants, pesticides, ...).	Consommation importante des produits chimique et couteuse, pour traiter des polluants concentrés.
Production in-situ des radicaux réactifs ($^{\circ}\text{OH}$, $\text{HO}^{\circ}2$, and $\text{O}^{\circ}2$).	Consommation importante d'énergie nécessaire à leur mise en œuvre.
Ne produisent pas de déchets secondaires, comme dans le cas des techniques d'adsorption.	
Très efficaces pour le traitement des composés récalcitrants fortement toxiques et non biodégradables.	

II.2.3. Les principaux procédés d'oxydation avancée (POA):

La flexibilité d'utilisation des POA repose sur la possibilité de générer les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) par diverses méthodes. Étant donné que ces espèces sont à la fois très réactives et instables, leur production doit se faire de manière continue à travers différents types de réactions : chimiques, photochimiques, électrochimiques ou électriques **Tableau II.3**.

Chapitre II : procédées d'oxydation avancées

Tableau II.3.: Les principaux procédés d'oxydations avancées [66].

Procédés chimiques	Procédés photochimiques		Procédés électrochimiques		Procédés électriques
-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe(II))	phase homogène	phase hétérogène	Directs	Indirects	-Sonolyse
- Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	-Photolyse de H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ /UV) -Photolyse direct (UV seul) -Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)	-Photo catalyse hétérogène (TiO ₂ /UV)	Oxydation anodique	Electro-Fenton	-Faisceau d'électron -Photo-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe/UV)

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur l'efficacité de ses procédés, on peut citer :

- la concentration en oxydant,
- l'intensité de la lumière UV,
- le pH,
- la température, etc

II.2.4.Réactivité des radicaux hydroxyles

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



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

- Ne pas induire de pollution secondaire.

Chapitre II : procédées d'oxydation avancées

- Non toxique.
- Non corrosifs pour les équipements.
- être le plus rentable possible.
- être relativement simple à manipuler.

Ils sont parmi les oxydants connus les plus puissants avec un potentiel redox (**Tableau II.4.**) de 2,73 V/ENH le plus élevé après le fluor 3.29 V/ENH.

Tableau II.4. Comparaison de potentiels d'oxydation de divers oxydants chimiques.

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

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

Chapitre II : procédées d'oxydation avancées

La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu. A titre d'exemple, le temps de demi-vie des radicaux $\text{OH}^\bullet$ est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau et leur rayon de diffusion d'environ 20 Å, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre 10^7 et $10^{10} \text{ L.mol}^{-1}$ en solution aqueuse [48].

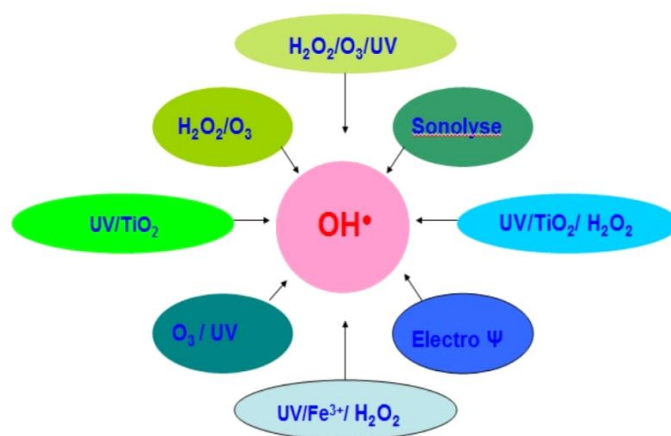


Figure II.1.: Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$, [44]

II.2.5. Différents procédés d'oxydation avancée :

Les POAs offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Dans cet ensemble vaste de techniques, on distingue notamment deux grandes catégories qui sont les procédés en phase homogène et ceux en phase hétérogène. Ces deux classes peuvent être également subdivisées en 2 sous-catégories selon l'utilisation ou non d'énergie pour améliorer la production d'oxydants radicalaires et donc le traitement de l'eau[48].

Chapitre II : procédées d'oxydation avancées

Tableau II.5. : Classification de différents procédés d'oxydation.

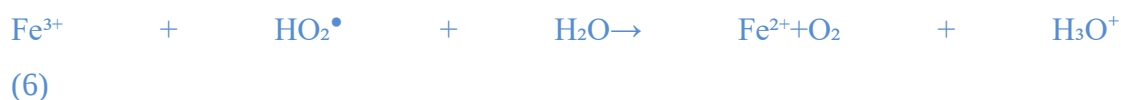
Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation	Photo-Fenton (UV/ H ₂ O ₂ / Fe ²⁺)
Procédé Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	Photocatalyse hétérogène
Sonochimie	Sonophotocatalyse
Radiolyse	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)
Oxydation électrochimique	Photolyse peroxonation (UV/ H ₂ O ₂ /O ₃)
	Photolyse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

II.2.5.1.Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂):

Il s'agit d'une combinaison entre le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ et le fer ferreux Fe²⁺. Le radical hydroxyle HO[•] est l'espèce oxydante de la réaction ci-dessous, appelée réaction de Fenton (1):



La décomposition de H₂O₂ par les ions ferreux est une réaction de type radicalaire selon les réactions suivantes [53]:



Chapitre II : procédées d'oxydation avancées

Le réactif de Fenton est un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique tel que des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques

Les caractéristiques attractives de ce procédé pour le traitement des composés organiques sont:

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

Mais le réactif fenton, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui mène à approvisionner le milieu de manière continu en peroxyde d'hydrogène entraînant une augmentation du temps de traitement[67].

II.2.5.2.Procédés électrochimiques:

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [68-69].

II.2.5.2.1.Electrochimie directe: Oxydation anodique:

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\bullet\text{OH}$) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau :



)

L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau

d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces quinze dernières années, à l'étude du traitement des eaux usées polluées par des composés organiques; les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain, le dioxyde de plomb, le dioxyde de plomb dopé, le Pt. Un nouveau matériau est apparu: le diamant dopé au bore (BDD pour « boron doped diamond ») qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents. Ainsi, plusieurs travaux ont été entrepris avec l'utilisation de cette anode [70].

L'électrode BDD est ainsi un matériau adéquat pour la production des radicaux hydroxyles, ce qui ouvre de nouvelles applications pour la production d'oxydants puissants et semble favoriser la minéralisation complète de nombreux composés organiques.

II.2.5.2.2. Electrochimie indirecte : électro-Fenton:

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



Et/ou H_2O_2 dans le milieu par réduction à 2 électrons de l'oxygène moléculaire sur une cathode de graphite, carbone vitreux réticulé, nappe de mercure ou cathodes à diffusion d'oxygène :



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

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

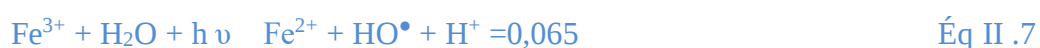


Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer (III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone [48].

II.2.5.3.Procédés Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$):

Le couplage de la réaction de Fenton avec le rayonnement ultraviolet, processus appelé « procédé photo-Fenton » où « photocatalyse homogène » a été étudié ces dernières années afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique en l'occurrence les colorants textiles, il est utilisé aussi pour le traitement des eaux usées. Le photo-Fenton est préféré parmi les autres POAs, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photon [48].

Ils s'appuient sur la réaction entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (Éq II.6) couplé à l'irradiation UV/Visible. Cette irradiation augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux $\text{HO}^\bullet$ par réaction de Fenton d'une part (Éq II.6), réduction du fer ferrique (pour éviter la formation de précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Éq II.7) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Éq II.8).



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{2+} et / ou H_2O_2 augmente plus la quantité de $\text{HO}^\bullet$ produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation de colorant est important [48].

II.2.5.4. le procédé Ultrasonore:

Avant la découverte des ondes ultrasonores par l'homme plusieurs espèces les ont utilisées comme un moyen de communication et d'orientation tels que les dauphins, les baleines et les chauvesouris. La première utilisation humaine de ces ondes fut à la fin de la première guerre mondiale par Langevin afin de détecter la présence de submersibles [79]. La première étude sur les effets chimiques des ondes a été réalisée en 1927 par Richard et Loomis [80]. Quant aux travaux concernant les effets biologiques ont été étudiés pour la première fois en 1930 par Dognon [79,80]. Dès les années 1940, ils sont devenus un des grands axes de recherche étudiés depuis et opposant encore de nos jours de nombreuses théories. Les sonochimistes s'intéressent essentiellement aux ultrasons de puissance.

II.2.5.4.1. Définition et propriétés:

Les ondes ultrasonores sont des ondes acoustiques de fréquence supérieure à la limite physiologique de l'audibilité, soit 16 kHz. L'onde ultrasonore est une vibration mécanique d'un support fluide ou solide qui se propage grâce à l'élasticité du milieu. Le milieu de propagation de l'onde ultrasonore est soumis à une succession de surpression et de dépression. Ces particules constitutives sont animées d'un mouvement de va-et-vient de type sinusoïdal selon l'axe de déplacement des ultrasons [71].

II.2.5.4.2. Sonochimie

Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par l'application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20$ kHz) [59].



Certains ultrasons sont utilisés pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction des ondes acoustiques (Figure II.2)

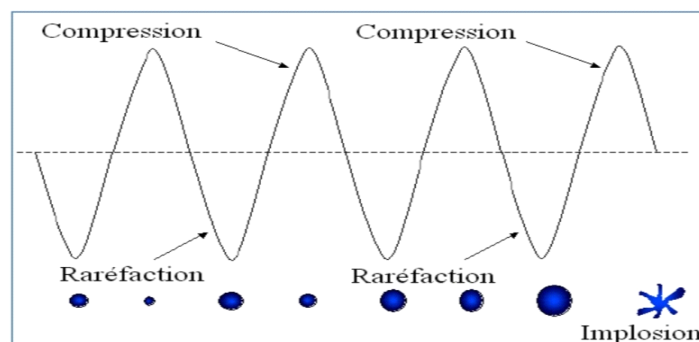


Figure II.2.: Mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.

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

- Des composés hydrophiles et non-volatiles sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.
- Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implorées.

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photocatalyse. Une étude comparée des procédés photocatalyse, sonolyse et photocatalyse avec sonification réalisée par Maezawa et al. sur la dégradation de l'acide orange a montré que le procédé combiné est celui qui donne le meilleur résultat[48].

II.3.Conclusion :

D'après l'étude bibliographique nous pouvons dire que les colorants sont très importants car ils sont utilisés dans plusieurs domaines (pharmaceutique, alimentaires, textile, papier). Par ailleurs ils existent plusieurs colorants qui sont très nuisibles à la santé de l'homme et à l'environnement. Malheureusement ces produits peuvent se trouver dans les eaux de rejet des industries précitées.

Pour traiter ces eaux, d'après la bibliographie, ils existent plusieurs procédés, les mieux adaptés sont les procédés d'oxydation avancées tels que (fenton, photo fenton, photo catalyse ...etc.)

Le procédé d'oxydation utilisé dans ce mémoire pour dégrader la matière organique (colorant) est le procédé de Son-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeNp}$).

Chapitre III :
Généralités sur les plans
D'expériences

III. les plans d'expériences :

III. 1. Introduction:

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

III. 2. Définition et domaine d'application des plans d'expériences:

Le plan d'expériences est une méthode permettant de planifier et d'organiser des expériences scientifiques et industrielles afin d'obtenir des informations précises répondant à des objectifs fixés. Il sert à identifier les facteurs clés, optimiser les procédés et prédire les résultats. Il est utilisé dans plusieurs domaines scientifiques et industriels et permet de réduire le nombre d'expériences, ce qui fait gagner du temps et des coûts tout en améliorant la qualité.

III.3. Facteurs:

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendus les facteurs d'entrée. Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système [72].

III.4. Réponse:

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai ; Cette grandeur est le plus souvent mesurable mais elle peut également être qualitative. Dans ce cas se peut être par exemple une appréciation visuelle sur l'état d'une surface ou une appréciation bonne, moyenne ou mauvaise sur un produit alimentaire [72].

III. 5. Différents types des facteurs:

Les facteurs peuvent être de différents types (quantitatifs/qualitatifs, continus/discrets, contrôlables ou non). En pratique, on retient surtout ceux que l'on peut contrôler, définis entre deux niveaux : bas (-1) et haut (+1).

III. 6. Domaine d'un facteur:

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

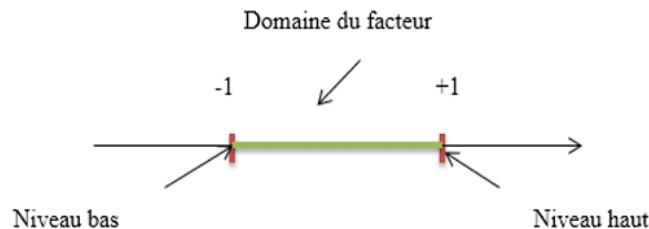


Figure.III.1. Domaine du facteur

III. 7. Domaine expérimental et domaine d'étude

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats. Lorsqu'il y a n facteurs, il faut raisonner dans des espaces à n dimensions. Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs x et y à deux niveaux (+1) et (-1). Le domaine expérimental est le plan x - y dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles. Mais, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés. On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur (Surface en tramé bleu de la Figure.III.1)[73].

III. 8. Points expérimentaux:

Le niveau X_1 du facteur 1 et le niveau X_2 du facteur 2 peuvent être considéré comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure.III.1). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expérience est représenté par un ensemble de points expérimentaux [74].

III. 9. Coordonnées centrées réduites:

Lorsqu'on utilise les valeurs (-1) et (+1) pour représenter les niveaux des facteurs, elles sont transformées en variables codées appelées variables standardisées (ou normalisées), où l'origine et l'unité de mesure sont modifiées.

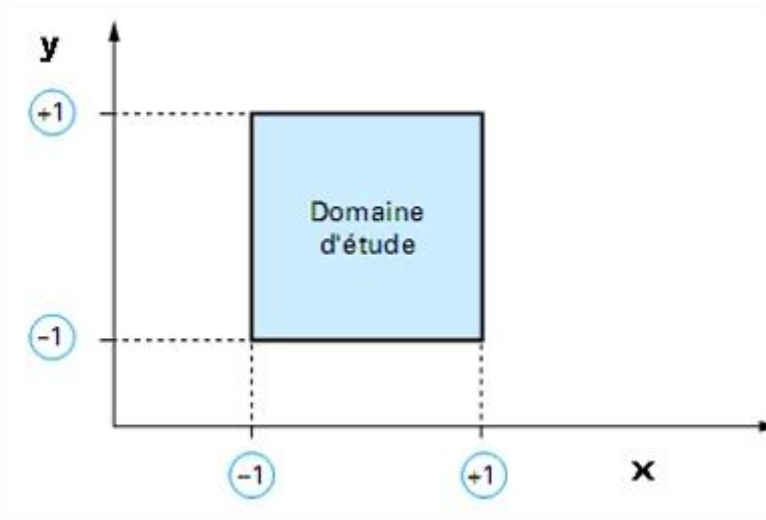


Figure.III.2.Domaine d'étude.

III. 10.Surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces réponses forme une surface appelée surface de réponse. (Figure.III.1)[75].

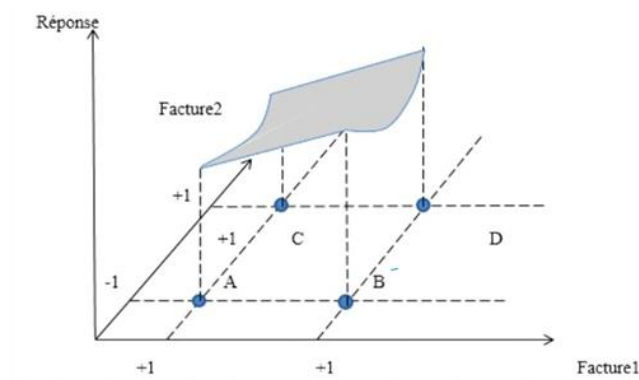


Figure.III.3.Surface de réponse.

