

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

NAMANE Zahira

RAHMI Wissam

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
Spécialité : Science et Génie de l'environnement

**Etude de la dégradation de la fuchsine basique en
phase homogène par la photolyse de H₂O₂:
Modélisation**

Soutenu le 27 /09 / 2018

Devant le jury composé de :

Mr H. LOUNICI	Professeur	UAMO, Bouira	Président
Mme A. ZAABAR	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme A. SOUALILI	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme N. ELHANAFI	MCB	UAMO, Bouira	Encadreur

Remerciement

J'adresse en premier lieu ma reconnaissance à notre DIEU le tout puissant, de m'avoir permis d'en arriver là, car sans lui rien n'est possible.

J'adresse mes respectueux remerciements à Mme NELHANAFI maitre de conférences à l'université de Bouira pour avoir encadré mon mémoire de master et m'avoir apporté ses connaissances et son œil critique sur mon travail. J'ai également apprécié les discussions que nous avons pu avoir pour essayer de mieux comprendre les résultats expérimentaux. Je la remercie pour sa grande sympathie, pour ses conseils, et son attention qu'elle a apporté à la réalisation de ce travail ainsi qu'à la relecture de ce mémoire.

Nous tiendrons à témoigner ici nos reconnaissances à Monsieur LOUNICI Hakîm, Professeur à l'Université de Bouira, qui nous fait l'honneur de présider ce jury et en examinant ce mémoire.

Nous adressons aussi toutes nos gratitudees à Monsieur AOUDJIT.FARJID ET Madame SOUALILI Atika, qui ont accepté de jugé ce travail en tant qu'examineurs.

Nous remercions également Monsieur DAHMANE Merzak chef département de génie mécanique pour ses aides, son efficacité et sa gentillesse.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'ils m'ont donné aujourd'hui d'exprimer nos vive reconnaissance à l'ensemble d'équipe de laboratoire de Génie des procédés, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde pour moi, a toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, a tout mes frères Oussama, Ilyes et Smail ; je dédie ce travail dont le grand plaisir leur revient en premier lieu pour leur conseil, aides et encouragement.

A ma collègue zahira qui ma toujours encouragés, soutenue je te remercie infiniment

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures mes aimables amis, collègues d'études, et frères de cœur a toi Amelle

WISSAM.R

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mes frères et sœurs qui m'ont beaucoup encouragé

A l'esprit de mon cher frère Fodil, que Dieu ait pitié de lui.

A mon binôme Wissam

A toute ma famille et mes amis

A mes collègues de spécialité Science et Génie de

l'environnement

A toute la promotion 2018.

ZAHIRAN

POAs	Procédés oxydations avancées
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
UV	Ultraviolet
FB	Fuchsine basique
CEE	Communauté économique européenne
A	Absorbance,
ε	Coefficient d'extinction spécifique du soluté
L	Epaisseur de la cellule optique
C	La concentration du soluté
MES	Matières en suspension
pH	Potentiel hydrogène
DCO	Demande chimique en oxygène (mg O ₂ /L)
Cl ⁻	Les ions chlorures
H ⁺	Les ions d'hydrogène
mg	Milligramme
L	Litre
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
O ₃	L'ozone
W	Watt
C _t	La concentration de la fuchsine basique au temps t
C ₀	La concentration de la fuchsine basique à l'instant t = 0
K _{app}	La constante de vitesse apparente, exprimé en min ⁻¹
t	Le temps d'irradiation, exprimé en min.
mM	Milli mole
λ	La longueur d'onde

nm	Nanomètre
ANOVA	Analyse des variances
Y	Réponse mesurée (La demande chimique en oxygène)
x_1, x_2, x_3	Niveau du facteur
x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3	Niveau des interactions entre les facteurs
b_0	Moyenne des réponses mesurées
b_1, b_2, b_3	Effets principaux des facteurs
b_{13}, b_{12}, b_{23}	Effet de l'interaction entre les facteurs
$b_{11}, b_{22}, \text{ et } b_{33}$	Les coefficients quadratiques
SE	Ecart type des coefficients
d	Nombres des niveaux

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les colorants

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.	6
Tableau I.2 : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques classiques de traitement des colorants	16

CHAPITRE II : LES PROCÉDES D'OXYDATIONS AVANCEES

Tableau II.1: Classification des procédés d'oxydation avancés	17
Tableau II.2: Potentiel d'oxydation de quelques oxydants	18
Tableau II.1: L'avantage et inconvénients des techniques d'oxydation avancées.....	26

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique	28
--	----

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.1: Constantes cinétiques de dégradation du FB par le procédé UV seul. ..	38
Tableau IV.2 : Rendements et constantes cinétiques de dégradation du FB par le procédé H ₂ O ₂ /UV.	41
Tableau IV.3: Différents types des plans d'expériences.	46
Tableau IV.4 : Matrice expérience.	48
Tableau IV.5 : Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.....	50
Tableau IV.6 : Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation.	52
Tableau IV.7: La présentation des réponses.....	52
Tableau IV.8 : Les valeurs des deux réponses réelles et prédite obtenus par l'application du plan Box-Behnken	53
Tableau IV.9 : Résultats des réponses.....	54
Tableau IV.10 : Estimation des coefficients de régression en utilisant les valeurs codées.....	56
Tableau IV.11: Les valeurs correspondant aux meilleurs résultats.....	57
Tableau IV.12 : Points expérimentaux pour validation du modèle.....	65

Tableau IV.13 : Les réponses prédite et mesuré pour validation du modèle.	66
Tableau IV.14 : Le taux de décoloration des déférent POAs à t=120 min.	68
Tableau IV.15 : Quantité d'énergie appliquée.	69

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les colorants

Figure I.1 : Colorant acide le bleu patenté V (colorant alimentaire).....	9
Figure I.2: Colorant direct : la curcumine (à gauche) et extraite du curcuma.....	10
Figure I.3: Colorant à mordant : l'alizarine. Un ion chromate (CrO_4^-) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine.	10
Figure I.4: Exemple de colorant cationique, Fuchsine basique.....	11
Figure I.5: Un exemple de transformation d'un pigment : l'indigo.	12

CHAPITRE II : LES PROCÉDES D'OXYDATIONS AVANCÉES

Figure II.1: Caractéristiques du radical OH°	19
---	----

CHAPITRE III : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Figure III .1 : La fuchsine basique.	27
Figure III.2: Schéma du dispositif expérimental.....	29
Figure III.3 : Les lampes	30
Figure III.4: Spectre UV/Visible de la fuchsine basique correspondant au maximum d'absorbance.	31
Figure III.5: Courbe étalonnage de la fuchsine basique.....	31
Figure III.6 : Turbidimètre.	32

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure IV .1: Influence de l'intensité lumineuse sur la photolyse directe de la fuchsine basique ($C_0=10$ mg/L, $\text{pH}= 7.4$).	36
Figure IV. 2: Etude thermique du mélange H_2O_2 -FB pour différentes concentration en fonction du temps.....	39
Figure IV.3 : Influence de la lumière Processus de décoloration de la fuchsine basique par H_2O_2 /UV.....	40
Figure IV.4: Etude cinétique du processus de décoloration de la FB par UV/ H_2O_2	41

Figure IV.5 : Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.	47
Figure IV.6: Représentation de plans d'expérience à deux facteurs.	48
Figure IV.7: Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.....	48
Figure IV.8 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses.	49
Figure IV.9 : Illustration du plan Box-Behnken pour trois facteurs.....	51
Figure IV.10 : Evaluation de la qualité du modèle.....	56
Figure IV.11 : Représentation graphique des résidus.....	57
Figure IV.12 : Graphique des effets principaux des facteurs.	60
Figure IV.13: Les surfaces de réponse pour la concentration de polluant qui sont classé respectivement aux niveaux (-1, 0, +1).....	62
Figure IV.14 : Les surfaces de réponse pour la concentration de peroxyde d'hydrogène qui sont classé respectivement aux niveaux (-1, 0, +1).	64
Figure IV.15: Les surfaces de réponse pour le temps d'irradiation qui sont classé respectivement aux niveaux (-1, 0, +1).....	66
Figure IV.16 : Comparaison entre les procédés: Fenton, Photo-Fenton et Photolyse UV/H ₂ O ₂ .pH = 7.4 ; [FB] = 10 mg/L ; [Fe ²⁺] = 5mM ; P = 40 W.	68

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité des polluants organiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. [1]

Parmi ces déchets organiques, les colorants dont le traitement par les techniques traditionnellement employées pour la dépollution de ce type d'effluents s'avère relativement inefficace, en raison de la nature réfractaire de ces polluants organiques. Des procédés physiques, chimiques et biologiques ont été étudiés. Les procédés biologiques aérobies ont montré leur inefficacité à traiter les colorants synthétiques alors que sous des conditions anaérobies, ces colorants peuvent être potentiellement cancérigènes. Les traitements physiques (coagulation-floculation, procédés membranaires, adsorption sur charbons actifs) peuvent être efficaces mais ne font que transférer une pollution sans l'éliminer.

L'oxydation par l'ozone ou le chlore est efficace, mais nécessite des quantités d'oxydant trop importantes.

Les procédés d'oxydation avancée (POA), en l'occurrence, les procédés photochimiques ont déjà prouvé leur efficacité dans le traitement des eaux renfermant des polluants organiques et semblent constituer une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques.

Les POAs sont basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très réactif, non sélectif, le radical hydroxyle OH^\bullet . Selon le mode de production des radicaux hydroxyles, les POAs incluent une variété de types d'oxydation en phase homogène qu'en phase hétérogène. Pour la phase homogène, nous pouvons citer des systèmes comme: irradiation UV, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réaction de Fenton), UV/ O_3 (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), UV/ H_2O_2 (photolyse de H_2O_2), UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (photo-Fenton), et pour la phase hétérogène: La photocatalyse hétérogène UV/ TiO_2 , UV/ ZnO , etc.

Par ailleurs il existe d'autres procédés d'oxydation avancée utilisant l'électricité comme l'électro-Fenton et la sonolyse. [2]

Introduction générale

Dans les méthodes de classification des produits chimiques, les colorants sont groupés en fonction de certaines caractéristiques structurales chimiques courantes. Les colorants cationiques et anioniques sont les deux principaux groupes. Afin d'enrichir nos connaissances sur les capacités respectives des POAs à dépolluer les colorants, nous sommes intéressés dans ce travail à la dégradation de la fuchsine basique : un colorant cationique par un procédé d'oxydation avancée en phase homogène qui est la photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂).

L'objectif principal de cette étude est de tester l'applicabilité et l'efficacité d'un procédé d'oxydation avancée photochimiques: (UV/H₂O₂) à la dépollution des eaux polluées par la fuchsine basique. Cette étude vise entre autre à comparer l'efficacité de traitement de la fuchsine basique par photolyse de H₂O₂, Photo-Fenton, Fenton, et optimiser les conditions maximisant d'élimination de ce colorant. [3]

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres:

1. Dans le premier et le second chapitre on s'intéresse aux notions théoriques ou nous avons consacré à des généralités sur les colorants, suivi d'un état de l'art sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POAs) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles (OH[•]).
2. Dans le chapitre 3, on présente le matériel et les méthodes utilisées dans cette étude en intégrant la description des dispositifs, les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques.
3. Le chapitre 4 est consacré à la photodégradation en milieu homogène d'un colorant cationique la fuchsine basique par l'irradiation UV et la photolyse de H₂O₂, ce chapitre se décompose en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude paramétrique de la photodégradation de colorant étudié par le système UV seul, puis par le système UV/H₂O₂. L'étude de l'optimisation par plans d'expérience est présentée pour le traitement par UV/H₂O₂. Cette optimisation est basée sur le modèle de Box-Behnken à trois variables, à savoir, la concentration du polluant, la concentration de peroxyde d'hydrogène et le

Introduction générale

temps d'irradiation fait l'objet de la deuxième partie. A la fin, une étude comparative entre des différents procédés photochimiques a été réalisée.

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives seront présentées en fin de ce manuscrit.

I.1.Introduction

Les eaux usées sont des milieux extrêmement complexes, altérées par les activités anthropiques à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre.

Elles sont considérées comme polluées et doivent être donc traitées avant toute réutilisation ou injection dans les milieux naturels récepteurs. C'est pourquoi, dans un souci de respect de ces différents milieux naturels récepteurs [4], des traitements d'abattement ou d'élimination de ces polluants sont effectués sur tous les effluents urbains ou industriels. Ces traitements peuvent être réalisés de manière collective dans une station d'épuration ou de manière individuelle également par des procédés intensifs ou extensifs [5].

De nos jours, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale de colorants synthétiques organiques est estimée à 700 000 tonnes, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [6-7]. Ces rejets organiques posent un problème environnemental double, d'un point de vue esthétique (détection de coloration à partir de 0,005 mg/L [8]) et sur le plan de leur toxicité potentielle. La nature xénobiotique des colorants les rend persistants dans l'environnement et réfractaires aux dégradations dans le milieu naturel où ils peuvent séjourner pendant des années.

De nombreuses industries utilisent des colorants organiques, solubles ou pigmentaires pour colorer leurs produits. Ces derniers sont responsables de la coloration des eaux et sont susceptibles de présenter une toxicité. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors des eaux colorées qu'il est nécessaire de traiter avant rejet [9].

Aujourd'hui, les réglementations environnementales sur les rejets industriels se font plus strictes et plus spécifiques et contraignent les industriels à traiter leurs rejets avant déversement dans le milieu naturel.

I.2. Généralité sur les colorants

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17^{ème} siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'aujourd'hui, en citant quelques colorants et leur date de création :

Mauvéine 1856, maganta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc. [10].

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués.

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. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques. 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) [11].

I.3. Comment est constitué un colorant organique ?

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et/ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochromes [12].

Le chromophore : Désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées [13].

L'auxochromes : Est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer (tel que -COOH, -SO₃H...) la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux [14].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.

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

I.4. Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkien 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine.. etc.) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène... etc).

Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code des caractérisant. Ce code est

composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application [15] et on distingue :

I.4.1. Les colorants médicamenteux

Les matières pouvant être utilisées pour la coloration des médicaments à usage humain et vétérinaire sont énumérées dans la directive 62/2645/CEE du Conseil du 23 octobre 1962 la directive 94/36/CE du Parlement européen et du Conseil du 30 juin 1994 sur les colorants destinés à être employés dans les denrées alimentaires et par la directive 95/45/CE de la Commission du 26 juillet 1995 établissant des critères de pureté spécifiques pour les colorants pouvant être utilisés dans les denrées alimentaires. En conséquence, la directive 94/36/CE ainsi que la directive 95/45/CE de la Commission doivent également s'appliquer aux médicaments. Les couleurs des gélules et des comprimés ne sont pas choisies au hasard, mais en fonction de plusieurs paramètres et on se sert de la coloration des médicaments pour potentialiser leur effets pharmacologiques [16]:

- ❖ Teintes pastels sont utilisées pour un effet sédatif,
- ❖ Le rouge a un effet stimulant, il est utilisé pour les tonocardiaques,
- ❖ Le bleu a un effet relaxant, utilisé pour les anxiolytiques,
- ❖ L'orange et le jaune ont un effet tonique on les utilise pour les fortifiants,
- ❖ Le brun et le beige sont utilisés pour la digestion,
- ❖ Le vert utilisé pour les principes actifs d'origine végétal.

I.4.2. Colorant textile

La teinture est une technique pour colorer une matière textile dans laquelle un colorant est appliqué au support de manière uniforme, afin d'obtenir une nuance homogène, avec un rendement et des solidités appropriées à son usage final. Un colorant est une molécule, qui contient un groupe chromophore (système conjugué) capable d'avoir une interaction avec la lumière, donnant ainsi la perception de couleur.

La teinture des textiles implique l'usage d'un certain nombre de produits chimiques et de produits auxiliaires différents pour favoriser le procédé de teinture. Certains sont spécifiques à un procédé, tandis que d'autres peuvent être utilisés dans

plusieurs procédés. Certains produits auxiliaires (par exemple, les dispersants) sont déjà contenus dans la formulation du colorant, mais plus souvent, les produits auxiliaires sont ajoutés au bain de teinture en cours de procédé. Étant donné que les produits auxiliaires, en général, ne restent pas sur le support après teinture, ils se retrouvent dans les rejets [17].

I.4.3. Les colorants alimentaires

Depuis des temps reculés, l'homme a coloré ses mets afin de provoquer l'appétence du consommateur. La coloration permet de redonner aux produits transformés les couleurs qu'ils ont en partie perdues au cours de leur transformation. Les colorants alimentaires sont considérés comme des additifs par le règlement n°1333/2008 relatif aux additifs alimentaires et par le droit français. Ils sont définis ainsi : (On entend par « colorants » des substances qui ajoutent ou redonnent la couleur à des denrées alimentaires. Il peut s'agir de constituants naturels de denrées alimentaires ou d'autres sources naturelles, qui ne sont pas normalement consommés comme aliment en soi et qui ne sont pas habituellement utilisés comme ingrédients caractéristiques dans l'alimentation) [18].

I.5. Les différentes catégories de colorants utilisés en teinture

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. 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 [19].

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.

On distingue différentes catégories tinctoriales de colorants, classés par mode opératoire: les colorants acides, directs, à mordant, basiques, pigmentaires, de cuve, au soufre, réactif et dispersé.

Parmi ces colorants, certains sont insolubles dans l'eau : on parle de pigments. Cette présente définition de pigment est celle des botanistes, en effet le mot pigment possède différentes définitions suivant le domaine où il est employé [20].

I.5.1. Colorants solubles dans l'eau

a- Colorants acides (anioniques)

Un colorant acide possède un à quatre groupes sulfonates. Ceci n'implique pas forcément le caractère acide ou basique de la solution colorante. Ces colorants se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de calcium. Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres de polyamide (70 à 75%) et de laine (25 à 30%). En général avec ces colorants, la teinture s'effectue en bain acide [21].

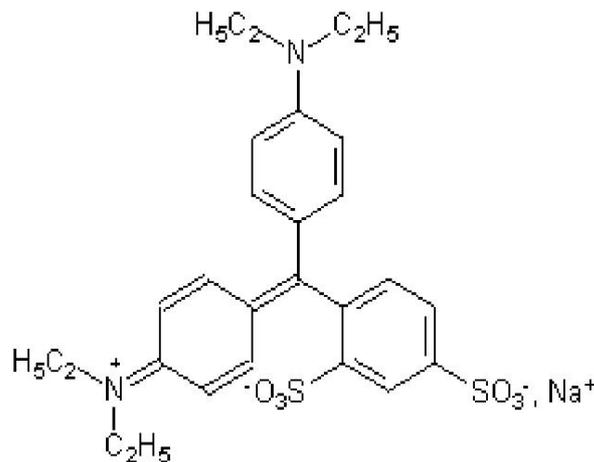


Figure I.1 : Colorant acide le bleu patenté V (colorant alimentaire).

b- Colorants directs ou substantifs

Ils sont acides comme les colorants du groupe précédent mais, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène [22].

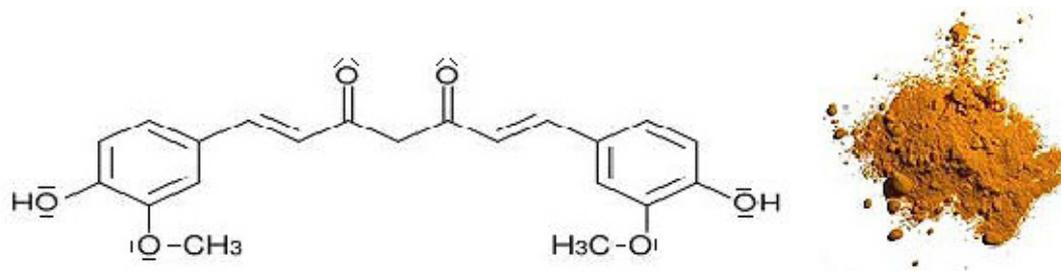


Figure I.2: Colorant direct : la curcumine (à gauche) et extraite du curcuma (à droite).

c- Colorants à mordants

De type acide, ces colorants présentent en plus la propriété particulière de se combiner avec le chrome et certains métaux pour former des complexes insolubles. Du fait que certaines fibres (laine, soie) ont la propriété de retenir énergiquement ces ions métalliques, on obtient par ce moyen des teintures solides.

D'un point de vue chimique, on peut les considérer comme des colorants acides contenant des groupes fonctionnels capables de former des complexes métallifères. Ils ne contiennent pas d'ion métallique dans leur molécule. [23]

Exemples de mordants :

1. Alun : sulfate de potassium et d'aluminium (il faut mettre le tissu dans l'alu avant de le teindre), il sert pour les couleurs vives
2. Sulfate de fer, de cuivre, d'aluminium...
3. Alun de chrome...

La couleur finale dépend du mordant, du temps de teinture, de la température...

L'interaction avec la fibre s'établit par liaison ionique entre les groupes basiques du colorant et les cations d'ammonium disponibles sur la fibre. En outre, l'ion métallique agit comme liaison entre le colorant et la fibre. Cela donne une liaison très forte qui se traduit par une excellente solidité [23].

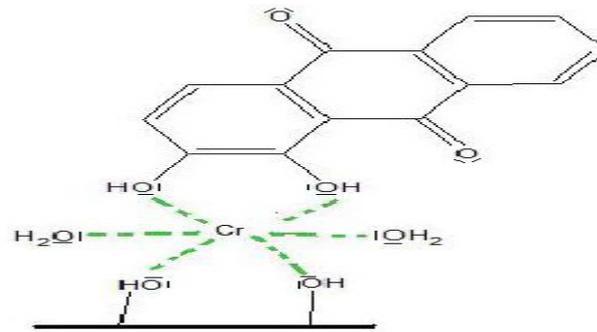


Figure I.3: Colorant à mordant : l'alizarine. Un ion chromate (CrO_4^-) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine.

d- Colorants cationiques

Ils contiennent un groupe amine quaternaire qui est le plus souvent fait partie intégrante de la formule, mais ce n'est pas systématique. Parfois, un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote.

Les colorants cationiques étaient utilisés au départ pour teindre la soie, ils colorent essentiellement les fibres acryliques.

Ils s'utilisent en bain basique, par exemple une solution ammoniacale, et parfois en milieu acide [24].

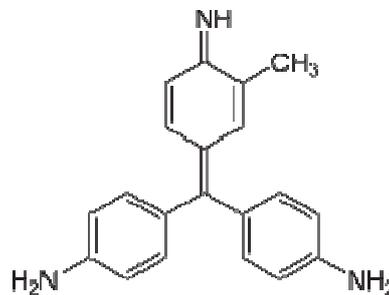


Figure I.4: Exemple de colorant cationique, Fuchsine basique.

I.5.2. Colorants insolubles dans l'eau : (les pigments)

a- Coloration directe par des colorants pigmentaires

Insolubles, ils peuvent être utilisés pour la coloration dans la masse de fibres artificielles et synthétiques, mais ont un emploi plus généralisé dans l'impression directe des tissus. Le motif décoratif est imprimé directement sur le tissu à l'aide d'une pâte contenant un fixateur. Un traitement à base de résine synthétique vient coller les particules de colorants sur la fibre et en assure la solidité[25].

b- Transformation du pigment en colorant dit « de cuve » soluble dans l'eau

Initialement insolubles dans l'eau, ils sont transformés en espèces chimiques solubles après réaction de réduction dans un bain alcalin réducteur. Cette solution réductrice est nommée cuve en termes de métier, d'où leur nom. Le produit de cette réduction s'appelle leuco-dérivé. Après absorption par la fibre, le colorant, sous forme de leuco-dérivé soluble, retrouve son état de pigment initial par oxydation; ce qui permet donc d'obtenir des couleurs qui résistent à l'eau.

Les colorants de cuve s'utilisent le plus souvent pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques.

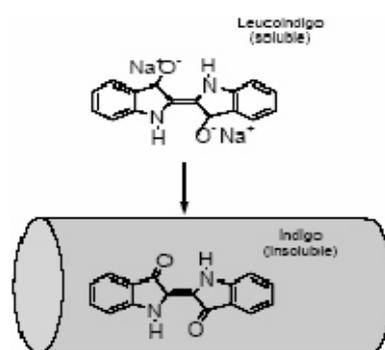


Figure I.5: Un exemple de transformation d'un pigment : l'indigo.

c- Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont constitués de composés de poids moléculaire élevé, et sont obtenus par réaction de soufre ou de sulfures avec des amines et des phénols. Leur structure chimique exacte n'est pas toujours connue car la complexité de ces mélanges de molécules est élevée.

Les colorants au soufre contiennent du soufre dans des chaînes latérales de polysulfure (Ar-S-S-Ar' ou Ar-S-S-S-Ar') et aussi dans le chromophore. Sont insolubles dans l'eau, mais après réduction dans un milieu alcalin, ils sont convertis en espèce chimiques solubles dans l'eau, appelés leuco-dérivés, présentant une grande affinité avec la fibre. Après absorption par la fibre, ils sont ré-oxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine.

d- Colorants réactifs

C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de la découverte de produits intermédiaires, obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, qui ont la

particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile.

Les groupements réactifs du colorant réagissent avec les groupes aminés de la fibre dans le cas des fibres de protéines ou de polyamide, et avec les groupes hydroxyles dans le cas de la cellulose.

L'énergie nécessaire pour casser cette liaison est similaire à celle nécessaire pour dégrader le support lui-même, ce qui explique la forte solidité au mouillé de ces colorants. C'est le fait de réagir avec la matière constitutive de la fibre qui les a fait nommer colorants réactifs.

e- Colorants dispersés

Les colorants dispersés se caractérisent par l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible. D'un point de vue chimique, plus de 50 % des colorants dispersés sont des composés azoïques simples, environ 25 % sont des anthraquinoniques, le reste consiste en des colorants méthine, nitro et naphthoquinone.

f- Colorants au naphthol (colorants azoïques développés sur la fibre)

Ces colorants insolubles se forment sur la fibre. Ils se composent de deux composés réactifs chimiques qu'on applique sur l'étoffe en deux étapes :

La fibre est trempée dans la solution basique d'une composante d'embrayage : des naphthols puis, pour former le colorant, trempée dans une solution froide d'un sel de diazonium.