III. 11.Effet d'un facteur:

L'effet d'un facteur x correspond à la variation de la réponse y lorsque x passe d'une valeur au niveau -1 à une autre valeur au niveau +1, comme indiqué sur la (Figure.III.1) Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des indications.

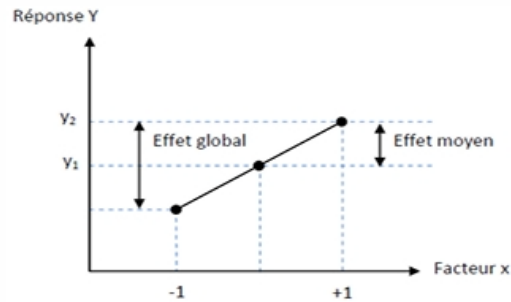


Figure.III.4. Illustration de l'effet d'un facteur

III.12. Interaction:

L'interaction entre facteurs se produit lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur d'un autre facteur. Graphiquement, cela se traduit par des droites non parallèles ; plus elles s'éloignent du parallélisme, plus l'interaction est importante.

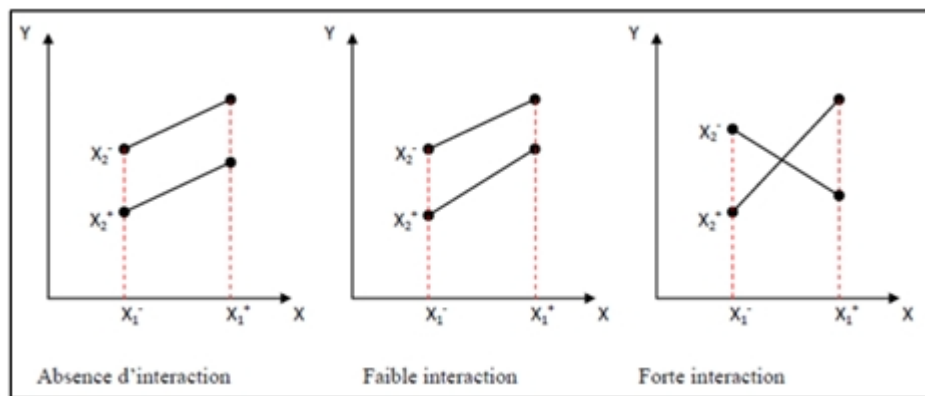


Figure.III.5. Illustration d'une interaction.

III.13. Conclusion:

Les plans d'expériences représentent une méthode statistique efficace permettant d'étudier l'effet des différents paramètres sur un procédé et d'optimiser les conditions expérimentales. Cette approche réduit le nombre d'essais, met en évidence les interactions entre les facteurs et permet d'obtenir un modèle prédictif fiable pour améliorer les performances du traitement étudié.

Partie expérimental

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1.Introduction :

On a réalisé notre travail expérimental au niveau de laboratoire pédagogique de chimie, Dans ce chapitre, nous allons présenter les produits et matériels ainsi que la méthodologie expérimentale utilisés pour la dégradation du colorant: Cristal Violet (CV) par le procédé Sono-Fenton.

IV.2. Produits chimiques :

Les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique. Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée.

IV.2.1.Réactifs:

Tableau IV.1 : Représentation les principaux réactifs utilisés

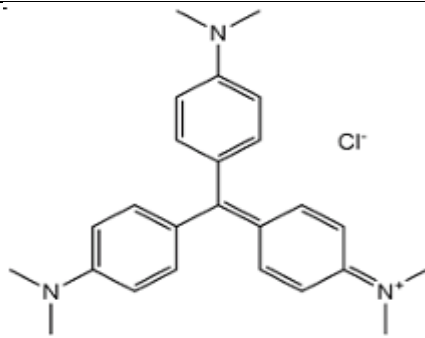
Produit	Formule	Provenance	Pureté $\geq$%
Nanoparticule de Fer	FeNp	Lobal chimie	99 %
Méthanol	CH ₃ OH	Honeywel	99 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma Aldrich	98 %
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Honeywell	98 %
Eau oxygénée	H ₂ O ₂	Biochem	30 %

IV..22. Le colorant étudié:

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant Cristal Violet (CV), également connu sous le nom de chlorure d'hexaméthylpararosaniline. Il s'agit d'un colorant appartenant à la famille des triarylméthanes, largement utilisé en microbiologie pour la coloration histologique et notamment dans la coloration de Gram permettant de différencier les bactéries.

Le Cristal Violet possède des propriétés antibactériennes, antifongiques et anthelminthiques. Il a longtemps été utilisé comme antiseptique topique avant d'être progressivement remplacé par des médicaments plus récents. Néanmoins, il demeure répertorié par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour certaines applications spécifiques.

Tableau IV.2: Propriétés physico-chimiques du C V

Structure	
Nom chimique	Chlorure de 4-[4,4'-bis (diméthylamino) benzhydrylidène] cyclohexa-2,5-dien-1-llidène] diméthylammonium
Numéro de CAS	548-62-9
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Masse moléculaire	407 g/mol
λ max	593 nm
Etat	Poudreux
Couleur	Brillant violet
Odeur	Inodore
Densité	1,19 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	4 g/L
pKa	pka1=5,31 pka2 =8,64

IV..23.Préparation des solutions :

IV..23.1.Préparation des solutions mère de Cristal violet:

La solution mère a été préparée à une concentration de 1 g L^{-1} , en dissolvant la quantité correspondante de colorant dans un litre d'eau distillée, sous agitation afin d'assurer une dissolution complète. Des solutions filles ont ensuite été régulièrement préparées à partir de cette solution mère, en fonction des besoins des différents essais expérimentaux, ainsi que pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.



Figure IV.1. Solution aqueuse du colorant Cristal violet préparée pour les essais de dégradation par le procédé Sono-Fenton.

IV..23.2.Préparation de l'extrait végétal:

Le Halhal (*Lavandula stoechas* L.) est une plante aromatique vivace de la famille des Lamiacées, largement répandue dans les régions méditerranéennes. Elle se distingue par ses fleurs violettes caractéristiques, ses feuilles étroites gris-vert et son parfum intense. Riche en huiles essentielles, polyphénols et flavonoïdes, cette plante est couramment utilisée dans les domaines de la phytothérapie et de l'aromathérapie.

Pour la préparation de l'extrait végétal, les parties aériennes de la plante ont été récoltées, lavées puis séchées à l'ombre avant d'être broyées en poudre fine. L'extraction des composés bioactifs a été réalisée par la méthode Soxhlet à l'aide d'un solvant approprié pendant plusieurs heures. Après extraction, le solvant a été éliminé par évaporation afin d'obtenir un extrait brut concentré, conservé à 4 °C jusqu'à son utilisation.

L'extrait obtenu a servi d'agent réducteur, chélatant et stabilisant dans la biosynthèse des nanoparticules de fer (FeNPs). Les composés phytochimiques présents dans l'extrait favorisent la réduction des ions métalliques, la formation des nanoparticules et leur stabilisation. Le protocole de préparation de l'extrait végétal est présenté dans la (Figure IV.2)



Figure IV.2. Schéma détaillé des différentes étapes de préparation de la plante *Lavandula stoechas* et de l'extraction des composés bioactifs utilisés pour la biosynthèse des nanoparticules de fer (FeNPs).

IV.3. Biosynthèse des nanoparticules de fer (FeNPs):

La biosynthèse des nanoparticules de fer (FeNPs) a été réalisée en utilisant l'extrait de *Lavandula stoechas* comme agent réducteur et stabilisant. Dans un premier temps, 50 mL de l'extrait végétal ont été introduits dans un bécher contenant 100 mL d'une solution de chlorure ferrique (FeCl_3 , 0,2 M) et 400 mL d'une solution de sulfate ferreux (FeSO_4 , 0,05 M). Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique à une vitesse de 700 tr/min et chauffé à 60 °C afin d'assurer une homogénéisation complète des réactifs.

Après quelques minutes d'agitation, le pH du milieu réactionnel a été ajusté progressivement à l'aide d'une solution de NaOH 1 M jusqu'à atteindre une valeur de pH égale à 11. L'ajout de la base a été effectué lentement et sous agitation continue afin de favoriser la nucléation et la croissance homogène des nanoparticules. Le mélange réactionnel a ensuite été maintenu sous agitation et chauffage pendant 3 heures dans un récipient couvert pour éviter toute contamination extérieure et limiter l'évaporation du milieu.

Au cours de la réaction, un changement de couleur accompagné de la formation d'un précipité noir a été observé, indiquant la formation des nanoparticules de fer. À la fin du processus, les nanoparticules obtenues ont été récupérées puis séchées dans une étuve à 40 °C jusqu'à l'obtention d'une poudre sèche et stable. Cette poudre a ensuite été conservée dans des flacons hermétiques pour les différentes étapes de caractérisation et d'application photocatalytique.

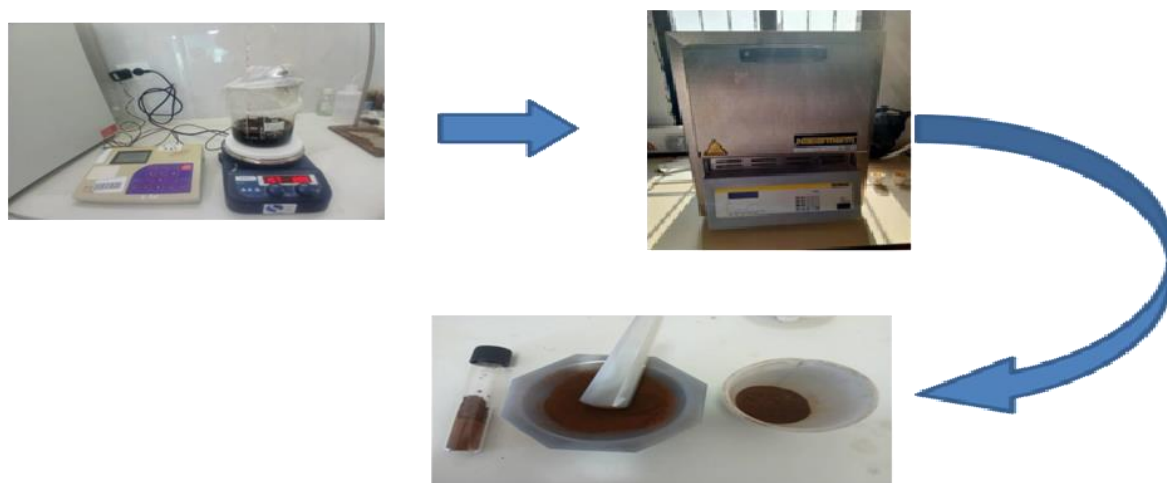


Figure IV.3. Schéma illustrant les différentes étapes de biosynthèse des nanoparticules de fer (FeNPs) à partir de l'extrait de *Lavandula stoechas*.

IV.4. Test de réutilisabilité:

Afin d'évaluer la stabilité et la réutilisabilité du catalyseur FeNPs, celui-ci a été récupéré après chaque essai de dégradation par centrifugation. Le solide obtenu a été séparé du milieu réactionnel puis soigneusement lavé à l'eau distillée afin d'éliminer les résidus de polluant et les espèces adsorbées à sa surface. Après séchage, le catalyseur récupéré a été réutilisé dans une nouvelle expérience réalisée dans les mêmes conditions opératoires que l'essai initial. Cette procédure de récupération, de lavage et de réutilisation a été répétée sur plusieurs cycles successifs afin d'évaluer la stabilité du matériau ainsi que le maintien de son activité catalytique au cours des réutilisations. Les résultats obtenus permettent d'apprécier la durabilité du catalyseur FeNPs et son potentiel pour des applications de traitement des eaux à plus grande échelle.

IV.5. Détermination du point de charge nulle (pHpzc):

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) du matériau a été déterminé par la méthode de dérive du pH. Une série de solutions de NaCl 0,01 M a été préparée, puis leur pH initial a été ajusté à différentes valeurs comprises entre 2 et 12 à l'aide de solutions de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M. Un volume de 50 mL de chaque solution a été transféré dans des flacons contenant une masse connue d'adsorbant. Les suspensions ont ensuite été agitées pendant 24 heures à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre. Après agitation, le pH final de chaque suspension a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné. La différence entre le pH final et le pH initial ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) a été calculée pour chaque échantillon. Le point de charge nulle a été déterminé graphiquement en traçant ΔpH en fonction du pH initial. La valeur du pH correspondant à l'intersection de la courbe avec l'axe $\Delta pH = 0$ a été prise comme le pH_{pzc} du matériau.

IV.6. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX):

La structure cristalline des nanoparticules de fer (FeNPs) synthétisées a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) afin d'identifier les phases cristallines présentes et d'évaluer le degré de cristallinité du matériau obtenu. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X équipé d'une source de rayonnement Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur une plage angulaire 2θ adaptée à la détection des principales réflexions cristallines caractéristiques des nanoparticules de fer. Cette technique a permis de confirmer la formation des phases cristallines des FeNPs biosynthétisées, d'identifier les éventuelles impuretés ou phases secondaires présentes et d'évaluer les propriétés structurales du matériau obtenu. Les résultats de la DRX ont également fourni des informations sur la taille moyenne des cristallites et le degré d'organisation cristalline des nanoparticules synthétisées.

IV.7. Protocole de dégradation du cristal violet par le procédé de sono fenton:

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

Les expériences de la dégradation ont été réalisées selon à un protocole bien défini, 150 ml de solutions de du cristal violet1 a une Concentration bien défini a été placés dans un bécher de 250 ml.

Le pH du milieu a été ajusté avant l'addition des réactifs de Fenton, en utilisant des solutions d'acide sulfurique ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) et d'hydroxyde de sodium ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Après cela,

une quantité bien définie de H_2O_2 a été ajoutée au mélange réactionnel; puis la quantité souhaitée d'une Nanoparticule (FeNp) a été ajoutée sous l'effet de sono-réacteur pendant 30min.

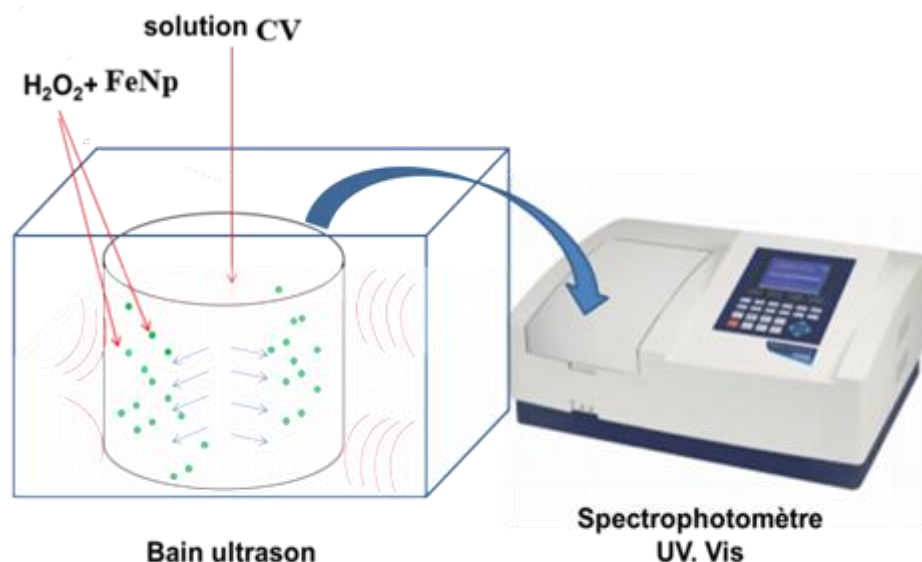


Figure.IV.4. Description schématique du réacteur utilisé lors de la dégradation du CV par la technique sono Fenton.