Le colorant insoluble est synthétisé directement dans la fibre suite à la réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée (agent développeur) et un agent de couplage, puis adhère grâce aux forces d'adsorption. Puisque les solutions basiques détruisent les fibres de peptide (laine, soie), les colorants directs ne peuvent être utilisés pour cela. Les fibres de cellulose (coton) sont particulièrement appropriées à la coloration.

I.6.Toxicité des colorants**I.6.1.Dangers évidents****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 [21].

2. Sous oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. On estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [26].

3. Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. Willmott *et al* [27] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.6.2.Dangers à long terme**1. Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [28]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les composés saturés.
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.

- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- Les substituant halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyls.

2. Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [29].

3. Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites [30]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [31].

4. Sous-produit de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [32].

I.7.Élimination des colorants

I.7.1.Procédés classiques

Les procédés classiques utilisés par les stations de traitement des eaux usées sont mal et parfois pas du tout adaptés à l'élimination des colorants. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle. Le tableau I.2 présente les principaux avantages et inconvénients des procédés classiques de traitement des colorants organiques[33].

Tableau I.2 : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques classiques de traitement des colorants [34].

<i>Technologie</i>	<i>Exemples</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Coagulation /Floculation	Alun Chaux FeCl ₃	Equipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Adjonction de produits chimiques nécessaire Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur membranes	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques Faible consommation énergétique Réduction de la couleur	Investissement important sélectif Encrassement rapide de membranes Pré et post traitement nécessaires
Adsorption	Charbon actif Silice	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants Onéreuse Sélectif Formation de boue
Oxydation chimique	Ozone Chloration	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration	Investissement et coûts de fonctionnement très élevés Efficacité limitée pour certains Colorants Produits d'oxydation inconnus Coût élevé Formation de sous -produits de chloration (trihalométhanes cancérigènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulphit	Décoloration efficace des	Formation d'amines aromatiques Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	Approprié aux colorants insolubles Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur site.	Spécifique à certains colorants Décoloration variable Grandes quantités de boue générées Besoins énergétiques importants Produits de dégradation inconnus Beaucoup de produits toxiques non dégradés

II.1.Introduction

Les techniques d'oxydation avancée (POAs) sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours de ces dernières années.

Elles appartiennent à la dernière génération de technique mise au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et acide minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge [34].

Les Procédés d'Oxydation Avancées sont définis par Glaze et al [35] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Ces POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle (OH[•]). Ce radical hydroxyle peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques tableau II.1.

Tableau II.1: Classification des procédés d'oxydation avancés.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation électrochimique • Electro-Fenton • Sonolyse • Radiolyse • Peroxonation (O₃ / H₂O₂) • Procédé de Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂) 	<ul style="list-style-type: none"> • Photolyse de l'eau (UV / H₂O) • Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV /H₂O₂) • Photolyse de l'ozone (UV / O₃) • UV / H₂O₂/ O₃ • Photocatalyse hétérogène • Photo-Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂/ UV)

II.2. Description et caractéristiques du radical hydroxyle OH[•]

Le radical hydroxyle OH[•] est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [36]. Cette caractéristique lui

confère un caractère fortement polaire et, par conséquence, c'est un oxydant très peu sélectif [37], il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V (Tableau II.2) caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de 9^{-10} sec [38]. Le radical OH^\bullet ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés.

Tableau II.2: Potentiel d'oxydation de quelques oxydants .

Oxydant	Potentiel d'oxydation (ev)
Fluorure (F_2/HF)	3.03
Radical hydroxyle (OH^\bullet)	2.80
Oxygène atomique (O_2)	2.42
Ozone (O_3)	2.07
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1.78
Radical per hydroxyle (HO_2^\bullet)	1.70
Permanganate($\text{MnO}_4^\bullet/\text{MnO}_2$)	1.68
Chlorure (Cl_2)	1.36
Bromure (Br_2)	1.09
Iodure (I_2)	0.54

Le radical hydroxyle (OH^\bullet) est un oxydant fort avec un potentiel standard d'oxydo réduction de $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$:

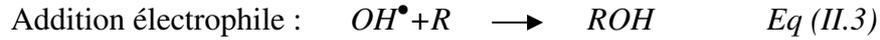


Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces extrêmement réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigence pour le traitement des eaux polluées, tels que :

- Ne pas induire de pollution secondaire,
- Ne pas être toxiques pour le milieu aquatique,
- Ne pas être corrosifs pour les équipements,

- Etre le plus rentable possible,
- Etre relativement simples à générer et à manipuler.

Le radical Hydroxyl OH^\bullet peut réagir avec les molécules organiques de trois manières différentes [39].



Sur la Figure (II.1) suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres OH^\bullet :

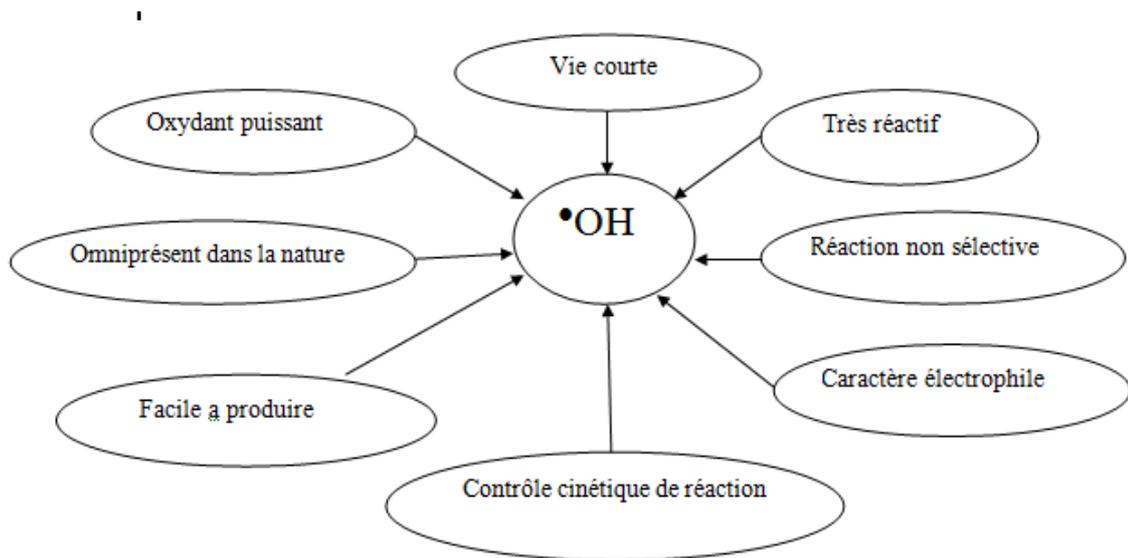


Figure II.1: Caractéristiques du radical OH^\bullet .

II.3. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

II.3.1. Les procédés non photochimiques

II.3.1.1. Les procédés électrochimiques

Dans le domaine environnemental, les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques classiques d'épuration des eaux polluées. Dans ce sens différents types d'électrodes ont été élaborées. Dans un premier cas, l'électrode est active et participe de façon directe à l'oxydation du produit organique. Dans l'autre cas, l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux

hydroxyles formés pendant l'électrolyse de l'eau. Le procédé électro-fenton utilisant le deuxième type d'électrode est le plus étudié. Il est basé sur la production continue du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'oxygène sur une cathode de mercure selon l'équation [40] :



II.3.1.2. Procédés d'oxydation sonochimique

1- La sonolyse

Est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation dans l'eau d'une onde ultrasonore à une fréquence ($f > 20$ kHz) [41] conduit à la formation de bulles de cavitation. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux OH^\bullet , HOO^\bullet , etc...

2- La radiolyse

Le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1903 par F. Giesel [42] en irradiant de l'eau pure par les rayonnements de radioéléments naturels. Ce phénomène concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. A l'échelle microscopique, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très hétérogène, et localement intense entraînant des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse ».

II.3.1.3. Peroxonation (H_2O_2/O_3)

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. C'est la peroxonation. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon [43]:



Il est constaté que malgré une amélioration due aux radicaux hydroxyles, ce système reste tributaire de la vitesse lente de la réaction. En plus, la faible solubilité d' O_3 et la forte consommation énergétique sont des facteurs limitant pour ce procédé.

II.3.2. Les procédés photochimiques

Ce sont des procédés chimiques ou photochimiques qui utilisent soit les ions Fe (II) (Procédé Fenton, H_2O_2/Fe^{2+}), soit l'ozone (H_2O_2/O_3) et soit les UV (H_2O_2/UV) pour activer le peroxyde d'hydrogène [44].

II.3.2.1. Procédé Fenton

Il s'agit d'une combinaison entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et le fer ferreux Fe^{2+} . Le radical hydroxyle HO^\bullet est l'espèce oxydante de la réaction ci-dessous, appelée réaction de Fenton:



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.

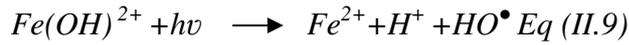
Mais le réactif fenton, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui mène à approvisionner le milieu de manière continu en peroxyde d'hydrogène entraînant une augmentation des de traitement [45].

II.3.2.2. Le procédé Photo-Fenton ($H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$)

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [46]. Cette amélioration résulte d'une régénération photo induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle.

Dans les conditions optimales de pH (pH : 3-4), l'ion fer (III) se trouve en grande partie sous forme $Fe(OH)^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . La réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse permet de produire des OH^\bullet supplémentaires d'une part, de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part :





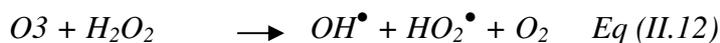
II.3.2.3. Photo-peroxonation ($O_3/UV/H_2O_2$)

Le système ($O_3/UV/H_2O_2$), s'apparente au procédé (O_3/UV), ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur (H_2O_2). La photolyse de l'ozone par une radiation (UV) et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux (HO^\bullet) Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de (H_2O_2) est grande [47].

II.3.2.4. Photolyse de l'ozone (UV/O_3)

L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Sa photolyse en solution aqueuse génère H_2O_2 , qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyle lesquels sont moins sélectifs que l'ozone O_3 .

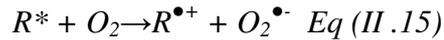
Le procédé (O_3/UV) est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus. Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux (OH^\bullet) sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels [48]:



Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. A cause de son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [49].

II.3.2.5. Photodissociation directe (UV)

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Pour ce faire, les polluants sont excités par la lumière, afin de réagir avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits comme c'est montré dans les équations suivantes [50] :



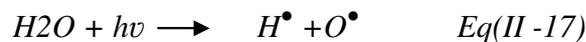
Les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance sont les principales raisons pour lesquelles la photolyse directe est abandonnée.

II.3.2.6. Photocatalyse hétérogène (TiO₂)

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO₂, ZnO, CeO₂, BaTiO₃, CdS, ZnS, etc. [51]. Le TiO₂ est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certains nombres de molécules les plus diverses et notamment des colorants [52]. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [53].

II.3.2.7. Photolyse de l'eau (UV/H₂O) et des substances chimiques

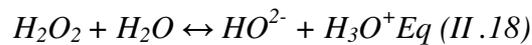
Lorsque l'eau à l'état liquide est soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle



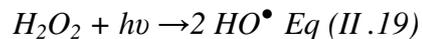
II.3.2.8. Photolyse du peroxyde H_2O_2 (H_2O_2/UV)

La photolyse est un processus photochimique qui est basée sur une interaction entre la lumière et la matière, lorsqu'un rayon de lumière travers une solution, le rayon peut être transmis, dispersé ou absorbé. Seule le dernier processus (et sous certaines conditions) peut amener à une réaction chimique.

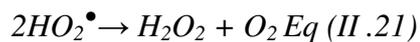
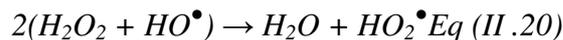
La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO^{2-}) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H_2O_2).



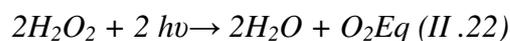
Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV. Les données bibliographiques indiquent ainsi que l'irradiation de la solution de H_2O_2 à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles (HO^\bullet) par coupure homolytique de la liaison O-O [42]. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :



H_2O_2 peut aussi entrer en réaction avec les radicaux HO^\bullet :



La réaction globale est la suivante :



La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide. Sa photo décomposition conduit à la formation d'eau et d'oxygène comme produits de fin de réaction. La production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, le pH et la concentration en H_2O_2 [54].

II.4. Influence de certains paramètres sur la dégradation des composés organiques par le couplage UV/H₂O₂

La vitesse de production des radicaux libres dans le procédé (UV/H₂O₂) dépend de plusieurs facteurs [55] dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité).

1- Le pH : joue un rôle important et complexe dans le système de couplage UV/H₂O₂ [56]. En effet, le pKa de H₂O₂ est de 11,7 et à partir de pH 8,5-8,7, l'effet de la présence de HO₂⁻ est significatif. Il y a donc deux effets antagonistes:

a- l'augmentation de la vitesse d'oxydation du composé organique due à l'accélération de la réaction de photolyse de HO²⁻ (ϵ (HO²⁻) = 240 L mol⁻¹ cm⁻¹ et ϵ (H₂O₂) = 18,6 L mol⁻¹ cm⁻¹), donc à l'augmentation de la production de radicaux OH[•].

b- la diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique compte tenu de la compétition plus élevée de la réaction des radicaux OH[•] avec HO²⁻, puisque la constante de vitesse du radical OH[•] avec l'ion HO²⁻ est 100 fois plus grande qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène.

2- La concentration en peroxyde d'hydrogène : est évidemment importante. Par exemple, pour un pH et une concentration en composé organique donnée, la vitesse d'oxydation du chloro-4phénol augmente avec les concentrations initiales en H₂O₂ [57]

3- L'oxygène dissous : joue également un rôle essentiel dans le mécanisme. Les travaux de Karpel velleiner et Dore (1997)[58] sur la photolyse de quatre acides organiques aliphatiques en présence du peroxyde d'hydrogène montrent ce rôle essentiel de l'oxygène dissous.

4- La présence de carbone minéral (couple HCO³⁻/CO₃²⁻) : est connue comme ayant un effet inhibiteur sur l'efficacité de dégradation des composés organiques.

II.5. Avantage et inconvénients de photolyse UV/H₂O₂

Le système de décontaminations de l'eau par UV possède de nombreux avantages. Le plus intéressant est que la désinfection ne s'accompagne de la formation d'aucun produit de réaction avec les matières organiques de l'eau. L'utilisation de l'appareil est simple, il est adaptable sur un circuit de distribution d'eau déjà en place, son entretien réduit et son cout de fonctionnement est relativement bas. Ces avantages sont

contrecarrés par quelque inconvénients majeur, il n'y a pas de possibilité d'apprécier de façon immédiate l'efficacité du traitement par la mesure d'un résiduel comme dans le cas d'un oxydant chimique. Il n'y a pas d'effet rémanent. L'emploi de la désinfection d'eaux dont le circuit de distribution est court et bien entretenue [54].

II-5-Quelques avantages et inconvénients des techniques d'oxydation avancées

Tableau II.3: L'avantage et inconvénients des techniques d'oxydation avancées [24]

Techniques	Avantages	Inconvénients
O ₃ /UV	Oxydant puissant ; Production relativement simple de radicaux libres; Formation de H ₂ O ₂ , ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux	Traitement onéreux; réaction limitée par le transfert de masse; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées; Minéralisation souvent incomplète; sous-produits inconnus.
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	Oxydant puissant; décoloration rapide de la solution; minéralisation des colorants organique	Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ ; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée; faible coefficient d'absorption de H ₂ O ₂ ; production de sous-produits inconnus.
TiO ₂ /UV	Installation simple; dégradation efficace des composés organiques.	Limitation par le transfert de masse; nécessité de récupération du catalyseur après réaction; efficacité et durée de vie limitée des lampes UV.
Électro-oxydation	Élimination efficace des composés organiques; pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques; action directe et indirecte du courant.	Efficacité de courant diminue au cours du traitement; réaction parasite (formation de O ₂ moléculaire).

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés physico-chimiques d'un colorant cationique la fuchsine basique, les produits et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, utilisé lors de la dégradation et la décoloration du colorant par la photolyse directe UV et photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂).

III.2.Colorant étudié

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant cationique, la fuchsine est un colorant rouge violacé, ce produit intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens. Dans les autres domaines, la fuchsine est aussi utilisée pour faire des tracés à la peau aussi appelés « tatouages » persistants notamment en radiothérapie externe [59].

François-Emmanuel Verguin déposa le 8 avril 1859 un brevet pour cette substance qu'il avait réussi à synthétiser, et le vendit la même année à la société Renard Frères qui la mit sur le marché sous le nom commercial de *magenta*, tandis que d'autres producteurs la nommaient « fuchsine » évoquant la couleur des fleurs de fuchsia[60].



Figure III .1 : La fuchsine basique.

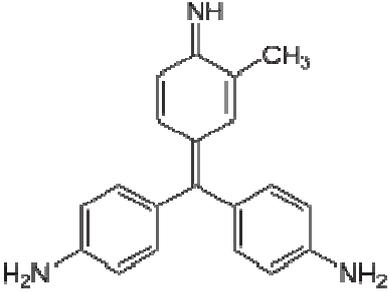
III .2.1.Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants:

1. Solubilité élevée dans l'eau,
2. Analyse par spectrophotomètre UV/visible,
3. Modèle de structure cationique,
4. Tension de vapeur faible.

L'ensemble des propriétés physiques et chimiques sont récapitulés dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique [61].

Propriétés chimiques	Structure	
	Formule brute	$C_{20}H_{20}ClN_3$
	Masse molaire	337,846 g/mol
Propriétés Physiques	T° fusion	235 °C (Décomposition)
	Solubilité	2650 mg·L ⁻¹ d'eau à 25 °C

III.3.Produits chimiques utilisés dans cette étude

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

- Fuchsine basique $C_{20}H_{20}ClN_3$,
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à 30%,
- Acide sulfurique concentré (H_2SO_4),
- Hydroxyde de sodium (NaOH),
- Acide chlorhydrique (HCl) 1N,
- Sulfate ferreux, Sept fois hydraté $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - 278,01g/mol,
- Sulfate d'argent $AgSO_4$,
- Sulfate de mercure $HgSO_4$,

- Bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$,
- Carbonate de sodium Na_2CO_3 ,

III.4. Dispositif d'irradiation photochimique

Les expériences de dégradation de la molécule modèle considérée par le procédé photochimique (photolyse directe et photolyse de H_2O_2/UV) ont été réalisées moyennant un dispositif expérimental présenté sur la figure III.2, équipé d'une lampe visible, qui fonctionne au voisinage de la température ambiante.

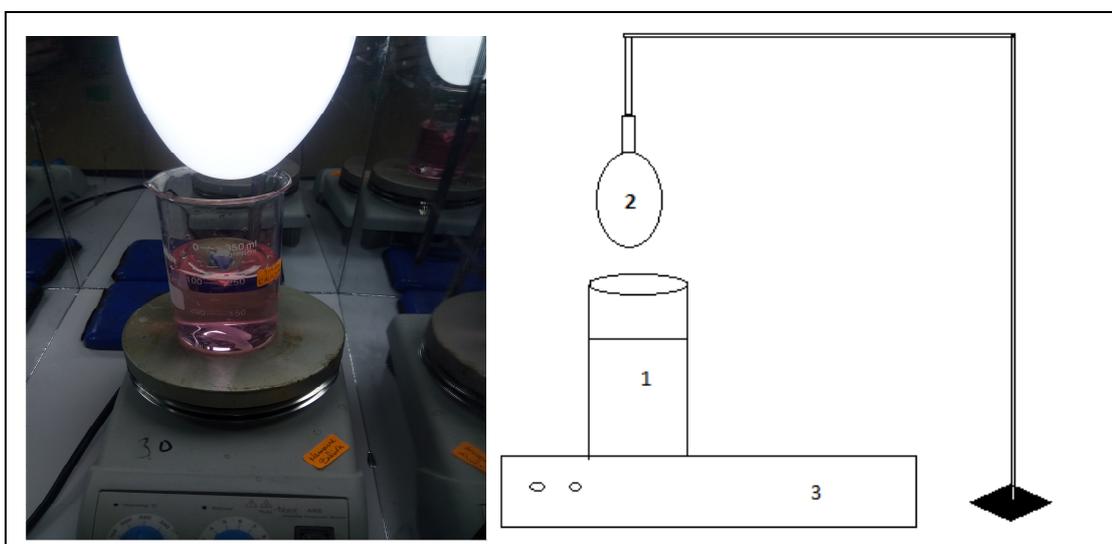


Figure III.2: Schéma du dispositif expérimental.

(1 : Réacteur photochimique, 2 : Lampe, 3 : Agitateur).

1. Réacteur photochimique

Celui-ci consiste en un cylindre en verre d'une capacité de 300 cm^3 contenant la solution organique à traiter. L'agitation étant assurée au moyen d'un barreau magnétique.

2. Lampe

Les lampes utilisées dans ce travail sont présentées sur la Figure III.3, leur radiation principale dans le domaine visible, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 40, 25 et 12W.



Figure III.3 : Les lampes

3. Agitateur magnétique

L'agitation est assurée par un appareil de type VELP SCIENTIFICA, avec une vitesse comprise entre 0 et 1250 rpm. Cette dernière a été fixée, pour l'ensemble des expériences à 500 rpm afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution.

III.5. Techniques d'analyses

III.5.1. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde [35]. En utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.LEq. \text{ (III.1)}$$

Avec:

A: Absorbance,

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté,

L: Epaisseur de la cellule optique,

C: La concentration du soluté [62].

Les différents échantillons de la fuchsine prélevés au cours du traitement ont été analysés par un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1280, à une longueur d'onde égale

à 547 nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant (Figure III.4). Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz.

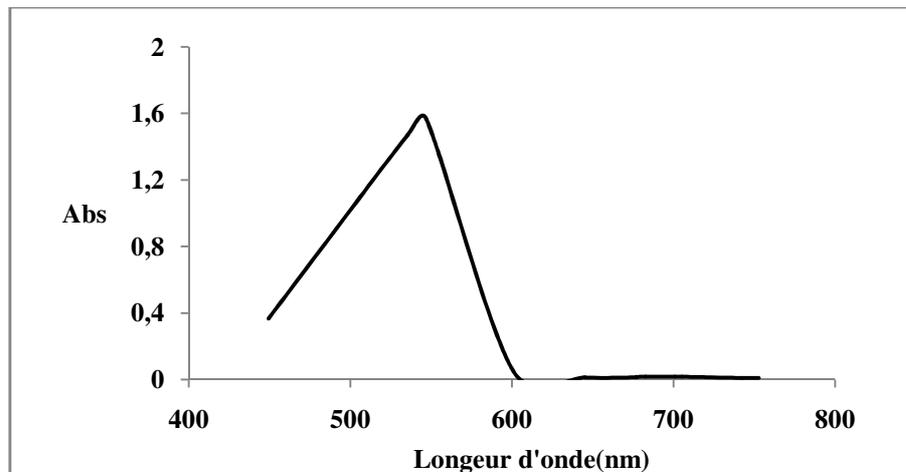


Figure III.4: Spectre UV/Visible de la fuchsine basique correspondant au maximum d'absorbance.

La courbe d'étalonnage des différentes concentrations au maximum d'absorption du colorant est illustrée sur la figure III.5.

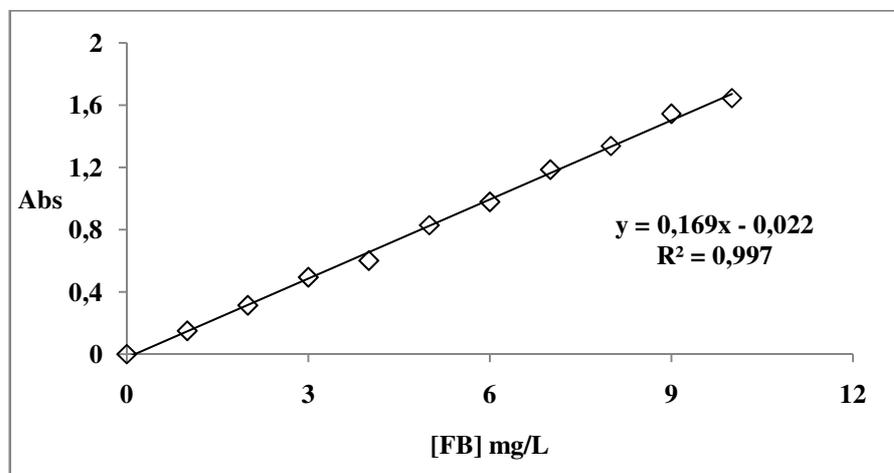


Figure III.5: Courbe étalonnage de la fuchsine basique.

III.5.2. Turbidité

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble, c'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matière en suspension (MES) fines (argiles, limons, les

grains de silice), une part de la turbidité peut être due également à la présence de matière colloïdales d'origines organiques ou minérales [63].

La turbidité des échantillons est mesurée au moyen d'un turbidimètre de type HACH 21000 AN turbidimètre (Figure III.6) qui mesure la quantité de lumière absorbée par les particules en suspension. Les unités utilisées pour exprimer la turbidité proviennent du système ASTM (American Society for Testing Material) qui considère que les trois unités suivantes sont comparables. Unité JTU (Jackson Turbidity Unit) = unité NTU (Nephelometric Turbidity Unit) = unit FTU (Formazine Turbidity Unit). L'étalonnage de l'appareil a été effectué au moyenne de solutions étalons de silice; dans le cas où les échantillons présentent une turbidité qui est en dehors de la gamme de mesure (0,1-1000 NTU) des dilutions appropriées s'imposent.



Figure III.6 : Turbidimètre.

III.5.3. Le potentiel hydrogène (pH)

Le pH sert à quantifier la concentration en ions H^+ de l'eau qui lui confère son caractère acide ou basique. La valeur du pH est à prendre en considération lors de la majorité des opérations de traitement de l'eau, surtout lorsque celles-ci font appel à une réaction chimique. La mesure du pH a été effectuée au moyen d'un pH mètre à affichage numérique de marque Adwa AD 1030.