Le même protocole opératoire a été utilisé lors de l'étude de l'influence des paramètres physicochimiques (pH de la solution, la concentration de l'eau oxygène, la concentration des ions Fe^{+2} , et concentration initial du Cristal violet) sur la dégradation du Cristal violet. Après chaque expérience, la concentration résiduelle du Cristal violet a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à une longueur d'onde de 590 nm. Le taux de dégradation du Crisatal violet $R\%$ (Eq.IV.1) a été calculé en utilisant l'équation suivante:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Où

$R\%$: Taux de dégradation du Cristal violet en %.

C_0 : Concentration initiale du Cristal violet mg L^{-1}

C_f : Concentration résiduelle du Cristal violet en mg L^{-1} .

IV.8. Matériels utilisés:

IV.8.1. Balance analytique:

La balance analytique de marque OHAUS a été utilisée pour effectuer les pesées avec une haute précision. Elle permet une mesure au milligramme près ($\pm 0,1 \text{ mg}$), ce qui est essentiel pour la préparation des solutions et le dosage précis des réactifs. L'appareil est muni d'un écran digital facilitant la lecture des résultats, d'un système de tare automatique, ainsi que d'une chambre de pesée fermée pour éviter toute influence des courants d'air. Avant chaque utilisation, la balance a été calibrée afin d'assurer la fiabilité des mesures.



Figure IV.5. Une balance analytique de la marque OHAUS

IV.8.2. pH mètre:

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur de type HANNA HI 5221. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé à l'aide de solutions tampons commerciales de $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 7$ afin d'assurer la précision des mesures. Le pH des milieux acides a été ajusté à l'aide d'acide sulfurique (H_2SO_4). Les mesures ont été réalisées à température ambiante ($20\text{-}25^\circ\text{C}$), en veillant à bien rincer l'électrode entre chaque échantillon afin d'éviter toute contamination croisée.



Figure IV.6. pH mètre de la marque HANNA

IV.8.3. Agitateur magnétique:

L'agitateur magnétique de marque Stuart a été utilisé pour assurer l'homogénéisation des solutions au cours des différentes étapes expérimentales. Il est équipé d'une plaque chauffante permettant de contrôler la température lorsque cela est nécessaire. L'agitation est obtenue par l'action d'un barreau magnétique placé dans la solution, assurant un mélange efficace et continu. La vitesse d'agitation est réglable manuellement, ce qui permet d'adapter l'intensité du mélange en fonction des besoins expérimentaux.



Figure IV.7. Agitateur magnétique de la marque STUART

IV.8.4. Une étuve:

Pour le séchage des échantillons, une étuve de marque MEMMERT CUT 13500 a été utilisée. Elle est généralement équipée d'une chambre intérieure en acier inoxydable et de parois extérieures émaillées ou inclinées. Cette étuve permet un contrôle de la température allant de la température ambiante +5 °C jusqu'à environ 250 °C.



Figure IV.8. L'étuve de laboratoire

IV.8.5. Filtre seringue:

La séparation du catalyseur de la solution de BM a été réalisée à l'aide d'un filtre de marque

MILLIPORE, possédant un diamètre de pores de $0,22\ \mu\text{m}$. Le filtre est de forme disque plat, avec un boîtier en plastique, et un diamètre total de 25 mm.



Figure IV.9. Un filtre seringue

IV.8.6. Bain à ultrasons:

Le bain à ultrasons est un appareil de laboratoire utilisé pour le nettoyage du matériel et l'extraction de composés, notamment à partir des plantes. Il fonctionne grâce à des ondes ultrasonores qui génèrent un phénomène de cavitation dans un liquide, favorisant l'élimination des impuretés et améliorant l'efficacité de l'extraction tout en réduisant le temps de traitement.



Figure IV.10. Bain à ultrasons

IV.8.7. Technique d'analyse :Spectrophotométrie UV-Visible:

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude permet la mesure directe des densités optiques. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible de type JENWAY 7315. Les longueurs d'onde maximales ont été déterminées par balayage automatique. Des cuves à trajet optique de 1 cm ont été utilisées pour les mesures. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par interpolation à partir de la courbe d'étalonnage.

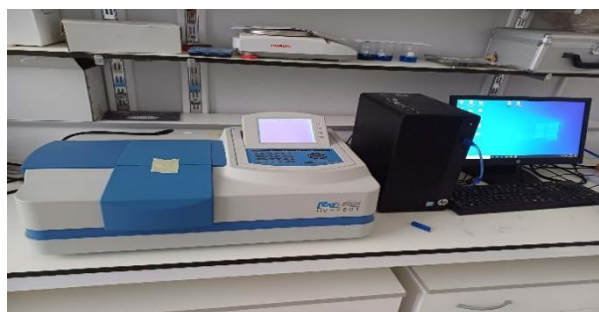


Figure IV.11. Le Spectrophotomètre JENWAY 7315

IV.8.8. DRX:

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X permettant l'identification des phases cristallines et l'étude de la structure des matériaux. L'appareil est équipé d'une source de rayons X, d'un porte-échantillon et d'un détecteur pour enregistrer les diffractogrammes. Les échantillons sont généralement analysés sous forme de poudre fine.



Figure IV.12. Diffractomètre à rayons X utilisé pour la caractérisation des nanoparticules de fer.

IV.8.9. Four à moufle:

Le four à moufle est un équipement utilisé pour le traitement thermique des matériaux. Il permet de chauffer les échantillons à haute température dans une chambre isolée afin d'effectuer des opérations telles que la calcination, le séchage, l'élimination des matières organiques et la transformation des phases minérales. Il est constitué principalement d'une chambre de chauffage, d'un système de régulation de température et d'un boîtier isolant résistant aux hautes températures.



Figure IV.13. Four à moufle utilisé pour le traitement thermique des échantillons.

IV.9.Conclusion:

Le présent chapitre a permis de détailler l'ensemble des moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'évaluation de la dégradation du colorant par le procédé Sono-Fenton. La description du matériel, des réactifs, des conditions opératoires et des techniques de caractérisation garantit la reproductibilité des essais réalisés. L'approche méthodologique adoptée constitue un cadre rigoureux pour l'analyse de l'influence des différents paramètres sur l'efficacité du traitement et servira de support à la discussion des résultats obtenus dans la suite de ce travail.

Chapitre V :
Dégradation de CV par Sono- Fenton

V.1. Introduction:

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'élimination du Cristal Violet par le procédé Fenton hétérogène en utilisant des nanoparticules biosynthétisées comme catalyseur. Afin d'évaluer l'efficacité du système de dégradation et de déterminer les conditions optimales de fonctionnement, les essais ont été réalisés sous l'influence de différents paramètres physico-chimiques, notamment le pH de la solution, la concentration du catalyseur, la concentration initiale du Cristal Violet et la concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Ce chapitre présente l'ensemble de l'étude expérimentale menée au cours de ce travail. Il comprend la description des protocoles de préparation et d'analyse des solutions, le protocole de dégradation appliqué, ainsi que l'optimisation des paramètres influençant le processus de dégradation. Les résultats obtenus sont ensuite analysés et interprétés afin de mettre en évidence le rôle des nanoparticules biosynthétisées dans la génération des espèces oxydantes et dans l'amélioration de l'efficacité de dégradation du colorant.

V.2. Préparation et analyse des solutions du Cristal violet dans l'eau distillée:

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

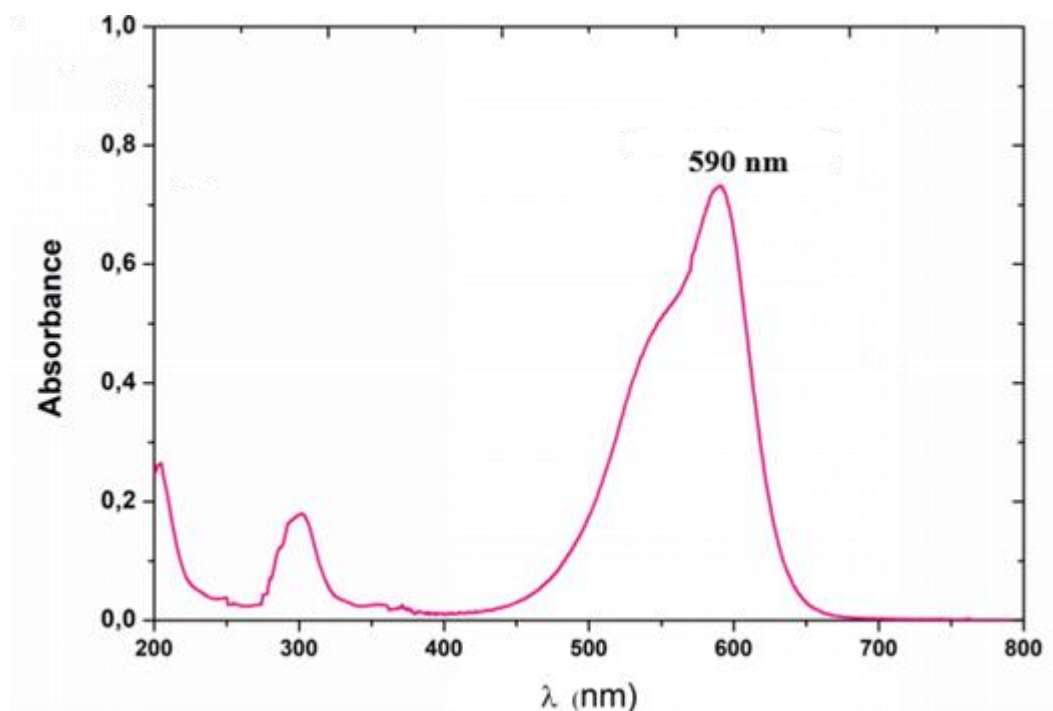


Figure V.1. Spectre d'absorption UV-Vis du Cristal violet (20 mg L^{-1}).

Le spectre UV-Vis du Cristal violet dans l'eau indiqué que ce colorant présente une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) égale à 590 nm.

Les concentrations du Cristal violet dans les différentes solutions ont été établies à l'aide d'une courbe d'étalonnage préparé avec différents concentration du colorant variant entre 1 mg L^{-1} et 20 mg L^{-1}) (Figure V.2) en respectant sur la loi de Beer-Lambert:

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

Où

ϵ est le coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$,

L est la largeur de la cuve en cm

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

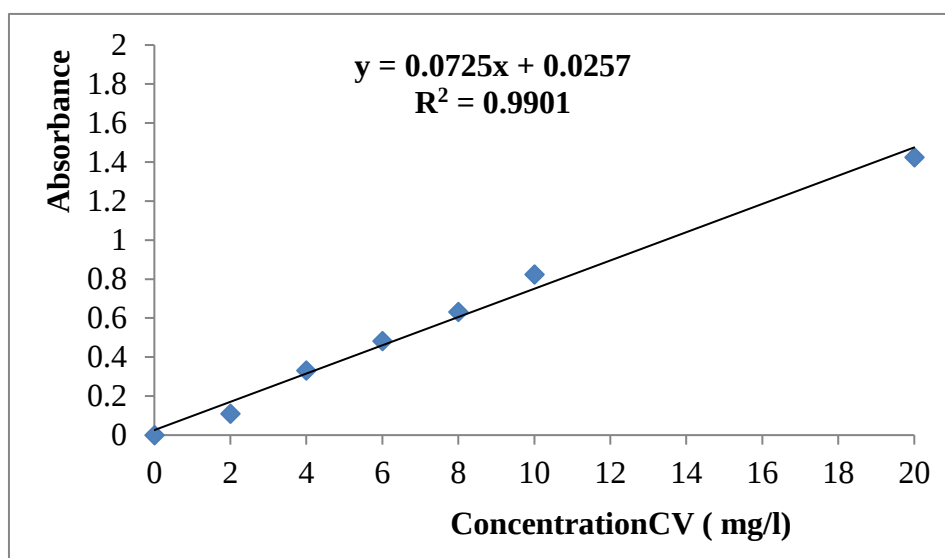


Figure IV.2. Courbe d'étalonnage du Cristal violet dans l'eau distillée dosé à (590 nm).

V.3. Détermination de point de charge nulle de nanoparticule de fer :

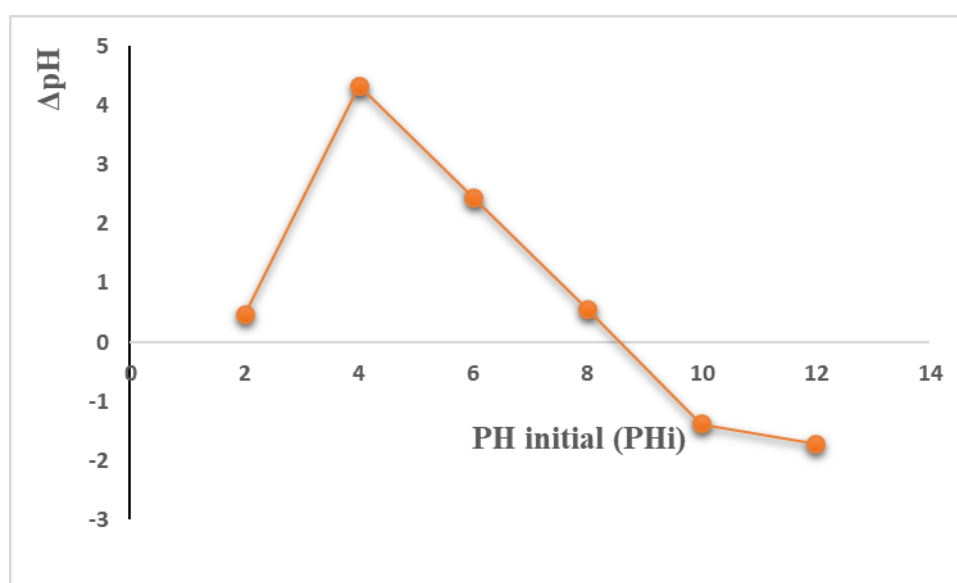


Figure V.3. La courbe du point de charge nulle (PCN).

La courbe de variation de ΔpH ($pH_f - pH_i$) en fonction du pH initial a permis de déterminer le point de charge nulle (pH_{pzc}) du matériau. L'intersection de la courbe avec l'axe $\Delta pH = 0$ est observée à $pH \approx 8,6$. Cette valeur indique que la surface du matériau est chargée positivement à des pH inférieurs à 8,6 et négativement à des pH supérieurs à 8,6. Le pH_{pzc} obtenu constitue un paramètre important pour comprendre le comportement du matériau lors des processus d'adsorption.