III.5.4. Mesure de la DCO

Afin de vérifier que la fuchsine basique subit une minéralisation partielle ou totale de la matière organique de la solution à traiter, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels au cours du temps.

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate. Elle représente la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation chimique de l'ensemble des matières organiques et minérales chimiquement oxydables contenues dans l'eau ; elle s'exprime en milligrammes d'oxygène par litre de solution. Le principe est basé sur le dosage en retour du dichromate de potassium, par une méthode de spectrophotométrie. L'oxydation est menée en milieu acide en présence du sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure qui permet de précipiter les ions chlorures Cl^- qui sont susceptibles de fausser la mesure [64].

L'oxydation de la matière, organique ou minérale est effectuée pendant deux heures dans un four à $150^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, et on détermine la quantité de Cr^{3+} formée par analyse spectrophotométrique à $\lambda=620$ nm. Le dichromate en excès n'ayant pas réagi est dosé par spectrophotométrie au moyen d'un DCO-mètre de marque "AQUALYTIC" dont la gamme de mesure s'étend de 0 à 1500 mg d' O_2/L . Ces analyses sont effectuées selon la norme française AFNOR et selon la norme standard américaine SMEWW.

Cette grandeur représente l'abattement de la DCO et par conséquent permet d'apprécier l'efficacité de la dépollution de l'eau. Elle s'obtient à partir de la relation suivante [65]:

$$\%DCO = \left[\frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} \right] * 100 \quad \text{Eq III.2}$$

IV.1.1. Introduction

La fuchsine basique est un colorant organique qui constitue une source de contamination de l'environnement aquatique. Il est très peu décomposé par la lumière solaire. Donc, il est important de trouver des méthodes plus efficaces pour traiter les eaux polluées par ce colorant.

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation.

Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes :

- i) Photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader,
- ii) Oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 ,
- iii) Oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation des radicaux libres hydroxyles.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la photodégradation de la fuchsine basique en milieu homogène par photolyse directe UV et H_2O_2/UV . L'influence de nombreux facteurs tels que, l'intensité de la lumière et l'effet de pH, la concentration de H_2O_2 dans le milieu et la concentration du polluant ont été examinées.

IV.1.2. Etude photochimique de la dégradation de la fuchsine basique en milieu homogène par photolyse directe

La technologie de rayonnement a été appliquée à des différentes variétés de problèmes d'intérêt environnemental, qui s'est avéré utile pour la décoloration et la dégradation des colorants [66], le traitement de boue d'épuration [67], l'oxydation des polluants organiques [68] l'élimination des pesticides [69], et la décomposition des composés pharmaceutiques [70].

L'effet du rayonnement sur la dégradation d'un produit chimique indiqué dépend de la propriété du produit chimique elle-même et la quantité d'énergie déposée dans le matériel exposé à un champ de rayonnement [71]. Par conséquent, l'effet de l'intensité lumineuse a été étudié en utilisant différentes lampes à savoir, 40, 25 et 12 W, le procédé consiste en l'irradiation du colorant d'abord par ces lampes. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.1 :

D'après la figure IV.1, nous constatons que l'irradiation UV des solutions de la fuchsine basique à 10 mg L^{-1} , dans les conditions opératoires de pH naturel et de température, conduit à une faible diminution de la concentration du substrat. Les résultats montrent aussi, que l'irradiation de la solution a conduit à une décoloration similaire et très lente du substrat, avec un taux de décoloration obtenus après 180 minutes d'irradiation pour 40,25 et 12 W sont respectivement de l'ordre de 30,2%, 25,50 % et 20,29%. Donc ces résultats sont très peu significatifs, et permettent de déduire que la fuchsine basique est difficilement photolysable.

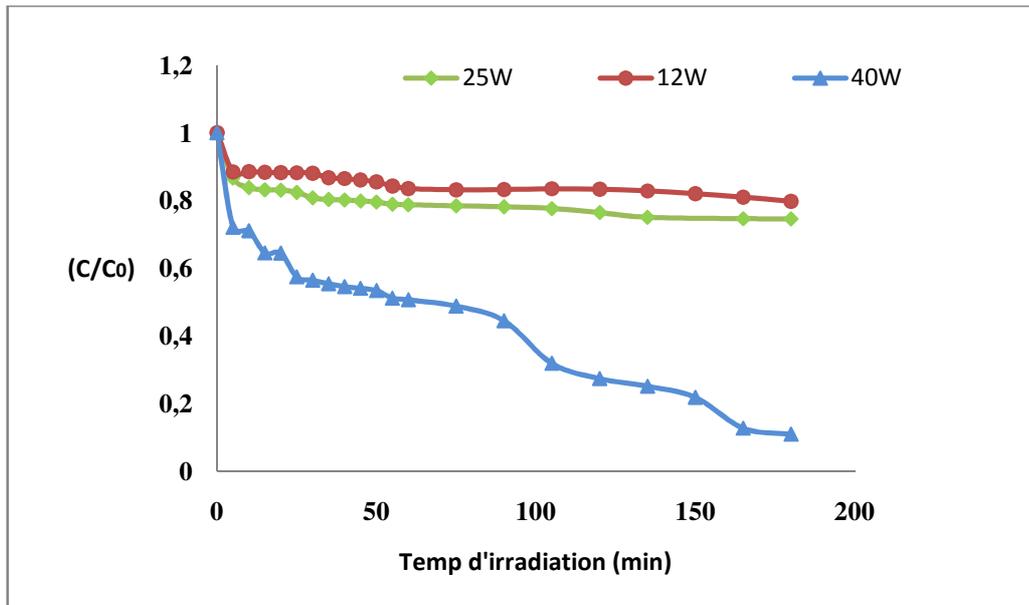


Figure IV.1: Influence de l'intensité lumineuse sur la photolyse directe de la fuchsine basique ($C_0=10$ mg/L, $pH=7.4$).

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par J.C. Milano et al [72]. Il rapporte que la dégradation du vert de malachite à 254 nm par photolyse directe, en milieu aqueux, n'était pas significative. Cependant, Claudia Gomes Dasilva et al [73] ont mené une étude sur la dégradation d'un colorant, le SG blé 155 par irradiation directe UV, ces auteurs, ont remarqué que la dégradation de ce produit est efficace mais seulement pour des faibles concentrations; Pour ce colorant, les auteurs ont mentionné qu'il n'est pas photolysable directement.

La photolyse directe de colorant organique s'est avérée donc difficile dans l'environnement naturel parce que le taux de dégradation dépend fortement de la réactivité du colorant et de sa photosensibilité. Ainsi les colorants commerciaux sont généralement conçus pour être résistant à la lumière [74].

Si nous supposons que les données expérimentales sont régies par une cinétique d'ordre apparent un, le bilan de matière d'un polluant dans un réacteur fermé est donné par la loi de vitesse suivante [75]:

$$v = -\frac{d[FB]}{dt} = K_{app} * [FB] \quad (IV.1)$$

Après intégration on obtient :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_{app} * t \quad (IV.2)$$

Avec :

C_t : La concentration de la fuchsine basique au temps t ,

C_0 : La concentration de la fuchsine basique à l'instant $t = 0$,

K_{app} : La constante de vitesse apparente, exprimé en min^{-1} ;

t : Le temps de traitement, exprimé en min.

Ainsi le tracer de $\ln C_0/C_t$ permet de déterminer les constantes de vitesse apparentes de la réaction de la photodégradation.

Les constantes de vitesse apparentes (k_{app}) de la réaction sont reportées dans le tableau IV.1

Tableau IV.1: Constantes cinétiques de dégradation du FB par le procédé UV seul.

<i>Lampe</i>	<i>$K_{app} (\text{min}^{-1})$</i>	<i>R^2</i>	<i>Taux de décoloration</i>
12 W	$1,5*10^{-3}$	0.90	20,29
25W	$2,5*10^{-3}$	0.94	25,50
40W	$3*10^{-3}$	0.95	30,2

Les résultats obtenus dans le tableau IV.1 précédent montrent que le rendement de dégradation de la fuchsine basique augmente de 20,29% à 30,2% respectivement avec l'augmentation de l'intensité de la lumière. La constante cinétique augmente avec l'intensité lumineuse.

IV.1.3. Photooxydation par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

IV.1.3.1. Etude thermique du mélange (H_2O_2 -FB)

Avant de commencer l'étude du processus de décoloration de la Fuchsine basique par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction d'oxydation, pouvant se produire entre le colorant et le peroxyde d'hydrogène, en l'absence de rayonnement UV. Pour cela, nous avons préparé différentes solutions

contenant une concentration fixe 10mg/L décolorant et des concentrations variables (2, 5, 6, et 10 mM) en H₂O₂.

L'évolution thermique du mélange colorant (10mg/L) et H₂O₂, a été suivie au cours du temps par un balayage spectroscopique, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm. Les résultats sont reportés sur la figure IV.2:

Les résultats montrent que le spectre de notre substrat n'a subi aucune variation ; principalement sur le plan structural, où nous n'avons observé aucune apparition de nouvelles bandes (donc pas de formation de nouveaux produits) pour les différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène testé.

Les résultats reportés en Figure IV.2 montrent, aussi qu'avec le temps nous avons remarqué une faible diminution de l'absorbance de la bande la plus intense ($\lambda = 547$ nm) pour des concentrations en peroxyde d'hydrogène de 2 et 5 mM. Cependant, pour des concentrations plus élevées en H₂O₂ (6 et 10 mM), nous avons marqué une diminution un peu plus sensible de l'absorbance. Ces résultats pourraient être expliqués par le fait qu'une probable oxydation partielle du colorant pour les fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène.

Sur la base de ces résultats, nous avons décidé d'orienter nos expériences sur la concentration en H₂O₂=10mM, afin de bien montrer l'efficacité intrinsèque du procédé H₂O₂/UV.

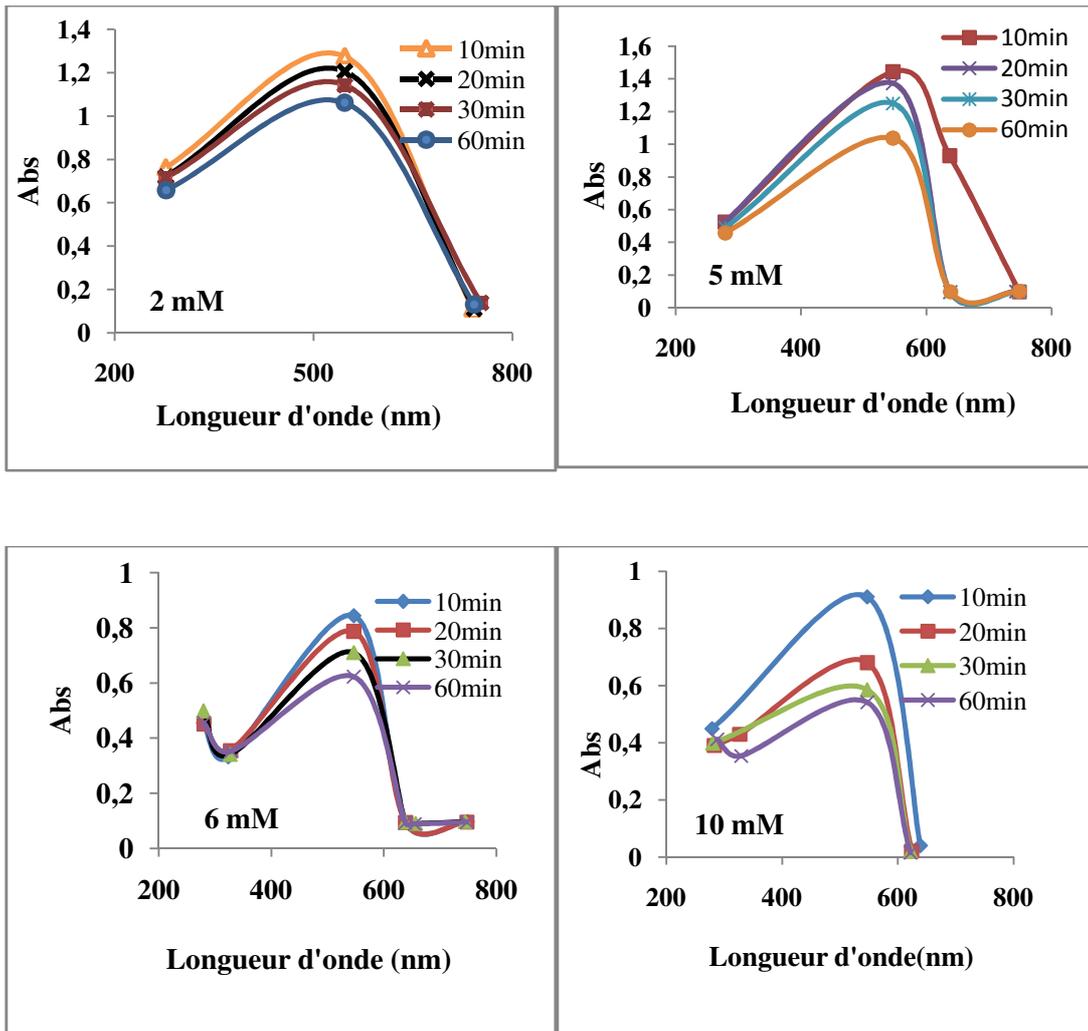


Figure IV. 2: Etude thermique du mélange H_2O_2 -FB pour différentes concentrations en fonction du temps.