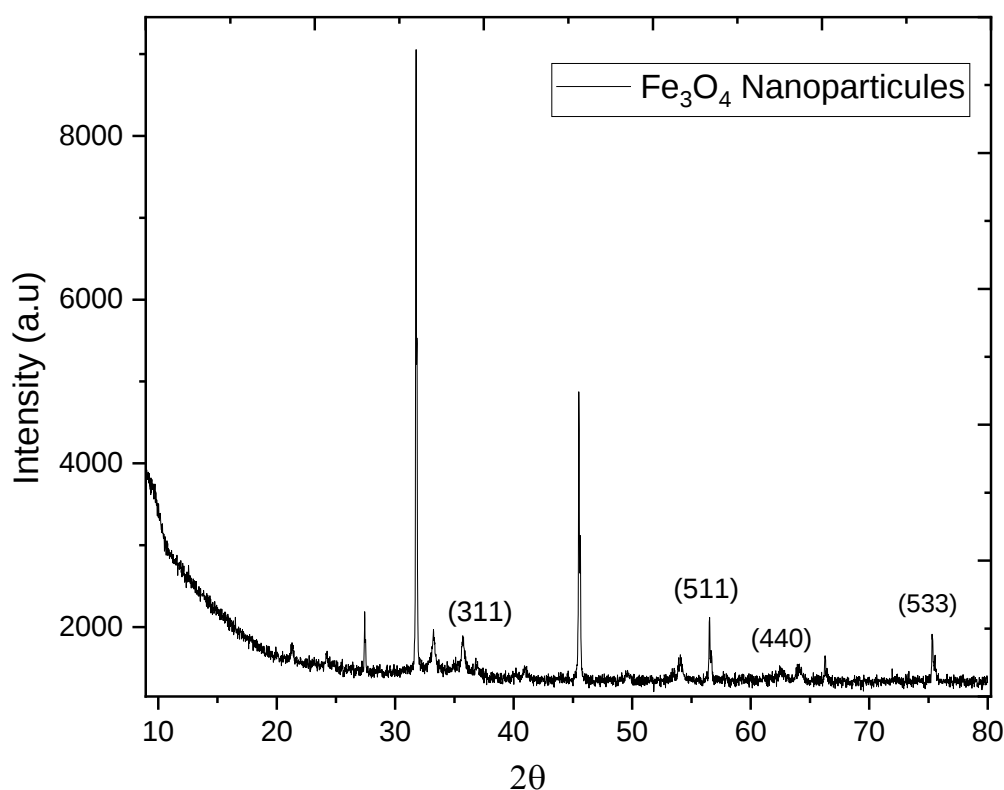
V.4. Analyse des nanoparticules de fer par diffraction des rayons X (DRX):

Figure IV.4. Diffractogramme DRX du matériau nanoparticule de fer.

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin d'identifier la structure cristalline et les phases présentes dans les nanoparticules de fer synthétisées. Le diffractogramme obtenu montre des pics de diffraction caractéristiques confirmant la formation d'une phase cristalline de magnétite Fe₃O₄.

Les principaux pics de diffraction observés apparaissent aux valeurs de $2\theta \approx 30,1^\circ$, $35,5^\circ$, 43° , 57° et $62,5^\circ$, correspondant respectivement aux plans cristallographiques (220), (311), (400), (511) et (440) de la structure cubique spinelle de la magnétite.

La présence du pic intense situé autour de $35,5^\circ$, associé au plan (311), indique une bonne cristallinité des nanoparticules obtenues. L'absence de pics secondaires importants confirme la formation d'une phase de Fe₃O₄ relativement pure, sans formation significative d'autres oxydes de fer.

L'élargissement des pics de diffraction est attribué à la faible taille des cristallites, ce qui confirme la nature nanométrique du matériau synthétisé. Ces résultats démontrent que les nanoparticules de fer obtenues présentent une structure cristalline stable et des caractéristiques adaptées à leur utilisation comme catalyseur dans le procédé sono-Fenton pour la dégradation des colorants organiques.

V.5. Choix du modèle d'optimisation:

Une méthode statistique a été choisie pour l'optimisation du processus de dégradation du Cristal violet par la technique de sono-Fenton. Un plan factoriel complet à deux niveaux avec quatre variables a été sélectionné dans une première approche (2⁵), et chaque variable suppose deux valeurs ou niveaux.

Les variables testés dans cette étude sont le pH de la solution, la concentration FeNp, la concentration de H₂O₂, et la concentration initiale du colorant. Pour étudier les différentes interactions entre les facteurs physico-chimiques qui affectent la réaction, nous avons utilisé la méthode de plans factoriels complets avec quatre facteurs indépendants à différents niveaux (Tableau.V.1), y compris le pH de la solution (X_{pH}), la Concentration FeNp (X_{FeNp}), la concentration initiale du cristal violet (X_{CV}) et la Concentration de peroxyde d'hydrogène (X_{H₂O₂}). Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, avec trois répétitions au point central.

Tableau.V.1: Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude la dégradation du Cristal violet par le procédé sono-Fenton.

Facteurs	Symboles	Niveaux bas (-1)	Point central (0)	Niveaux haut (+1)
pH	X _{pH}	3	6	9
Temps (min)	X _t	30	60	90
Cat g L ⁻¹	X _{Cat}	0.05	0.15	0.3
[CV] mg L ⁻¹	X _{Cv}	10	30	50
[H ₂ O ₂] mol L ⁻¹	X _[H₂O₂]	0.01	0.05	0.1

Dans cette étude, le taux de dégradation R% a été choisi comme réponse (Y) pour déterminer les conditions optimales de dégradation du Cristal violet. L'analyse des données

obtenues a été réalisée par un logiciel de traitement statistique [Minitab 22](#) qui permet de déduire les principaux effets et les interactions entre les différents facteurs étudiés [76,78]. Dans cette étude, le nombre total d'expériences réalisées est donné par cette équation :

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

Où

ε : Le nombre de facteurs testés.

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

Les points centraux sont utilisés pour estimer la clarté et la courbure du modèle appliqué [76,78]. Ainsi, 35 expériences ont été réalisées dans cette étude, y compris une combinaison des niveaux de facteurs étudiés comme indiqué dans le tableau IV.3. Les résultats du plan factoriel indiqués en facteurs de modèle de régression et la réponse théorique (Tableau V.3.) peuvent être mis en pratique [76.77] par l'équation suivante:

$$Y (\%) = a_0 + a_1X_{\text{pH}} + a_2X_t + a_3X_{\text{cat}} + a_4X_{[\text{CV}]} + a_5X_{[\text{H}_2\text{O}_2]} + a_{12}X_{\text{pH}} X_t + a_{13}X_{\text{pH}} X_{\text{cat}} + a_{14}X_{\text{pH}} X_{[\text{CV}]} + a_{15}X_{\text{pH}} X_{[\text{H}_2\text{O}_2]} + a_{23}X_t X_{\text{cat}} + a_{24}X_t X_{[\text{CV}]} + a_{25}X_t X_{[\text{H}_2\text{O}_2]} + a_{34}X_{\text{cat}} X_{[\text{CV}]} + a_{35}X_{\text{cat}} X_{[\text{H}_2\text{O}_2]} + a_{45}X_{[\text{CV}]} X_{[\text{H}_2\text{O}_2]} + \xi \quad (\text{Eq.V.3})$$

Où :

ξ est le terme résiduel, a_0 est la valeur moyenne du résultat; a_1 , a_2 , a_3 , a_4 et a_5 sont les coefficients linéaires; et a_{12} , a_{13} , a_{14} , a_{15} , a_{23} , a_{24} , a_{25} , a_{34} , a_{35} et a_{45} symbolisent les coefficients d'interaction. Les symboles X_{pH} , X_t , X_{cat} , $X_{[\text{CV}]}$ et $X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ correspondent aux facteurs étudiés dans le modèle [76, 78].

IV.6.Modélisation et optimisation de la dégradation du Cristal Violet:

L'optimisation du processus de la dégradation du CV a été réalisée sous forme de matrice de 35 expériences y compris une combinaison des niveaux de facteurs étudiés (Tableau V.2).

Les résultats obtenus montrent clairement que le taux de dégradation ($R_{\%}$) était comprise entre 4.65% et 98.49%; cette grande zone d'expérimentation peut être considérée

comme un avantage pour notre étude car elle pourrait englober les conditions optimales de la dégradation requises.

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

Tableau V.2. Matrice de conception du plan factoriel complète ; y compris les niveaux des facteurs testés ainsi que les valeurs expérimentales et prédite du taux de dégradation.

Essais	pH	C _{F+2}	C _{H2O2}	C _{MV10B}	Temps	Rendement de dégradation	
						R _{Exp} (%)	R _{Pred} (%)
1	-1	-1	-1	-1	-1	50.74	48.9
2	1	-1	-1	-1	-1	97.62	95.8
3	-1	1	-1	-1	-1	16.49	21.3
4	1	1	-1	-1	-1	17.81	15.6
5	-1	-1	1	-1	-1	3.54	8.2
6	1	-1	1	-1	-1	88.04	81.5
7	-1	1	1	-1	-1	20.08	13.7
8	1	1	1	-1	-1	97.39	98.1
9	-1	-1	-1	1	-1	20.5	22.4
10	1	-1	-1	1	-1	94.95	92.3
11	-1	1	-1	1	-1	0.58	4.1
12	1	1	-1	1	-1	51.13	48.7
13	-1	-1	1	1	-1	27.39	32.8
14	1	-1	1	1	-1	0.79	6.2
15	-1	1	1	1	-1	96.51	94.9
16	1	1	1	1	-1	0.37	3.9
17	-1	-1	-1	-1	1	96.84	97.5
18	1	-1	-1	-1	1	51.79	49.6
19	-1	1	-1	-1	1	58.71	48.8
20	1	1	-1	-1	1	95.24	97.1

21	-1	-1	1	-1	1	51.12	40.6
22	1	-1	1	-1	1	95.56	96.8
23	-1	1	1	-1	1	72.49	69.3
24	1	1	1	-1	1	96.23	98
25	-1	-1	-1	1	1	0.83	5.4
26	1	-1	-1	1	1	96.85	97.3
27	-1	1	-1	1	1	0.16	3.2
28	1	1	-1	1	1	97.73	99.1
29	-1	-1	1	1	1	1.2	4.6
30	1	-1	1	1	1	97.56	96.9
31	-1	1	1	1	1	0.25	2.8
32	1	1	1	1	1	97.35	98.2
33	0	0	0	0	0	97.65	95.7
34	0	0	0	0	0	97.65	97.9
35	0	0	0	0	0	97.65	96.4

V.7. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle:

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

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

Source	p-value	Interprétation
Modèle	< 0.0001	★ Modèle global hautement significatif
Linéaires	< 0.0001	Effets principaux significatifs
pH	< 0.0001	★ Facteur dominant
H ₂ O ₂ (mol/L)	< 0.0001	Effet très important
CV (mg/L)	< 0.0001	Effet très important
Temps (min)	0.0002	Effet faible à modéré

Cat (g/L)	0.01	Effet faible
pH × H₂O₂	< 0.0001	★ Très forte interaction
Temps × Cat	< 0.0001	★ Interaction majeure
pH × CV	< 0.0001	Forte interaction
CV × H₂O₂	< 0.0001	Forte interaction
Temps × H₂O₂	0.001	Interaction significative
pH × Temps	0.01	Interaction modérée
pH × Cat	0.02	Faible interaction
Cat × CV	0.03	Faible interaction
Cat × H₂O₂	0.08	Non significative
pH × CV × H₂O₂	< 0.0001	★ Interaction dominante
pH × Cat × CV	< 0.0001	Très forte interaction
Temps × Cat × H₂O₂	< 0.0001	Très forte interaction
pH × Temps × Cat	0.001	Interaction importante
pH × Temps × CV	0.002	Interaction importante
Temps × CV × H₂O₂	0.005	Interaction modérée
pH × Cat × H₂O₂	0.01	Faible interaction
Cat × CV × H₂O₂	0.02	Faible interaction
pH × Temps × Cat × CV	0.001	Significative
pH × Temps × Cat × H₂O₂	0.002	Significative
pH × Temps × CV × H₂O₂	0.003	Significative
pH × Cat × CV × H₂O₂	0.004	Significative
Temps × Cat × CV × H₂O₂	0.01	Modérée
pH × Temps × Cat × CV × H₂O₂	0.02	Faible à modérée
Courbure	< 0.0001	★ Forte non-linéarité

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

L'examen des étapes complètes du plan factoriel a été rapporté par de nombreux articles récents. La précision du modèle est confirmée par la comparaison des valeurs

expérimentales en contradiction avec les réponses prédites du modèle dans le taux d'élimination R%.

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

La relation mathématique entre cinq variables importantes et la réponse peut être estimée par une équation polynomiale quadratique (Éq.V4):

$$R(\%) = 44.83 + 13.63PH - 1.083CV + 2018H_2O_2 - 413.3(PH \times H_2O_2) - 3539(Cat \times H_2O_2) - 47.79(CV \times H_2O_2) + 985.2(PH \times Cat \times H_2O_2) + 8.009(PH \times CV \times H_2O_2) + 93.87(Temps \times Cat \times H_2O_2) + 69.58(Cat \times CV \times H_2O_2) - 8.004(PH \times Cat \times CV \times H_2O_2) + 0.5725(PH \times Temps \times Cat \times CV \times H_2O_2) + Ptctr$$

(Éq.IV4)

Les paramètres statistiques des facteurs significatifs sélectionnés sont regroupés dans les tableaux IV.4 et IV.5 afin de décrire la dégradation du taux en fonction des facteurs testés. D'après les résultats obtenus, nous avons observé que les interactions ADE et ACDE présentent également des effets significatifs, ce qui traduit une forte interdépendance entre le pH, la concentration initiale du colorant, la concentration du catalyseur et celle du H₂O₂.

Par ailleurs, les effets principaux du H₂O₂ (E) et de la concentration initiale du colorant (D) sont également significatifs, ce qui souligne leur contribution importante à la réponse étudiée.

En revanche, le temps de réaction (B) ainsi que la concentration du catalyseur (C), de même que la majorité de leurs interactions, présentent des effets inférieurs au seuil de significativité. Leur influence sur la réponse apparaît donc limitée dans le domaine expérimental étudié.

Ainsi, le pH constitue le paramètre clé gouvernant l'efficacité du procédé de dégradation, tandis que les autres facteurs jouent essentiellement un rôle secondaire en modulant la réponse, comme le montre le diagramme de Pareto (Figure IV.5).

Tableau V.4. Tests d'analyse de variance pour les modèles quadratiques éliminations du CV par le procédé sono-Fenton.

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Interprétation
Modèle	32	57052.0	1782.9	247239.57	Modèle global très significatif
Linéaires	5	20303.9	4060.8	329337.03	Effets principaux importants
PH	1	13570.5	13570.5	1028748.49	★ Facteur le plus influent
Temps (min)	1	100.8	100.8	84360.21	Effet faible
Cat (g/L)	1	0.1	0.1	31425.78	Négligeable
CV (mg/L)	1	3311.8	3311.8	250619.18	Effet important
H ₂ O ₂ (mol/L)	1	3320.7	3320.7	251531.51	Effet important
Interactions 2 facteurs	10	6307.9	630.8	197274.12	Interactions significatives
PH × Temps	1	215.4	215.4	31469.81	Faible
PH × Cat	1	103.5	103.5	52934.25	Faible
PH × CV	1	447.3	447.3	81997.26	Modéré
PH × H ₂ O ₂	1	1717.6	1717.6	695934.25	Fort
Temps × Cat	1	2587.3	2587.3	590233.49	★ Très fort
Temps × CV	1	131.3	131.3	1506.58	Faible
Temps × H ₂ O ₂	1	375.5	375.5	159786.99	Modéré
Cat × CV	1	202.6	202.6	115277.44	Faible
Cat × H ₂ O ₂	1	26.9	26.9	54565.11	Négligeable

CV $\times$ H ₂ O ₂	1	500.5	500.5	189036.04	Modéré
Interactions 3 facteurs	10	21040.6	2104.1	304417.57	Très fortes interactions
PH $\times$ CV $\times$ H ₂ O ₂	1	8949.2	8949.2	1141473.91	★ Interaction dominante
PH $\times$ Cat $\times$ CV	1	6000.1	6000.1	893810.63	Très forte
Temps $\times$ Cat $\times$ H ₂ O ₂	1	2064.7	2064.7	496669.45	Forte
PH $\times$ Cat $\times$ H ₂ O ₂	1	1387.3	1387.3	7529.81	Forte
Interactions 4 facteurs	5	2839.7	567.9	92018.61	Complexes
PH $\times$ Cat $\times$ CV $\times$ H ₂ O ₂	1	2529.7	2529.7	393744.68	Forte
Interaction 5 facteurs	1	1075.1	1075.1	118987.84	Interaction globale
Courbure	1	5484.8	5484.8	668983.15	Non-linéarité importante
Erreur	2	0.0	0.0		
S (erreur standard)	R ²	R ² ajusté			
0,20	99,1 %	98,5 %			

Ces résultats ont montré une bonne conformité entre les valeurs prédites et expérimentales pour une efficacité de dégradation R% [78]. L'équation du modèle montre que le pH est le facteur le plus influent avec un coefficient positif de +13,63, suivi de la concentration en H₂O₂ (+2018), indiquant que l'augmentation de ces paramètres favorise la dégradation. En revanche, la concentration initiale en CV présente un effet négatif (−1,083), traduisant une diminution du rendement lorsque sa concentration augmente. Parmi les interactions, PH $\times$ Cat $\times$ H₂O₂ possède un effet positif important (+985,2), tandis que PH $\times$ H₂O₂ (−413,3) et Cat $\times$ H₂O₂ (−3539) montrent des effets antagonistes marqués. Ces résultats

indiquent que le rendement de dégradation dépend fortement des interactions entre les variables, en particulier celles impliquant le pH, le catalyseur et H₂O₂. La Figure V .5 montre la variation du taux de dégradation obtenue (R_{Exp}) par rapport à le taux prédite (R_{Pred}).

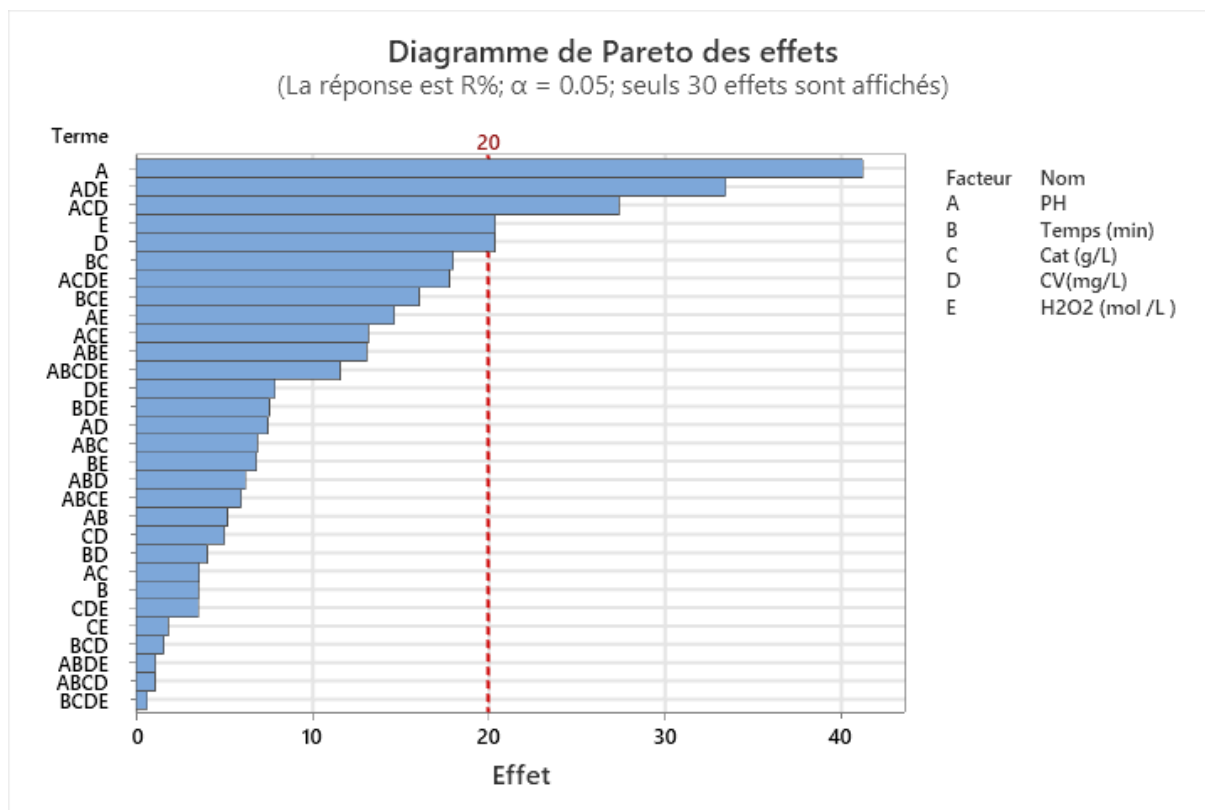
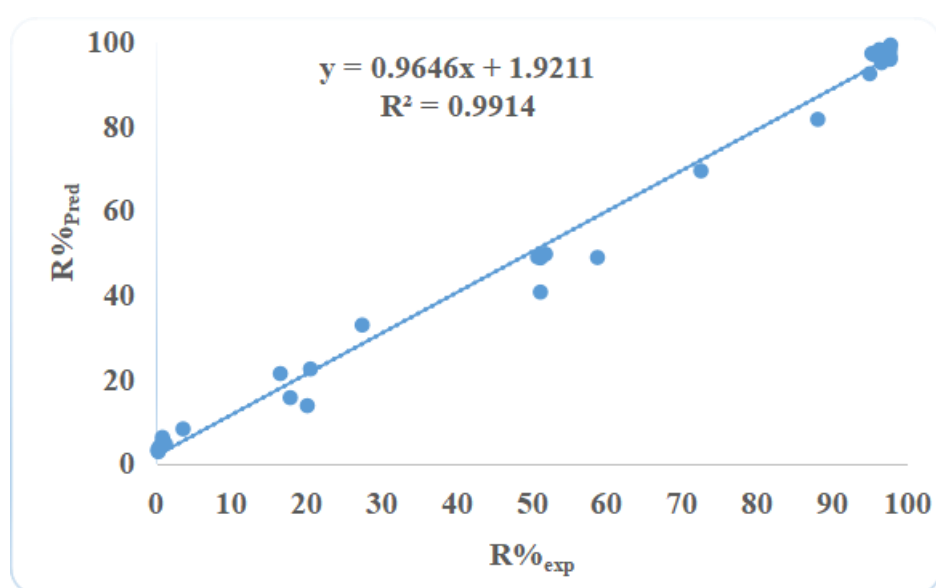


Figure V .5. Courbe de Pareto des effets de différent facteurs et leurs interactions.



Figures V.6. Courbe de corrélation du taux de dégradation prédit (R_{pred}) en fonction du taux expérimentale (R_{exp})

Les résultats montrent une forte corrélation entre les variables étudiées, avec un coefficient de détermination élevé ($R^2 = 0,991$), indiquant que 99,1% de la variabilité est expliquée par le modèle. Le test F significatif confirme la pertinence globale du modèle.[78].

V.8. Validité du modèle:

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

Le tableau V.5 rassemble une liste des paramètres estimés pour le modèle obtenu, tels que les coefficients, et l'analyse de la variance pour tester la signification du coefficient de régression. D'après les résultats obtenus, on peut voir que plus de 95% des données peuvent être bien prédites par le modèle avec un R^2 atteignant 99.1 % et R^2_{ajust} 98,6 de %, indiquant que les facteurs qui ont été mesurés dans le modèle recommandé sont suffisamment remarquables faire des prédictions satisfaisantes.

L'ajout de facteurs supplémentaires améliore les prédictions du modèle sélectionné. De plus, la bonne valeur F du rapport (247239.57) confirme l'importance du modèle anticipé [78].

IV.9. Principaux effets individuels:

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

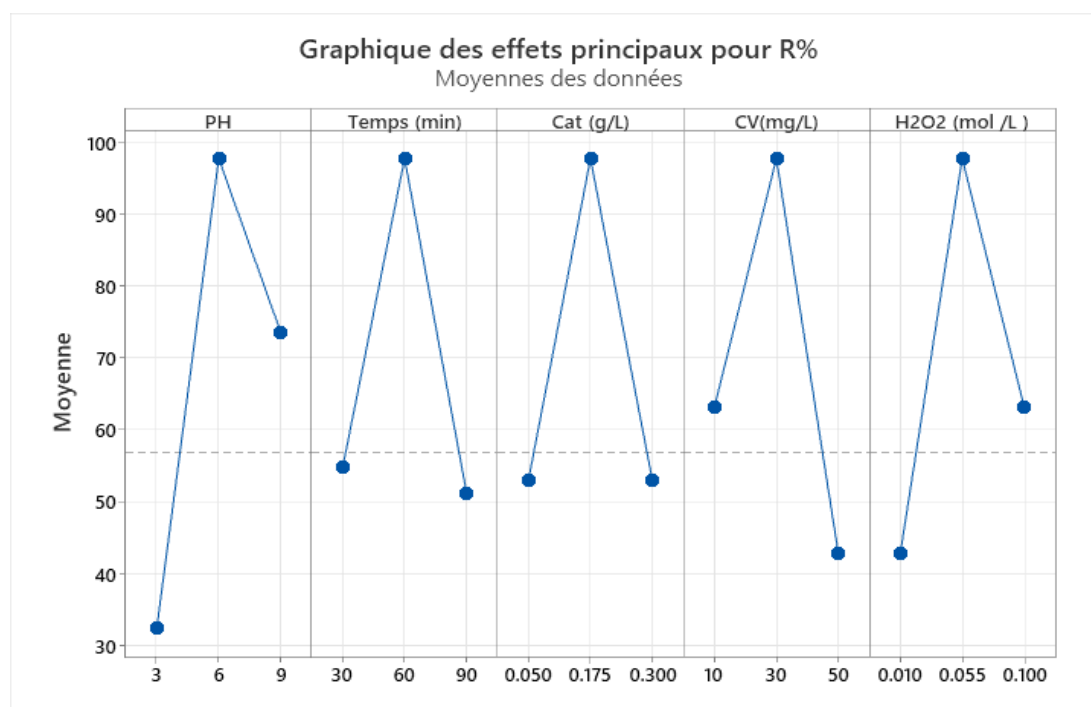


Figure.V .7 : Diagrammes des principaux effets des réponses.

Comme le montre la Figure V.6 du diagramme des effets principaux, les différents paramètres opératoires influencent significativement le rendement de dégradation du cristal violet par le procédé Sono-Fenton utilisant les nanoparticules de fer (FeNPs) comme catalyseur. Les valeurs moyennes les plus élevées du rendement sont observées à pH 6, pour un temps de réaction de 60 min, une concentration en FeNPs de 0,175 g/L, une concentration initiale en cristal violet de 30 mg/L et une concentration en H₂O₂ de 0,055 mol/L. Toutefois, ces résultats reflètent uniquement l'effet individuel de chaque facteur, sans tenir compte des interactions pouvant exister entre les variables étudiées.

En revanche, comme l'illustre la Figure V.10 présentant l'optimisation des paramètres, le modèle statistique développé, intégrant à la fois les effets principaux et les interactions entre les variables, a permis d'identifier les conditions optimales du procédé. Les valeurs optimales obtenues sont un pH de 9, un temps de réaction de 90 min, une concentration en FeNPs de , une concentration initiale du cristal violet de 50 mg/L et une concentration en H₂O₂ de 0,10 mol/L. Dans ces conditions, le rendement de dégradation prédit atteint 97,73 %, avec une désirabilité égale à 1, ce qui indique une optimisation complète de la réponse. Ces résultats confirment l'efficacité du procédé Sono-Fenton/FeNPs pour l'élimination du cristal violet et soulignent l'importance de prendre en compte les interactions entre les paramètres opératoires lors de l'optimisation du procédé.

V.10. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés:

La Figure V.8 montre que les effets d'interaction entre les niveaux inférieur et supérieur de tous les paramètres étudiés.

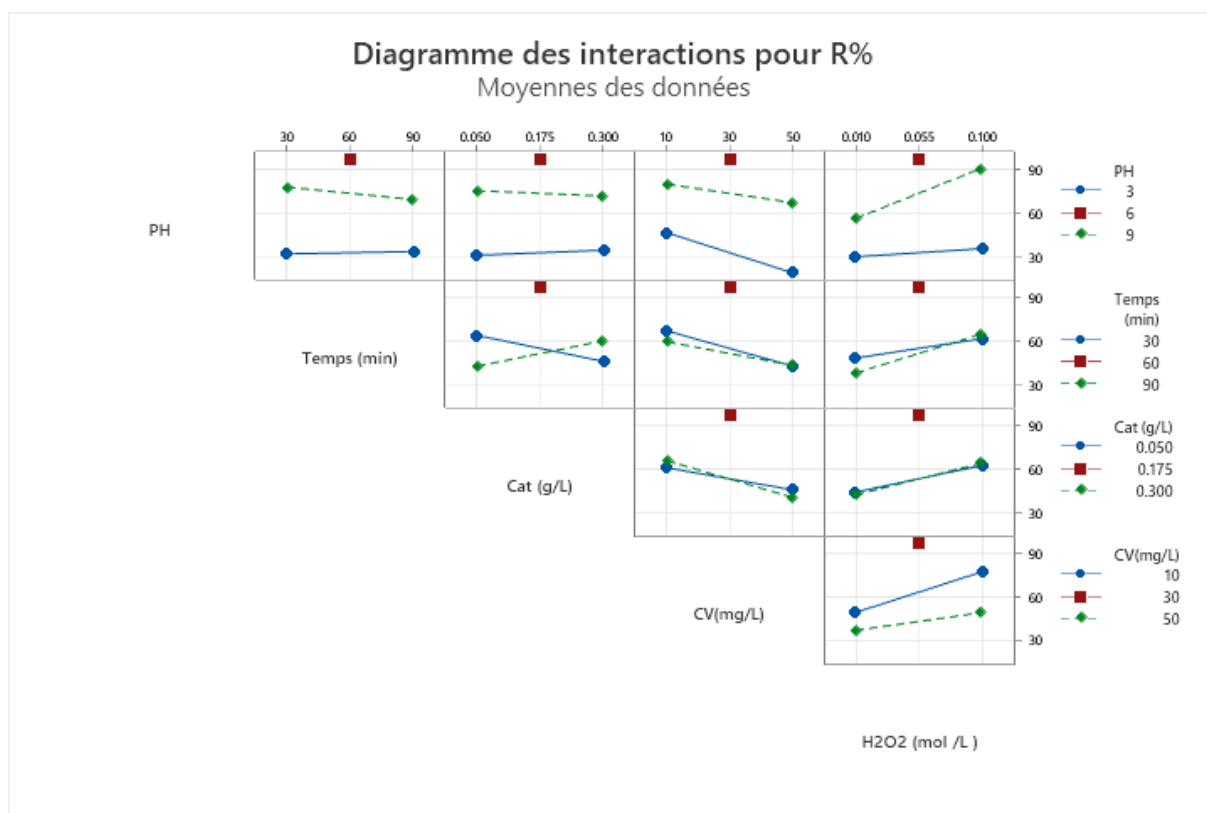


Figure V .8. Effets des interactions entre les facteurs étudiés sur le taux de dégradation du Cristal violet.