IV.1.3.2. Couplage H_2O_2 /UV

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O — O de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène. La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité) [54], l'influence de certains paramètres sur la dégradation de la fuchsine basique par le procédé H_2O_2 /UV ont été étudiés.

IV.1.3.2.1. Influence de l'intensité lumineuse

L'étude de la variation de l'intensité lumineuse sur la décoloration de la fuchsine basique a été réalisée en faisant varier différentes lampes dans un domaine variant de 12 à 40 W pour une concentration constante en colorant de 10 mg L^{-1} . Pour cela, on a procédé à l'irradiation de ce colorant chaque fois par une lampe à savoir 12, 25 et 40 W. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.3 :

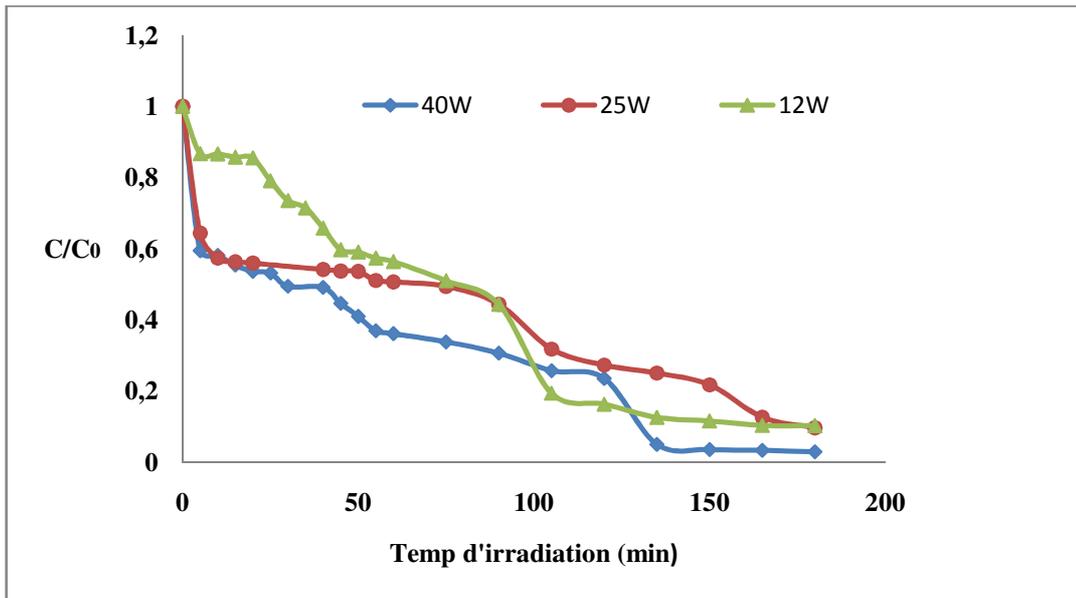


Figure IV.3: Influence de la lumière Processus de décoloration de la fuchsine basique par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

D'après les résultats obtenus, nous observons que lorsqu'on a irradié la solution, contenant la fuchsine basique est complètement éliminée pour les trois intensités lumineuses choisies.

En outre, plus l'intensité initiale du flux lumineux est importante, plus la vitesse de décoloration augmente, plus le temps nécessaire à sa disparition est court, en effet, le taux de disparition de la FB avec la lampe 40W atteint (97.10%) d'élimination après trois heures d'irradiation, soit supérieur qu'avec les deux autres lampes 25 et 12 W pour atteindre un taux d'élimination de l'ordre (90.35 et 89.70 %) respectivement. Ce résultat est probablement dû à une saturation dans l'absorption de la lumière par les molécules de la FB [11]. Donc, ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et par conséquent, une accélération du processus de photodégradation du colorant étudié [48].

Le processus de décoloration de la fuchsine basique par H_2O_2/UV , est décrit correctement par une cinétique apparente d'ordre 1 (Figure IV.4), dont les constantes apparentes sont consignées dans le tableau IV.2.

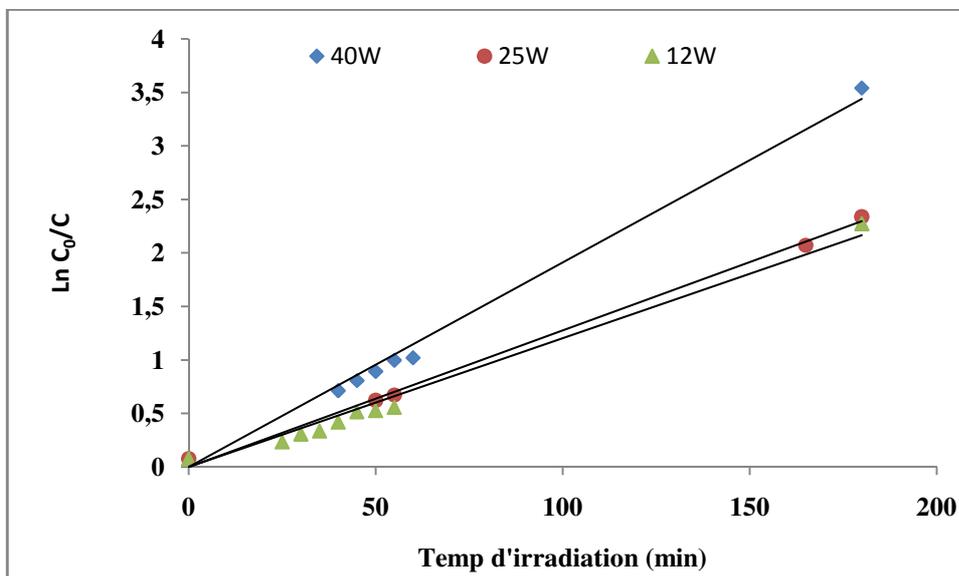


Figure IV.4: Etude cinétique du processus de décoloration de la FB par UV/ H_2O_2 .

Tableau IV.2 : Rendements et constantes cinétiques de dégradation du FB par le procédé H_2O_2/UV .

Lampe	K_{app} (min^{-1})	R% après 180 min	R^2
12W	$1,26 * 10^{-2}$	89.70	0.98
25W	$1,29 * 10^{-2}$	90.10	0.99
40W	$1,91 * 10^{-2}$	97.35	0.99

A partir de la figure IV.4 et le tableau IV.2 précédents, nous avons pu constater que l'efficacité du procédé UV/ H_2O_2 augmente avec l'augmentation de la l'intensité de la lumière. Les constantes cinétiques apparentes obtenues sur le tableau IV.2 confirment cette conclusion.

IV.2.1. Introduction

L'expérimentateur, quel que soit son domaine d'étude, est toujours confronté au problème difficile de l'organisation optimale de ses essais. Comment obtenir les bonnes informations dans les meilleurs délais et pour le moindre coût ? Telle est la question à laquelle nous allons nous efforcer d'apporter une réponse dans ce chapitre.

Les scientifiques n'ont abordé ce sujet que depuis peu d'années. Les premiers qui se sont penchés sur ce problème sont des agronomes et des statisticiens. Les techniques et les notions qu'ils ont développées sont si générales qu'elles peuvent être utilisées dans tous les domaines. En particulier, la chimie analytique leur offre un vaste champ d'applications [75].

Le but de cette nouvelle science est l'optimisation du choix des essais et de celui de leur enchaînement au cours de l'expérimentation. Nous verrons que ce but peut être atteint à condition que l'expérimentateur se conforme à une méthode rigoureuse et qu'il accepte d'abandonner certaines habitudes. Lorsqu'il aura apprécié la puissance et le bien-fondé de cette nouvelle technique, il en deviendra un adepte fervent et un chaud défenseur.

Nous avons constaté que la méthode des plans d'expériences est au moins trois à quatre fois plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais, c'est-à-dire qu'elle permet d'arriver aux mêmes résultats avec trois à quatre fois moins d'essais. Ajoutons que cette méthode apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de conduire son expérimentation avec sûreté et précision [76].

Les plans d'expériences ont d'abord été utilisés en agronomie. Puis, peu à peu, ils ont été utilisés dans d'autres domaines techniques. Les chimistes les ont adaptés à leurs problèmes. Depuis la fin des années 1980, les responsables de la qualité ont découvert ces techniques et ils en font maintenant grand usage. L'universalité de ces méthodes devrait les faire employer dans de nombreux domaines [77]

IV.2.2. Définition d'un plan d'expérience

Le plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser [78]. L'élaboration d'un plan d'expérience commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, à la fois minimale mais aussi homogène, les coefficients du modèle polynomiale en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude quel soit technique ou bien économique [79].

Il existe différents types des plans d'expériences, qui peuvent être regroupés en deux grandes familles [80]:

Tableau IV.3: Différents types des plans d'expériences.

Plans de criblage	Plans de modélisation
Plans à un facteur à la fois	Plans factoriels complets
Plans factoriels fractionnaires	Plans non conventionnels
Plans sursaturés	Plans composites centré
Plans factoriels complets	Plans de Doehlert
/	Plans de Box-Behnken
/	Plans de Roquemore
/	Plans D-optimaux
/	Plans de mélange
/	Plan de plaquette et Burmane

IV.2.3. Terminologie

- **La réponse:** Une réponse consiste à une quantification des performances du système étudié [81].
- **Les facteurs:** les paramètres que l'on fait varier au cours des essais et sensés influencer sur la variation de la réponse (les variables que l'on désire étudier) [82].
- **Domaine d'un facteur:** Un facteur varie généralement entre deux bornes à savoir : la borne inférieure et la borne supérieure. dans les plans d'expériences, un facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure notée le plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure notée le plus souvent par +1), L'ensemble des

valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, est appelé domaine d'un facteur ou bien domaine de variation [83].

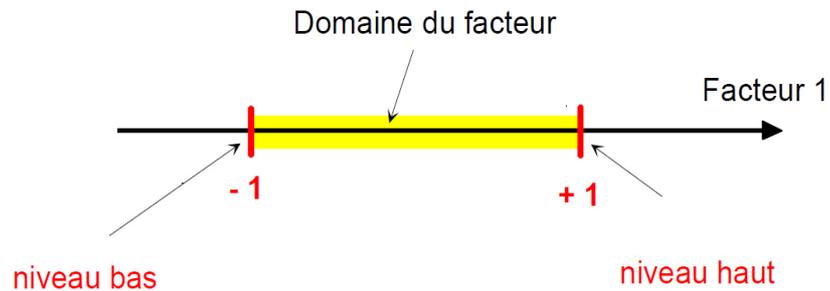


Figure IV.5 : Le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par $+1$.

- **Domaine d'étude :** Un seul facteur est représenté par un axe orienté, et s'il y a deux facteurs, le second est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Ce dernier est disposé orthogonalement au premier, la réunion des domaines de variations de chaque facteur définit le domaine d'étude [58].

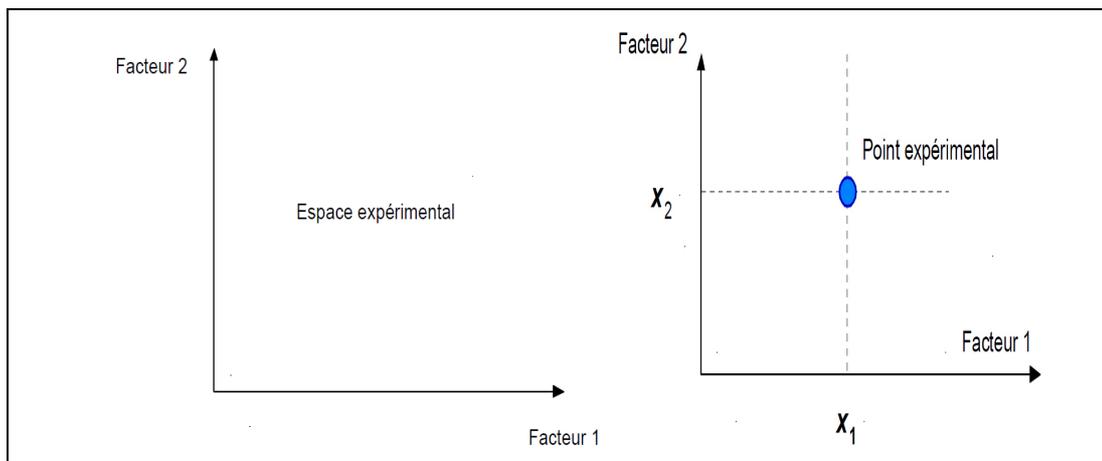


Figure IV.6: Représentation de plans d'expérience à deux facteurs.