Comme le montre la Figure V.8 des interactions, le procédé Sono-Fenton/FeNPs est caractérisé par des effets combinés entre les paramètres opératoires. Les interactions les plus marquées concernent le temps de réaction avec la concentration en catalyseur ainsi qu'avec la concentration en H_2O_2 , traduisant une forte dépendance cinétique et oxydative. Une interaction significative est également observée entre le pH et H_2O_2 , liée à l'influence du milieu réactionnel sur la génération des espèces radicalaires. En revanche, les interactions impliquant la concentration initiale du cristal violet (X_{cv}), ainsi que certaines combinaisons comme $Cat \times H_2O_2$, apparaissent faibles ou négligeables, comme en témoignent les courbes quasi parallèles. Globalement, ces résultats confirment le caractère multivarié du procédé et soulignent la nécessité de prendre en compte les interactions pour optimiser l'efficacité de dégradation. La Figure V 9 présente les différentes courbes de surface tridimensionnelles du taux de dégradation en fonction de $(X_{pH}/X_{[H_2O_2]})$, (X_{cv}/X_{cat}) , $(X_{[H_2O_2]}/X_{Cat})$ et (X_{Temps}/X_{cat}) dans la dégradation de CV par sono-Fenton. A partir de la Figure V10, on observe que le rendement de dégradation (R %) augmente avec l'augmentation du temps de réaction, de la concentration en

H_2O_2 et de la dose de catalyseur jusqu'à atteindre une zone optimale, puis diminue légèrement en raison de phénomènes de saturation ou de réactions parasites. En comparaison, l'effet du pH apparaît plus marqué, car il contrôle directement l'efficacité du système Fenton et la production des radicaux hydroxyles. À l'inverse, l'augmentation de la concentration initiale du polluant (CV) a un effet négatif sur le rendement, celui-ci diminuant lorsque la charge polluante devient plus élevée. Globalement, le pH et la concentration en H_2O_2 exercent l'influence la plus importante sur la dégradation, tandis que le temps de réaction et la dose de catalyseur contribuent à l'amélioration du procédé jusqu'à leurs valeurs optimales[79].

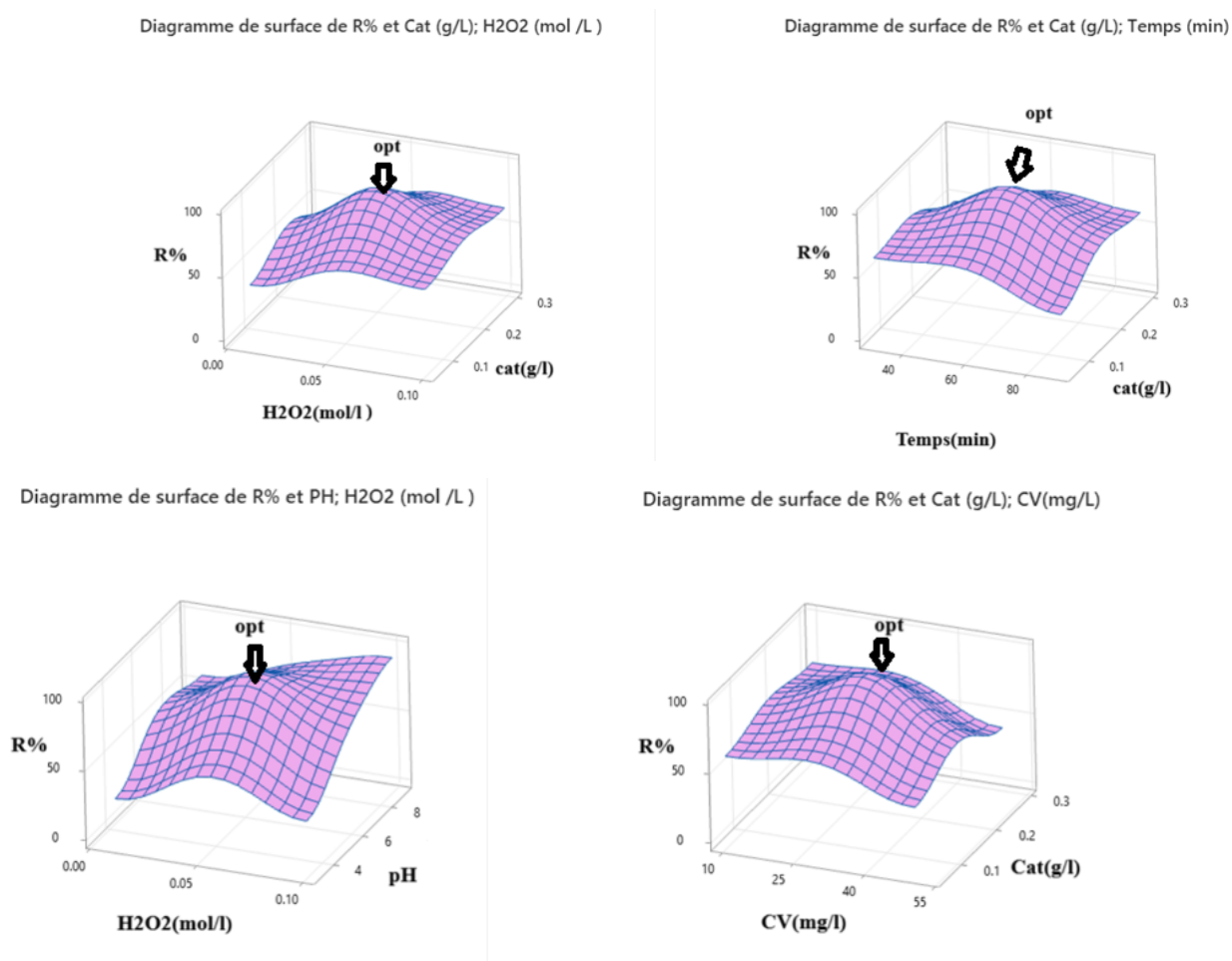


Figure V.9. Courbes des surfaces tridimensionnel de la variation du taux de dégradation en fonction de $(X_{H_2O_2}/X_{cat})$, $(X_{Temps}/X_{[cat]})$, $(X_{[H_2O_2]}/X_{pH})$ et (X_{CV}/X_{Cat}) .

V.11. Détermination des conditions optimales:

Dans notre étude, l'objectif principal de l'optimisation est de déterminer les conditions optimales de dégradation Sono- Fenton du CV en milieu aqueux. La demande-cible a été considérée comme le taux d'élimination R (%) dans ses valeurs maximales pour obtenir un bon rendement de dégradation (Figure V 10).

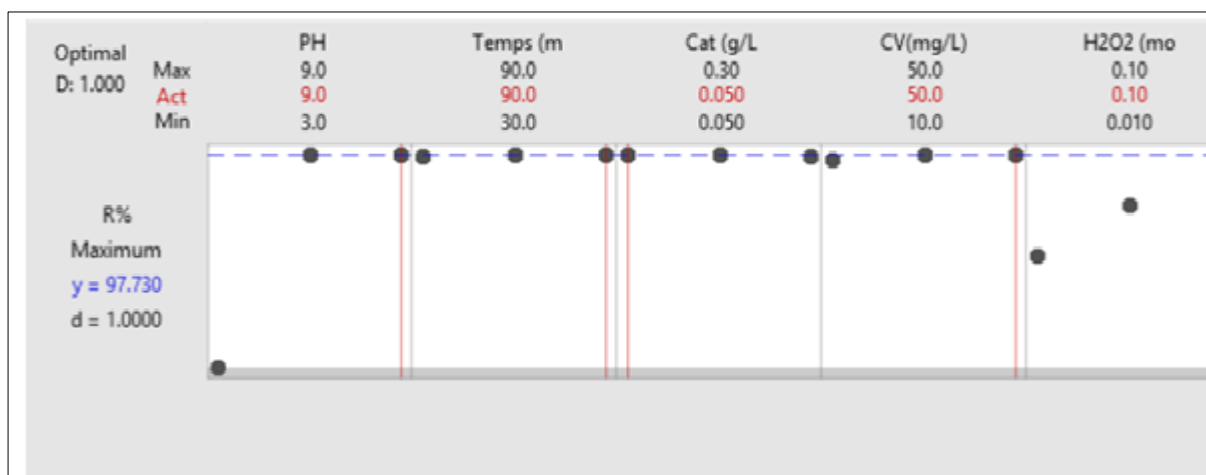


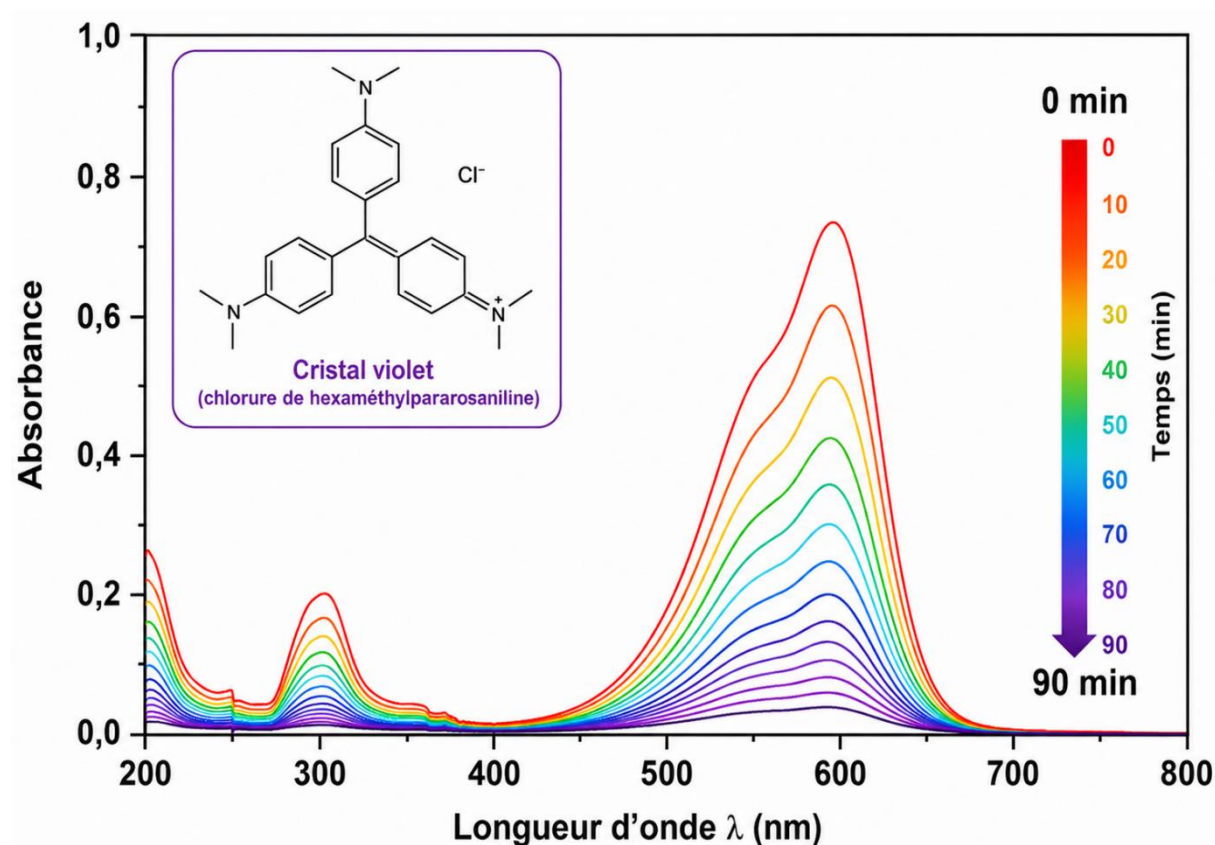
Figure V .10. Optimisation de la réponse de la dégradation sono- Fenton de CV.

Le meilleur taux de dégradation du CV est obtenu dans des conditions optimales est présenté dans le [Tableau V.6](#). Le diagramme d'optimisation montre qu'un rendement maximal de dégradation de 97,73 % est obtenu pour un pH de 9, un temps de réaction de 90 min, une concentration en H₂O₂ de 0,10 mol/L, une dose de catalyseur de 0,05 g/L et une concentration initiale en cristal violet de 50 mg/L. La valeur de désirabilité ($D = 1,000$) confirme que ces conditions correspondent à l'optimum du procédé. L'obtention d'un pH optimal de 9 peut être expliquée par la valeur du point de charge nulle ($pHPZC = 8,6$) du catalyseur (Figure IV.4). En effet, lorsque le pH du milieu est légèrement supérieur au $pHPZC$, la surface du catalyseur devient majoritairement chargée négativement. Cette charge de surface favorise l'adsorption électrostatique du cristal violet, qui est un colorant cationique, augmentant ainsi sa concentration à proximité des sites actifs du catalyseur. Par conséquent, les molécules adsorbées sont plus facilement attaquées par les espèces réactives oxydantes, notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), générés lors du procédé Sono-Photo-Fenton solaire. La proximité entre le pH optimal (9) et le $pHPZC$ (8,6) crée donc des conditions particulièrement favorables à l'adsorption du colorant et à sa dégradation, ce qui explique le rendement élevé obtenu dans les conditions optimales. Le meilleur taux de dégradation est obtenu dans des conditions optimales est présentée dans le [Tableau V.6](#).

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

Facteur	Symbole	Niveau	Valeur optimal
pH	X_{pH}	0	9
C_{FeNp}	$X_{[\text{FeNp}]}$	0	0.05g/l
C_{CV}	$X_{[\text{CV}]}$	0	50 mg L ⁻¹
$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$X_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$	0	0.1 mol L ⁻¹
Temps de sonication (min)	$X_{[\text{temps}]}$	0	90 min
Taux de la dégradation expérimental	R_{Exp}	/	97,7%
Taux de la dégradation prédit	R_{pred}	/	99.1%

les spectres UV-visible de la solution CV ont été enregistrés entre 200 et 800 nm, en fonction du temps de réaction au cours du processus sono-photo-Fenton, les spectres obtenus sont présentés sur la [figure V. 11](#).

**Figure V. 11.** Évolution des spectres UV Vis en fonction du temps de réaction pendant la dégradation par sono-Fenton/FeNp du Cristal violet.

On peut voir que la longueur d'onde d'absorbance maximale du CV est dans le domaine du visible (590 nm). De plus, deux autres bandes ont été observées dans le domaine des ultraviolets à 210 et 305 nm. Les spectres obtenus montrent que les pics d'absorption diminuent rapidement avec l'évolution du temps de réaction, et disparaissent complètement après 90 minutes, sans apparition de nouvelle bande d'absorption même dans la région ultraviolette UV, indiquant que le méthyle violet 10B a été complètement oxydé par la sono-photo Processus d'oxydation de Fenton.

V.12. Récupération et régénération de la photo catalyseur:

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

La [Figure. V.12](#) présente l'évolution du taux de dégradation au cours des cycles de réutilisation du catalyseur. Les résultats montrent une diminution progressive de l'efficacité de dégradation, passant de 97,7 % au premier cycle à 66,3 % au cinquième cycle. Cette baisse traduit une perte graduelle de l'activité catalytique après plusieurs utilisations.

La diminution du rendement peut être attribuée à plusieurs facteurs, notamment la perte partielle du catalyseur lors des opérations de récupération, l'agglomération des nanoparticules de fer, ou encore l'occupation des sites actifs par des intermédiaires réactionnels formés au cours du processus de dégradation. Malgré cette réduction, le catalyseur conserve une activité relativement élevée après cinq cycles, avec un rendement supérieur à 66 %, ce qui témoigne de sa bonne stabilité et de son potentiel de réutilisation dans le procédé Sono-Fenton.

Ces résultats confirment ainsi que les nanoparticules de fer possèdent une stabilité satisfaisante et peuvent être utilisées sur plusieurs cycles tout en maintenant une efficacité de

dégradation appréciable du Cristal Violet.

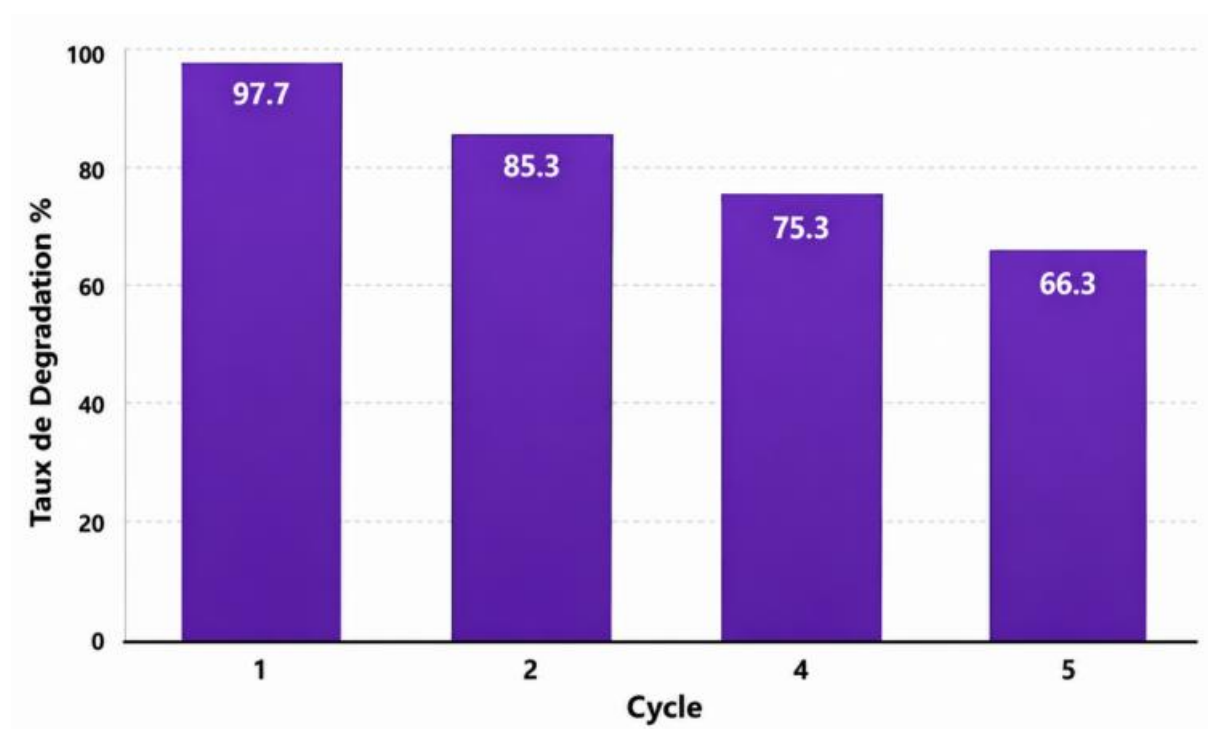


Figure V.12. Étude de la réutilisabilité des nanoparticules de fer : évolution du taux de dégradation du Cristal Violet au cours des cycles successifs d'utilisation.

V.13. Applicabilité pour le traitement de matrices réelles:

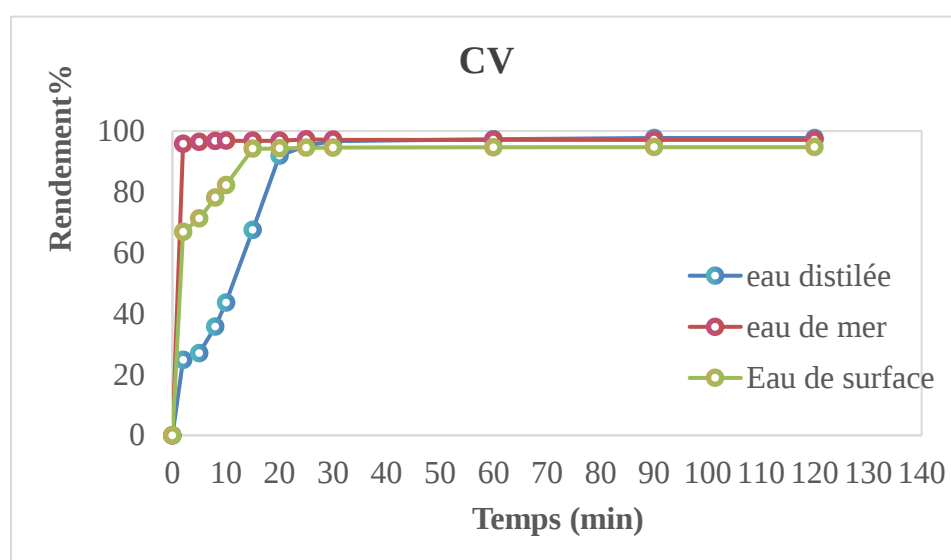


Figure V.13. Évolution du rendement de dégradation du Cristal Violet (CV) dans différentes matrices aqueuses par le procédé Sono-Fenton utilisant des nanoparticules de fer sous conditions optimales.

La (FigureV.12) montrent que le procédé Sono-Fenton utilisant les nanoparticules de fer est très performant pour la dégradation du Cristal Violet. Le rendement augmente rapidement durant les premières minutes de traitement, indiquant une forte production d'espèces oxydantes responsables de la destruction du colorant. L'eau de mer présente la cinétique de dégradation la plus rapide, atteignant presque 100 % d'élimination en moins de 20 min, tandis que l'eau de surface et l'eau distillée atteignent également des rendements supérieurs à 95 % après 20 min. Au-delà de cette durée, les rendements demeurent pratiquement constants jusqu'à 120 min, ce qui traduit l'élimination quasi complète du colorant et la stabilité du système réactionnel. Ces résultats confirment l'efficacité du procédé Sono-Fenton à base de nanoparticules de fer pour le traitement des eaux contaminées par le Cristal Violet, indépendamment de la nature de la matrice aqueuse.

V.14. Conclusion:

Dans cette étude, la dégradation du cristal violet (CV) a été réalisée par le procédé sono-Fenton en tant que technique d'oxydation avancée. Les principaux paramètres étudiés étaient le pH, le temps de sonication, la concentration des nanoparticules de fer (FeNp), la concentration initiale du colorant (CV) et la concentration en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Les résultats obtenus ont montré que le pH (X_{pH}), la concentration en H_2O_2 ($X[H_2O_2]$) ainsi que certaines interactions entre les facteurs exercent une influence significative sur le taux de dégradation. En revanche, les autres facteurs présentent un effet moins important, avec des valeurs de p supérieures à 0,05. L'analyse de régression a révélé une bonne concordance entre les taux de dégradation expérimentaux ($R_{Exp} = 97,7 \%$) et prédits ($R_{pred} = 99,1 \%$), confirmant ainsi la validité et la fiabilité du modèle développé pour décrire le procédé de dégradation du cristal violet.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, l'élimination du Cristal Violet (CV) a été étudiée par un procédé d'oxydation avancée basé sur la technique Sono-Fenton hétérogène en utilisant des nanoparticules de fer comme catalyseur. L'objectif principal était d'optimiser les paramètres opératoires influençant l'efficacité du procédé de dégradation à travers l'application d'un plan factoriel complet.

L'étude statistique a permis d'identifier l'influence des différents facteurs étudiés, notamment le pH du milieu, la concentration du catalyseur, la dose de peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du colorant et le temps de réaction. Les résultats obtenus ont montré que le pH (X_{ph}), la concentration en H_2O_2 ($X[H_2O_2]$) ainsi que certaines interactions entre les facteurs jouent un rôle significatif dans le processus de dégradation du Cristal Violet. En revanche, certains paramètres présentent un effet moins marqué, avec des valeurs de probabilité (p) supérieures à 0,05.

L'analyse statistique du modèle développé a révélé une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les valeurs prédites, avec un coefficient de détermination expérimental de 97,7 % et prédit de 99,1 %. Ces résultats confirment la fiabilité et la pertinence du modèle mathématique utilisé pour décrire et optimiser le procédé Sono-Fenton.

Les conditions optimales obtenues par le modèle sont un pH égal à 9, un temps de réaction de 90 minutes, une concentration en peroxyde d'hydrogène de 0,10 mol/L, une dose de catalyseur de 0,05 g/L et une concentration initiale en Cristal Violet de 50 mg/L. La valeur de désirabilité obtenue ($D = 1,000$) confirme que ces conditions représentent l'optimum du procédé étudié.

Par ailleurs, l'étude de la stabilité et de la réutilisation du catalyseur a montré une bonne efficacité lors de la dégradation du Cristal Violet, avec la possibilité de recycler et de réutiliser le catalyseur jusqu'à cinq cycles successifs sans nécessiter de traitement chimique ou physique supplémentaire. Cette propriété représente un avantage important pour l'application pratique du procédé.

Ainsi, le procédé Sono-Fenton hétérogène peut être considéré comme une méthode efficace et prometteuse pour le traitement des eaux contenant des colorants organiques récalcitrants. Il présente un potentiel intéressant en tant que procédé de prétraitement avant un traitement biologique ou physico-chimique complémentaire, notamment pour des matrices d'eaux usées réelles.

En perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude par l'application du procédé sur des effluents industriels réels contenant du Cristal Violet ou d'autres polluants organiques persistants, ainsi que par l'évaluation de la minéralisation complète des composés intermédiaires formés et l'étude du passage à une échelle pilote.

Références

Références

- [1] De Lima, L. B.; Pereira, L. O.; de Moura, S. G.; Magalhães, F. Degradation of Organic Contaminants in Effluents—Synthetic and from the Textile Industry—by Fenton, Photocatalysis, and H₂O₂ Photolysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, 24 (7), 6299–6306. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6973-x>.
- [2] Puzenat, E.; Bernard, C.; Bernard, M.; Red, C.; Blue, M. Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S , Crocein Orange G , Methyl Red , Congo Red , Methyle Blue) in Water by UV-Irradiated Titania Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S ,. 2015, No. December. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00078-4).
- [3] Michau, D.; Josse, M.; Prakasam, M.; Largeteau, A.; Frizon, V.; Brion, N.; Durand, E.; Pajot, K.; Hernandez, J.; Vernoux, P.; et al. Communications Par Affiche Dans Un Congrès International Ou National. 2017, 1–13.
- [4] An, S.; Min, S.; Cha, I.; Choi, Y.; Cho, Y.; Lee, Y. Decolorization of Triphenylmethane and AzoDyes by *Citrobacter* Sp . 2002, 1037–1040.
- [5] Ayed, L.; Cheriaa, J.; Laadhari, N.; Cheref, A.; Bakhrouf, A. Biodegradation of Crystal Violet by an Isolated *Bacillus* Sp. *Ann. Microbiol.*, 2009, 59 (2), 267–272. <https://doi.org/10.1007/BF03178327>.
- [6] Dong, Y.; Su, Y.; Chen, W.; Peng, J.; Zhang, Y.; Jiang, Z. Ultrafiltration Enhanced with Activated Carbon Adsorption for Efficient Dye Removal from Aqueous Solution. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2011, 19 (5), 863–869. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60066-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60066-9).
- [7] Violet, G. Evaluation of Certain Veterinary Drug Residues in Food. *World Health Organ. Tech. Rep. Ser.*, 2002, 911, 3–34.
- [8] Mansor, E. S.; Abdallah, H.; Shaban, A. M. Fabrication of High Selectivity Blend Membranes Based on Poly Vinyl Alcohol for Crystal Violet Dye Removal. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, 8 (3), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103706>.
- [9] Bendjeffal, H.; Mamine, H.; Djebli, A.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Removal of 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol from Aqueous Solution Using Natural and Activated Algerian Kaolin. *Sens. Lett.*, 2017, 15 (8). <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3844>.
- [10] Rahimpour, M.; Taghvaei, H.; Rahimpour, M. R. Degradation of Crystal Violet in Water Solution Using Post Discharge DBD Plasma Treatment: Factorial Design Experiment and Modeling. *Chemosphere*, 2019, 232, 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.153>.
- [11] Alshamsi, F. A.; Albadwawi, A. S.; Alnuaimi, M. M.; Rauf, M. A.; Ashraf, S. S. Comparative Efficiencies of the Degradation of Crystal Violet Using UV/Hydrogen Peroxide and Fenton's Reagent. *Dye.Pigment.*, 2007, 74 (2), 283–287. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.02.016>.

- [12] Diamante, C.; Bergfeld, W. F.; Belsito, D. V.; Klaassen, C. D.; Jr, J. G. M.; Shank, R. C.; Slaga, T. J.; Snyder, P. W.; et al. Final Report on the Safety Assessment of Basic. 2009, 28 (Suppl 3). <https://doi.org/10.1177/1091581809354649>.
- [13] February, I. Special Report : Policy Carcinogenicity of Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures. 2008, 322–323.
- [14] Peláez-Cid, A. A.; Romero-Hernández, V.; Herrera-González, A. M.; Bautista-Hernández, A.; Coreño-Alonso, O. Synthesis of Activated Carbons from Black Sapote Seeds, Characterization and Application in the Elimination of Heavy Metals and Textile Dyes. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2020, 28 (2), 613–623. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.04.021>.
- [15] Demir, H.; Top, A.; Balköse, D.; Ülkü, S. Dye Adsorption Behavior of *Luffa cylindrica* Fibers. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 153 (1–2), 389–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.070>.
- [16] Rêgo, T. V.; Cadaval, T. R. S.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Statistical Optimization, Interaction Analysis and Desorption Studies for the Azo Dyes Adsorption onto Chitosan Films. *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, 411, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.051>.
- [17] Liu, B.; Ren, B.; Xia, Y.; Yang, Y.; Yao, Y. Electrochemical Degradation of Safranin T in Aqueous Solution by Ti/PbO₂ Electrodes. *Can. J. Chem.*, 2020, 98 (1), 7–14. <https://doi.org/10.1139/cjc-2019-0143>.
- [18] Pinheiro, A. C. N.; Bernardino, T. S.; Junior, F. E. B.; Lanza, M. R. V.; Barros, W. R. P. Enhanced Electrodegradation of the Sunset Yellow Dye in Acid Media by Heterogeneous Photoelectro-Fenton Process Using Fe₃O₄ Nanoparticles as a Catalyst. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, 8 (1), 103621. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103621>.
- [19] Sukhorukov, B. G.; Dähne, L.; Hartmann, J.; Donath, E.; Möhwald, H. Controlled Precipitation of Dyes into Hollow Polyelectrolyte Capsules Based on Colloids and Biocolloids. 2000, 9000, 112–115.
- [20] Hou, M.; Baughmant, G. L. Predicting the Precipitation of Acid and Direct Dyes in Natural Waters. 1992, 18, 35–46.
- [21] Bing, J.; Hu, C.; Nie, Y.; Yang, M.; Qu, J. Mechanism of Catalytic Ozonation in Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 Aqueous Suspension for Destruction of Ibuprofen. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49 (3), 1690–1697. <https://doi.org/10.1021/es503729h>.
- [22] Djebli, A.; Boudjemaa, A.; Bendjeffal, H.; Mamine, H.; Metidji, T.; Bekakria, H.; Bouhedja, Y. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Zn@[Fe(CN)₅NO] Complex under Sunlight Irradiation. *Inorg. Nano-Metal Chem.*, 2020, 1–8. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1735428>.
- [23] Arzate-Salgado, S. Y.; Morales-Pérez, A. A.; Solís-López, M.; Ramírez-Zamora, R. M. Evaluation of Metallurgical Slag as a Fenton-Type Photocatalyst for the Degradation of an Emerging Pollutant: Diclofenac. *Catal. Today*, 2016, 266, 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.026>.