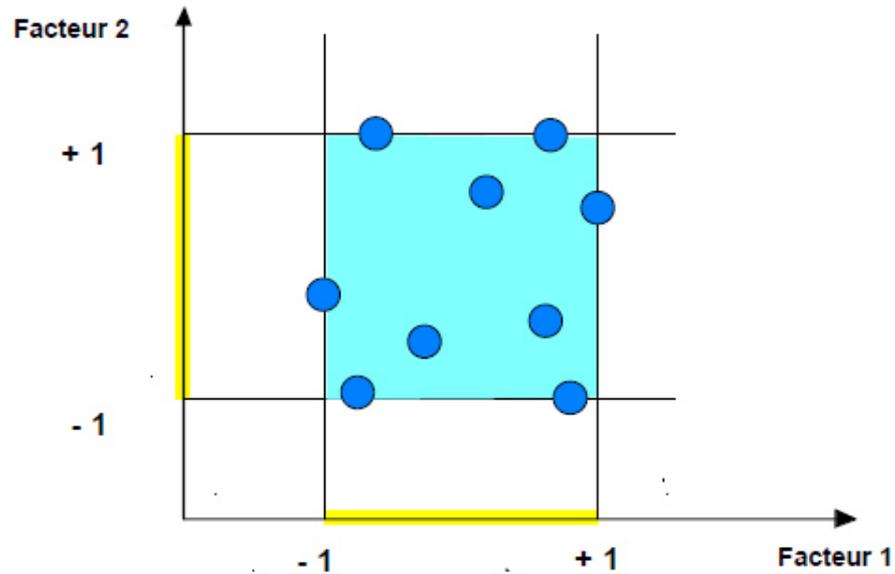


Figure IV.7: Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

- **Interaction :** L'effet pour lequel l'influence apparente d'un facteur sur une variable de réponse dépend d'un ou de plusieurs facteurs. L'interaction indique une incohérence de l'effet principal d'un facteur sur la réponse selon le niveau d'un autre facteur [84].
- **Matrice d'expérience :** Une matrice d'expérience définit les essais à réaliser. Le terme essai est l'équivalent de point d'expérience lorsque l'on emploie la représentation en tableau des plans d'expérience. Plusieurs autres appellations existent pour désigner un essai : traitement, combinaison, expérience...etc [85].

Tableau IV.4 : Matrice expérience.

<i>N° Essai</i>	<i>Facteur 1</i>	<i>Facteur 2</i>
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

IV.2.4. Plans de surfaces et de réponse (RSM)

Les plans de surface de réponse, ou plans de seconde degré, est une méthode d'optimisation qui a pour principal but l'évaluation des relations pouvant exister entre les différentes réponses, ainsi que les facteurs appelés (X_1 X_2 X_3 ... etc) [86].

Plusieurs plans factoriels sont employés par cette technique pour l'analyse des résultats à savoir le plan Box-Behnken.

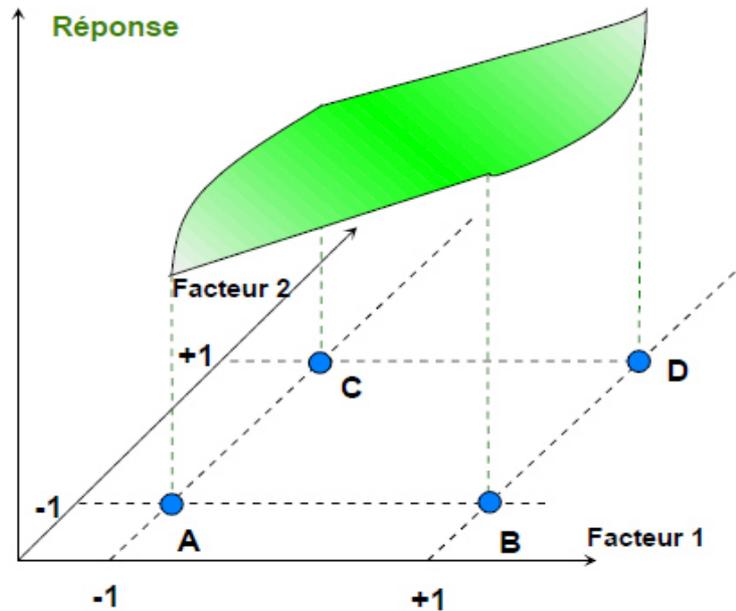


Figure IV.8: Représentation des plans de surface.

IV.2.5. Plans de Box-Behnken

Un plan de Box-Behnken est un plan dont les variables ne prennent que 3 niveaux ($-a$, 0 , $+a$) si l'on considère pour le domaine expérimental l'hypercube $[-1, 1]^d$.

Ces plans d'expériences sont composés d'une matrice factorielle à 2 niveaux (2^d points) et de blocs incomplets équilibrés en suivant un arrangement particulier. Ces matrices sont ensuite complétées d'un point au centre du domaine. Ces plans sont une alternative aux plans composites parce qu'ils requièrent seulement 3 niveaux pour chaque facteur (Box-Behnken, 1960) et permettent aussi de modéliser une surface de réponse de degré 2 [87].

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube. Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice du tableau IV.5 indique ces douze essais accompagnés trois point central. Les plans de Box-Behnken répondent à un critère d'optimisation particulier : l'erreur de

prévision des réponses est la même pour tous les points d'une sphère (ou une hypersphère) centrée à l'origine du domaine expérimental. C'est le critère d'isovariance par rotation. Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs [88].

Tableau IV.5: Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.

N° d'essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

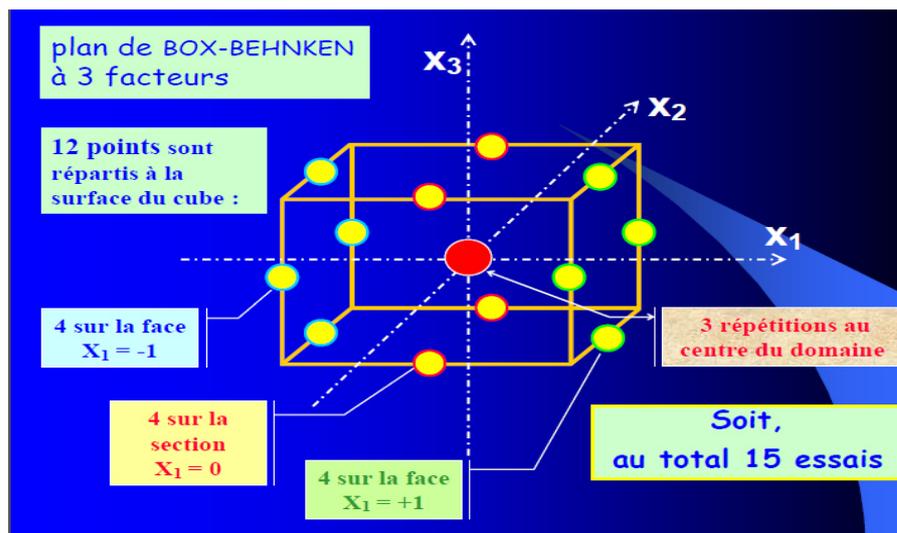


Figure IV.9 : Illustration du plan Box-Behnken pour trois facteurs.

IV.2.6. Modèle mathématique postulé

Une loi d'évolution générale est donnée lors de l'absence de toute information concernant la fonction qui met en relation la réponse aux facteurs, elle est du type [89]:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \text{ Eq (IV. 3)}$$

Etant trop générale, il en est d'usage de prendre un développement limité de Taylor-Marc Laurin. Le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus au moins élevé si les dérivés sont considérés comme des constantes, elle s'écrit :

$$Y = a + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots + e \text{ Eq (IV. 4)}$$

Avec :

Y : C'est la réponse ou grandeur d'intérêt,

x_i : Représente un niveau du facteur i ,

x_j : Représente un niveau de facteur j ,

a_0, a_j, a_{ij}, a_{ii} : sont les coefficients du polynôme,

e : L'erreur.

IV.2.7. Étude statistique

Les résultats obtenus sont exprimés par une moyenne plus ou moins un écart-type. L'analyse de ces résultats est réalisée par le logiciel MODDE 6.0, basé sur l'analyse de la variance (ANOVA) [2]. D'une autre part, les résultats expérimentaux obtenus par le plan d'expérience Box-Behnken sont également analysés par le logiciel Matlab.

Avant de commencer l'optimisation, plusieurs expériences ont été réalisées afin de déterminer les meilleures conditions de décoloration de la fuchsine basique, et pour cela, nous avons fixé l'intensité de la lumière 25W dans le but de minimiser la consommation d'énergie et un pH de milieu 7,4.

IV.2.8. Choix des paramètres d'optimisation

Les paramètres choisis pour l'optimisation sont donnés comme suit :

1. La concentration du colorant varie selon le mode utilisation, une diminution de la concentration du polluant provoque une augmentation du rendement du procédé photolyse H_2O_2/UV . Nous avons donc choisi la concentration de polluant comme premier facteur noté (X_1).
2. La concentration du peroxyde d'hydrogène joue un rôle crucial pour la production des radicaux hydroxyles. Une augmentation de la quantité de H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation, pour cela on a choisi la concentration de H_2O_2 comme 2^{ème} facteur noté (X_2).
3. Le dernier facteur a été choisi le temps d'irradiation, le rendement de la dégradation augmente avec le temps, on a noté ce facteur (X_3).

Tableau IV.6 : Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation.

	<i>Facteurs</i>	<i>Niveau -1</i>	<i>Niveau 0</i>	<i>Niveau +1</i>
X_1	Concentration du polluant (mg/L)	10	30	50
X_2	Concentration de H_2O_2 mM	10	15	20
X_3	Le temps d'irradiation (min)	60	120	180

Les réponses analysées dans notre expérimentation sont représentées dans le tableau (IV.8).

Tableau IV.7: La présentation des réponses.

<i>Réponse</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Unité</i>
<i>Demande chimique en oxygène</i>	DCO	%
<i>Turbidité</i>	Tr	%

IV.2.9. Analyse des résultats

Les résultats expérimentaux (réponses) et les valeurs prédites obtenus pour les deux réponses choisies lors de la réalisation des 15 essais du Box-Behnken, sont représentés dans le tableau IV.8

Tableau IV.8 : Les valeurs des deux réponses réelles et prédites obtenus par l'application du plan Box-Behnken

Réponse N° expérience	Turbidité		DCO	
	Observé	Prédite	Observé	Prédite
1	79,75	81,75	71,48	74,10
2	42,07	33,45	88	83,81
3	69,26	77,87	69,5	73,68
4	29,26	27,25	82	79,37
5	87,04	84,48	83,27	82,14
6	46,78	54,84	81,67	87,34
7	81,92	73,85	82,84	77,16
8	2,02	4,57	86,24	87,36
9	49,91	50,46	92,31	90,81
10	45,16	39,10	79,69	76,63
11	7,63	13,69	73,52	76,57
12	15,55	14,99	84,41	85,90
13	52,95	52,95	80,1	80,1
14	52,95	52,95	80,1	80,1
15	52,95	52,95	80,1	80,1

D'après les résultats obtenus par le BBD, nous remarquons que les résultats de la DCO et la turbidité varient à chaque expérience ce qui indique l'influence des paramètres optimisés. Les résultats de l'analyse effectuée montrent que les valeurs prédites par le BBD ainsi que les valeurs réelles sont proches.

Nous avons choisi la réponse DCO pour établir le modèle mathématique postulé. Le modèle postulé est le suivant :

$$Y (\%) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + e \quad Eq(IV.5)$$

Avec :

Y : Réponse mesurée (La demande chimique en oxygène) ;

x_1, x_2, x_3 : Niveau du facteur;

x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3 : Niveau des interactions entre les facteurs;

b_0 : Moyenne des réponses mesurées;

b_1, b_2, b_3 : Effets principaux des facteurs;

b_{13}, b_{12}, b_{23} : Effet de l'interaction entre les facteurs.

b_{11}, b_{22} , et b_{33} sont des coefficients quadratiques.

Les effets des trois paramètres choisis dans cette étude: la concentration du colorant (mg/L), la concentration de H_2O_2 (mM) et le temps (min) et leurs interactions ont été évalués en utilisant un logiciel de traitement de donnée (Tableau IV.9).

Tableau IV.9 : Résultats des réponses.

N°exp	$X_1 = [FB]$	$X_2 = [H_2O_2]$	$X_3 = \text{temps}$	Observé %	Prédite %	Ecart type %
1	-1	-1	0	71,48	74,10	-2,62
2	+1	-1	0	88	83,81	4,18
3	-1	+1	0	69,5	73,68	-4,18
4	+1	+1	0	82	79,37	2,62
5	-1	0	-1	83,27	82,14	1,12
6	+1	0	-1	81,67	87,34	-5,67
7	-1	0	+1	82,84	77,16	5,67
8	+1	0	+1	86,24	87,36	-1,12
9	0	-1	-1	92,31	90,81	1,49
10	0	+1	-1	79,69	76,63	3,05
11	0	-1	+1	73,52	76,57	-3,05
12	0	+1	+1	84,41	85,90	-1,49
13	0	0	0	80,1	80,1	$-3,05 \cdot 10^{-5}$
14	0	0	0	80,1	80,1	$-3,05 \cdot 10^{-5}$
15	0	0	0	80,1	80,1	$-3,05 \cdot 10^{-5}$

Le Tableau IV.9 représente les valeurs expérimentales de la réponse Y et les valeurs de Y calculées par le modèle et leur différence qui est appelée résidu. Ces résidus permettent de vérifier la qualité du modèle. L'écart calculé entre les réponses expérimentales de la dégradation du FB (les résidus) ne dépasse pas 5 % pour la majorité des expériences, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale due à la manipulation. Cependant, on remarque que certains points présentent des erreurs relatives supérieures, par rapport aux autres valeurs, ceci est dû à l'expérimentation, à la précision et aussi à la qualité du modèle qui est le résultat de plusieurs tentatives de calculs.