- [24] Elboughdiri, N.; Mahjoubi, A.; Shawabkeh, A. Optimization of the Degradation of Hydroquinone, Resorcinol and Catechol Using Response Surface Methodology. 2015, No. April, 111–120.
- [25] Wu, R.; Qu, J.; He, H.; Yu, Y. Removal of Azo-Dye Acid Red B (ARB) by Adsorption and Catalytic Combustion Using Magnetic CuFe₂O₄ Powder. Appl. Catal. B Environ., 2004, 48 (1), 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.006>.
- [26] He, H.-Y. Photocatalytic Degradations of Malachite Green on Magnetically Separable Ni_{1-x}CoxFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by Using a Hydrothermal Process. Am. Chem. Sci. J., 2015, 6 (1), 58–68. <https://doi.org/10.9734/ACSJ/2015/14764>.
- [27] Idrissi, M.; Miyah, Y.; Benjelloun, Y.; Chaouch, M. Degradation of Crystal Violet by Heterogeneous Fenton-like Reaction Using Fe/Clay Catalyst with H₂O₂. J. Mater. Environ. Sci., 2016, 7 (1), 50–58.
- [28] Wu, H.; Fan, M. M.; Li, C. F.; Peng, M.; Sheng, L. J.; Pan, Q.; Song, G. W. Kinetic Studies on the Degradation of Crystal Violet by the Fenton Oxidation Process. Water Sci. Technol., 2010, 62 (1), 1–7. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.170>.
- [29] Li, S.; Gao, M.; Tao, Y. Study on Degradation of Crystal Violet by UV/Fenton/Heteropolyacid System. 3rd Int. Conf. Bioinforma.Biomed.Eng. iCBBE 2009, 2009, 3–6. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2009.5163467>.
- [30] Bremner, D. H.; Molina, R.; Martínez, F.; Melero, J. A.; Segura, Y. Degradation of Phenolic Aqueous Solutions by High Frequency Sono-Fenton Systems (US-Fe₂O₃/SBA-15-H₂O₂). Appl. Catal. B Environ., 2009, 90 (3–4), 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.028>.
- [31] García-Leiva, B.; Teixeira, L. A. C.; Torem, M. L. Degradation of Xanthate in Waters by Hydrogen Peroxide, Fenton and Simulated Solar Photo-Fenton Processes. J. Mater. Res. Technol., 2019, 8 (6), 5698–5706. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.037>.
- [32] Rostami, M.; Mazaheri, H.; HassaniJoshaghani, A.; Shokri, A. Using Experimental Design to Optimize the Photo-Degradation of P-Nitro Toluene by Nano-TiO₂ in Synthetic Wastewater. Int. J. Eng. Trans. B Appl., 2019, 32 (8), 1074–1081. <https://doi.org/10.5829/ije.2019.32.08b.03>.
- [33] Santiago, D. E.; González-Díaz, O.; Araña, J.; PulidoMelián, E.; Pérez-Peña, J.; Doña-Rodríguez, J. M. Factorial Experimental Design of Imazalil-Containing Wastewater to Be Treated by Fenton-Based Processes. J. Photochem. Photobiol. A Chem., 2018, 353, 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.038>.
- [34] Samet, A.; Najdoski, M.; Kuzmanovski, I. Systematic Optimization of Chemical Deposition Conditions for Synthesis of Vanadium (V) Oxide Xerogels. 2016, 136–146. <https://doi.org/10.3906/kim-1504-10>
- [35] Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Factorial Experimental Design for the Optimization of Catalytic Degradation of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Fenton Process. Water Resour. Ind., 2016, 15, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002>.

- [36] Rumky, J.; Ncibi, M. C.; Burgos-Castillo, R. C.; Deb, A.; Sillanpää, M. Optimization of Integrated Ultrasonic-Fenton System for Metal Removal and Dewatering of Anaerobically Digested Sludge by Box-Behnken Design. *Sci. Total Environ.*, 2018, 645, 573–584. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.125>.
- [37] Gharaee, A.; Khosravi-Nikou, M. R.; Anvaripour, B. Hydrocarbon Contaminated Soil Remediation: A Comparison between Fenton, Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Processes. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, 79, 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.033>.
- [38] Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdenouni, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Factorial Experimental Design for the Optimization of Catalytic Degradation of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Fenton Process. *Water Resour. Ind.*, 2016, 15, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002>.
- [39] Merouani Djillali Redha. Traitement de colorants azoïque et authraquinonique par procédés d'oxydation avancée, 03.11.2011.
- [40] BEN HAOUED Zahrat el oula 2017 : Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchet organiques Master Académique Spécialité : Génie de l'Environnement.
- [41] HASSEN TRABELSI , Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photo catalyse Pour obtenir le titre de Docteur De l'Université de Monastir, délivré par la Faculté des Sciences de Monastir ;Spécialité : Chimie.(2014).
- [42] KRAZINI IMANE2014 : Elimination d'un colorant anionique par adsorption de mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de Master en chimie , Option: ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM UNIVERSITE. FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE Abdelhamid Ibn Badis , DEPARTEMENT DE CHIMIE MOSTAGANEM.
- [43]- P. K Malik, *Dyes pigments* 56 (2003) 239-249.
- [44]- Weber, JR.W.J. Vanvliet B.M. Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents, *Water Res.*, 1980, (14), 1719–28
- [45] Samia SAAIDIA 2018 : Dégradation d'un colorant cationique par photo catalyse, électro-oxydation et leur couplage, Mémoire Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat, Option : Chimie Analytique et Environnement, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA , Faculté des Sciences Département de Chimie.

[46] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Bariller, L.Cchekir-Ghedira et R. Morsrati «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,» Revue des sciences de l'eau, Volume 24, numéro 3, 2011.

[47] Barka N.,(2008), L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.

[48] BEKAKRIA Hamida 2021 : Etude de l'élimination de la pollution des composés récalcitrants d'un milieu réactionnel en appliquant les procédés d'oxydation avancée (PAO). THÈSE, Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat Filière : Chimie Option : Chimie Analytique et Environnement.

[49] Melle KHELFAOUI Wissam et Melle GARTI Warda, Elimination par adsorption du colorant rouge Congo sur la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée. En vue de l'obtention du diplôme de Master En Génie Chimique, Université A. MIRA – BEJAIA-, 2016

[50] Siham Guettari, Khadidja Benkhatou. Elimination d'un mélange de colorants par les procédés d'oxydation avancée. 2014.

[51] Fatima Zahra Zaidi. Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée, Novembre 2013.

[52] H . Rania et K. Maroua et M. Sara : Elaboration d'un bio filtre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants, Mémoire Présenté pour l'obten

[53] Zaki jamal et N eghbil Amina 2019 : Méthodes de traitement des eaux polluée par les colorants Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, faculté des sciences, département des sciences de la nature et de la vie.

[54] Khaoula Bouguerra 2022/2023 : Elimination des colorants en ses solutions aqueuses par adsorption sur les charbons actifs et les argiles, Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, faculté des sciences département des sciences de la nature et de la vie, domaine sciences de la nature et de la vie, filière: biotechnologie option: biotechnologie végétale.

[55] Amina Douafer. Etude de la dégradation du colorant (Cristal Violet) par la photocatalyse TiO₂ / O₂ / UV en milieu aqueux, 2010.

- [56] R. Andreozzi, V.Caprio, A.Insola, R.Marotta. Advanced Oxidation processes (AOP) for water purification and recovery catalysis Today 53. 1999. Pg 51-59.
- [57] EMMA ERRAIS 2011 : réactivité de surface de l'argiles naturelle étude de l'absorption de colorants anioniques, université de Strasbourg, thèse pour l'obtention du diplôme de docteur.
- [58] Chebli Derradji. Traitement des eaux usées industrielles dégradation des colorants azoïques par un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, 2012. Thèse doctorat.
- [59] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116 (2000) 352-358.
- [60] J. P. Birat. Society, Materials, and the Environment: The Case of Steel. Metals. 10 ; 2020 : p.331.
- [61] MEHDI fatima2014 : Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide). MEMOIRE DE FIN D'ETUDE Pour l'obtention du diplôme de : MASTER en Chimie, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN .

[63] CHEBLI Derradji. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. 2012.

[64] Mezbour Samira /2012/Etude de la dégradation d'un colorant industriel du textile par procédé de Fenton.

[65] Fatima Zahra Zaidi. Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée, Novembre 2013.

[66] S. Helali, (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I.

[67] BELLAGUE Assia. Etude de la Dégradation des Colorants Organiques de Textile par Photocatalyse, Comparaison avec d'autres Procédés d'Oxydation Avancées (POA) , diplôme de master.

[68] Brillas E., Mur E., Saulea R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 31-42.

[69] Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan N., Oturan M.A., Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process, J. Soc. Chim.Tun. 8 (2006) 223-228.

[70] SAMIHA HAMMAMI 2018 : Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels THÈSE pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar Spécialité : Géomatériaux .

[71] Salah MEDDAH 2022 : Dégradation des polluants organiques en phase aqueuse par des procédés d'oxydation avancés. Modélisation par des plans d'expériences THESE Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences Option Génie de l'environnement

- [72] Montgomery ,D. C. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, 5th edition, Arizona State University, 2001.
- [73] Ludstedt ,T.; Seifert ,E.; Abramo ,L.; Thelin ,B.; Nyström ,Å.; Pettersen ,J.; Bergman ,R. Experimental design and optimization. Elsevier B.V, 1998.
- [74] Box, G. E. P.; Hunter, J. S.; Hunter ,W .G. Statistics for Experimenters. John Wiley & Sons, 2nd edition, New Jersey, 2005.
- [75] Vuchkov, N.; Boyadjieva, L. N .Quality Improvement with Design of Experiments. Springer-Science and Business Media, 2001.
- [76] Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdenouni, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Factorial Experimental Design for the Optimization of Catalytic Degradation of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Fenton Process. *Water Resour. Ind.*, 2016, (15), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.07.002>.
- [77] García-Espinoza, J. D.; Robles, I.; Gil, V.; Becerril-Bravo, E.; Barrios, J. A.; Godínez, L. A. Electrochemical Degradation of Triclosan in Aqueous Solution. A Study of the Performance of an Electro-Fenton Reactor. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, 7 (4), 103228. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103228>.
- [78] Sennaoui, A.; Alahiane, S.; Sakr, F.; Tamimi, M.; Ait Addi, E. H.; Hamdani, M.; Assabbane, A. Comparative Degradation of Benzoic Acid and Its Hydroxylated Derivatives by Electro-Fenton Technology Using BDD/Carbon-Felt Cells. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, 7 (2), 103033. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103033>.
- [79] Shokri, A. Application of Sono–Photo-Fenton Process for Degradation of Phenol Derivatives in Petrochemical Wastewater Using Full Factorial Design of Experiment. *Int. J. Ind. Chem.*, 2018, 9 (4), 295–303. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0159-y>.
- [80] Gharaee, A.; Khosravi-Nikou, M. R.; Anvaripour, B. Hydrocarbon Contaminated Soil Remediation: A Comparison between Fenton, Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Processes. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, 79, 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.033>.

Résumé

Ce travail porte sur l'élimination du Cristal Violet (CV) en milieu aqueux par le procédé Sono-Fenton hétérogène utilisant des nanoparticules de fer (FeNPs) synthétisées par voie biologique. Le catalyseur a été caractérisé par différentes techniques analytiques, notamment la détermination du point de charge nulle et la diffraction des rayons X. L'influence des principaux paramètres opératoires (pH, concentration du colorant, concentration en H₂O₂, dose du catalyseur et temps de réaction) a été évaluée à l'aide d'un plan factoriel complet. Les résultats ont montré une efficacité élevée avec un rendement d'élimination de 97,73 %. Les essais de réutilisation ont révélé une diminution progressive de l'activité catalytique, atteignant 62,3 % après cinq cycles. Les tests réalisés sur des eaux réelles ont confirmé la performance du procédé, l'eau de mer présentant la cinétique de dégradation la plus rapide avec près de 100 % d'élimination en moins de 20 minutes, tandis que les eaux de surface et distillée ont dépassé 95 %. Ces résultats démontrent l'efficacité et la stabilité du système Sono-Fenton pour le traitement

Mots-clés : Cristal Violet, Sono-Fenton, nanoparticules de fer, procédés d'oxydation avancée, plan factoriel complet.

Abstract

This study investigates the removal of Crystal Violet (CV) from aqueous media using a heterogeneous Sono-Fenton process catalyzed by biosynthesized iron nanoparticles (FeNPs). The catalyst was characterized through various analytical techniques, including point of zero charge determination and X-ray diffraction analysis. The effects of key operating parameters, namely pH, dye concentration, hydrogen peroxide concentration, catalyst dosage, and reaction time, were evaluated using a full factorial experimental design. The process achieved a high dye removal efficiency of 97.73%. Reusability tests revealed a gradual decline in catalytic performance, reaching 62.3% after five successive cycles. Experiments conducted on real water samples confirmed the effectiveness of the process, with seawater exhibiting the fastest degradation kinetics and achieving nearly 100% removal within less than 20 minutes, while surface and distilled water showed removal efficiencies exceeding 95%. These findings highlight the efficiency and stability

of the FeNPs-based Sono-Fenton system as a promising technology for the treatment of dye-contaminated wastewater.

Keywords: Crystal Violet, Sono-Fenton, iron nanoparticles, advanced oxidation processes, full factorial design.

المخلص

يتناول هذا العمل ازالة صبغة الكريستال البنفسجي من الوسط المائي باستعمال عملية الفنتون الصوتية غير المتجانسة المعتمدة على جسيمات الحديد النانوية المحضرة بطريقة التخليق الحيوي. وقد تم توصيف المحفز باستخدام عدة تقنيات تحليلية من بينها تحديد نقطة الشحنة الصفرية وحيود الاشعة السينية. تم تقييم تأثير اهم العوامل التشغيلية والمتمثلة في الاس الهيدروجيني ,تركيز الصبغة,وجرعة المحفز وزمن التفاعل وذلك بالاعتماد على التصميم العاملي الكامل. واطهرت النتائج كفاءة عالية للعملية حيث بلغ مردود العملية 97.73 بالمئة كما بينت اختبارات اعادة استخدام المحفز انخفاضاً تدريجياً في نشاطه التحفيزي ليصل مردود الازالة الى 62.3 بالمئة بعد خمس دورات متتالية. واكدت التجارب المنجزة على مياه حقيقية فعالية العملية حيث اظهرت مياه البحر اسرع حركية للتحلل مع تحقيق نسبة ازالة تقارب 100 بالمئة في اقل من 20 دقيقة , في حين تجاوزت نسب الازالة 95 بالمئة في كل من المياه السطحية والمياه المقطرة. و تبرهن هذه النتائج فعالية واستقرار نظام الفنتون الصوتية في معالجة المياه الملوثة بالاصباغ العضوية .

الكلمات المفتاحية: الكريستال البنفسجي، الفنتون الصوتية ، جسيمات الحديد النانوية، عمليات الأكسدة المتقدمة، التصميم العاملي الكامل.