La Figure IV.10 présente les valeurs expérimentales de la DCO (Y_{DCO}) en fonction des valeurs calculées par le modèle (Y prédite).

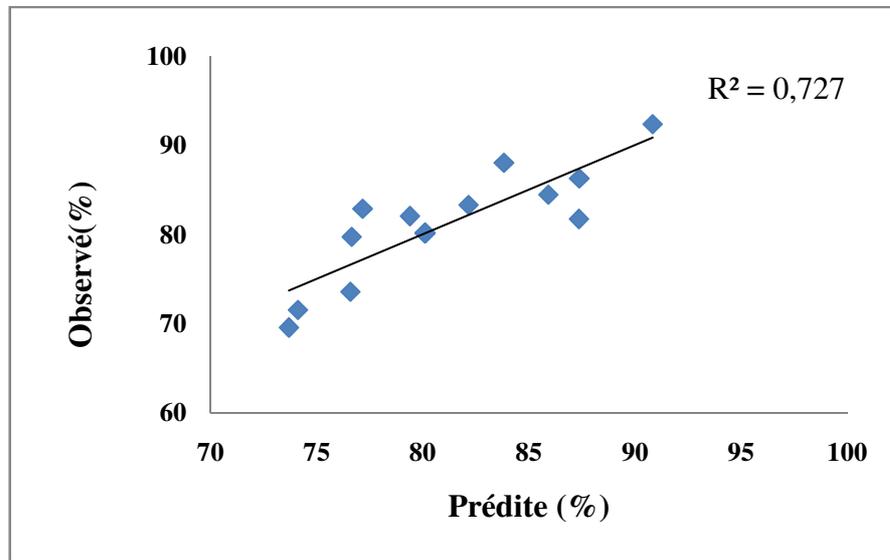


Figure IV.10 : Evaluation de la qualité du modèle.

L'adéquation du modèle optimisé utilise généralement le coefficient de détermination R^2 qui fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. Il varie entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié. Selon la figure (IV.10), la valeur de R^2 vaut 0.727, ce qui signifie que le modèle polynomial du second degré n'explique pas bien les résultats expérimentaux.

De plus, la figure IV.11 qui représente les valeurs des résidus (Y résiduelle) en fonction des réponses prédites (Y prédit), montre que ces résidus sont équitablement répartis dans l'espace et que leurs valeurs n'ont pas dépassé les 5 % à l'exception de quelques points. Les modèles peuvent donc être considérés comme acceptables.

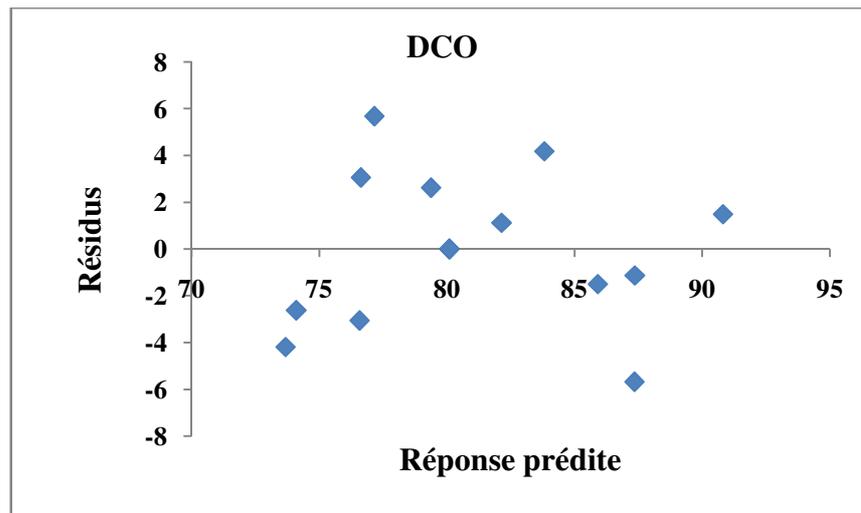


Figure IV.11 : Représentation graphique des résidus.

IV.2.10. Estimation des coefficients de régression

Les estimations des coefficients de régression des effets principaux et des interactions sont présentées dans le Tableau IV.10. Lorsqu'un coefficient porte un signe (+) cela signifie que l'augmentation du facteur engendre une augmentation de la réponse. Par contre, un signe (-) signifie que l'augmentation du facteur engendre une diminution de la réponse.

Tableau (IV.10) : Estimation des coefficients de régression en utilisant les valeurs codées.

		<i>Coeff</i>	<i>SE</i>	<i>P-value</i>
Constant	b_0	80,1	3,04	$1,48 \cdot 10^{-6}$
Con	b_1	3,85	1,86	0,09
H₂O₂	b_2	-1,21	1,86	0,54
t	b_3	-1,24	1,86	0,53
Con*Con	b_{11}	-0,66	2,74	0,81
H₂O₂*H₂O₂	b_{22}	-1,68	2,74	0,56
t*t	b_{33}	4,07	2,74	0,19
Con*H₂O₂	b_{12}	-1,0	2,63	0,71
Con*t	b_{13}	1,25	2,63	0,65
H₂O₂*t	b_{23}	5,87	2,63	0,07

Un paramètre ou une interaction entre deux paramètres est considéré statistiquement significatif lorsque le critère (*P- value*) soit proche de 0, cela signifie que la variable explicative apporte une quantité d'information significative au modèle.

Les valeurs des coefficients représentées sur le Tableau IV.10 montrent que tous les effets principaux sont significatifs. Alors que les effets des interactions (X_1X_1 : [FB]-[FB]) (X_1X_2 : [FB]-[H₂O₂]) et (X_1X_3 : [FB]- [H₂O₂]) sont non significatifs. Cela signifie que les effets des 3 paramètres étudiés sont indépendants, et que l'effet de chaque paramètre ne dépend pas du niveau d'un autre paramètre.

D'après le modèle appliqué, nous avons obtenu l'équation mathématique suivant :

$$Y (\%)_{DCO}=80,1 +3.85x_1 - 1.21x_2 -1.24x_3 -1.005x_1x_2+1.25x_1x_3+5.87x_2x_3-0.66 x_1^2 -1.68x_2^2+4.07 x_3^2 +e. \quad Eq(IV.6)$$

L'équation suivante a été retenue, notant que seules les valeurs statistiquement significatives sont apparues:

$$Y(\%)_{DCO}=80,1 +3.85x_1 - 1.21x_2 -1.24x_3 +5.87x_2x_3 -1.68x_2^2+4.07 x_3^2 +e. \quad Eq(IV.7)$$

Les meilleures conditions correspondent à la plus grande valeur du rendement de la DCO, les meilleurs résultats observés sont regroupés dans le Tableau (IV.11).

Tableau IV.11: Les valeurs correspondant aux meilleurs résultats.

N° d'expérience	[FB] mg/L	[H ₂ O ₂] mM/L	Temps (min)	DCO(%)
2	50	10	120	88
8	50	15	180	86.24
9	30	10	60	92.31

IV.2.11. Effets principaux des facteurs

La Figure IV.12 représente l'effet principal de chaque paramètre quand les deux autres variables sont maintenues à un niveau constant. Ce niveau constant est le niveau central de chacun des variables. On constate qu'Y (DCO)% diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant (X₁) et augmente avec l'augmentation de temps (X₃). Dans le cas de la concentration du peroxyde d'hydrogène (X₂), la réponse prend une valeur max pour une concentration presque fixe pour [H₂O₂].

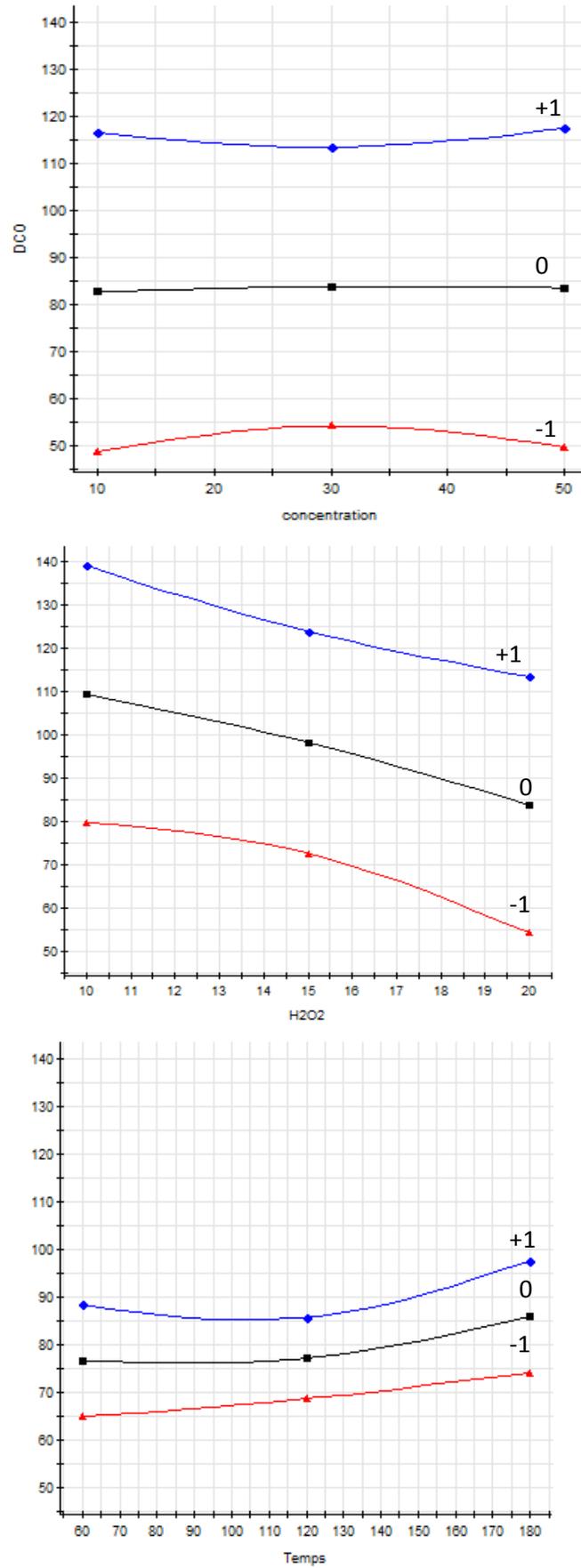


Figure IV.12 : Graphique des effets principaux des facteurs.

IV.2.12. Surfaces de réponses obtenues des différentes interactions

L'objectif de la modélisation est d'obtenir un bon rendement d'élimination de la DCO. On recherche la région du domaine d'étude où cette condition est respectée. En mettant les valeurs prédites sous la forme de courbes d'iso-réponse ou surface de réponse, nous pouvons analyser plus aisément l'effet de chaque facteur sur notre réponse. Les conditions optimales qui ont abouti à des conditions de photo-activité maximale pour une dégradation efficace du FB sont présentées dans les surfaces de réponses à 3 dimensions.

Les surfaces de réponses représentent les valeurs de la réponse Y_{DCO} (%) de la dégradation de FB en fonction d'une combinaison de deux facteurs avec une valeur du troisième facteur, notamment la concentration du peroxyde d'hydrogène contre le temps d'irradiation (Figure IV.13), la concentration du FB contre le temps d'irradiation (Figure IV.14) et la concentration du FB contre la concentration du peroxyde d'hydrogène (Figure IV.15).

➤ Pour la concentration de polluant

$X_1=-1$: On trace les surfaces de réponse pour la concentration de peroxyde d'hydrogène et le temps d'irradiation pour un niveau -1 qui correspond à une concentration de polluant [FB]=10 mg/L.

Le modèle devient :

$$Y (\%)_{DCO}=76.25 - 1.21x_2 - 1.24x_3 + 5.87x_2x_3 - 1.68x_2^2 + 4.07 x_3^2$$

$X_1=0$: On trace les surfaces de réponse pour la concentration de peroxyde d'hydrogène et le temps d'irradiation au centre du domaine pour concentration en polluant [FB]= 30 mg/L.

Le modèle devient :

$$Y (\%)_{DCO}=80.1 - 1.21x_2 - 1.24x_3 + 5.87x_2x_3 - 1.68x_2^2 + 4.07 x_3^2$$

$X_1=+1$: On trace les surfaces de réponse pour la concentration de peroxyde d'hydrogène et le temps d'irradiation dans le niveau haut du premier facteur correspond à la concentration en polluant [FB]=50 mg/L.

Le modèle devient :

$$Y (\%)_{DCO}=83.95 - 1.21x_2 - 1.24x_3 + 5.87x_2x_3 - 1.68x_2^2 + 4.07 x_3^2$$

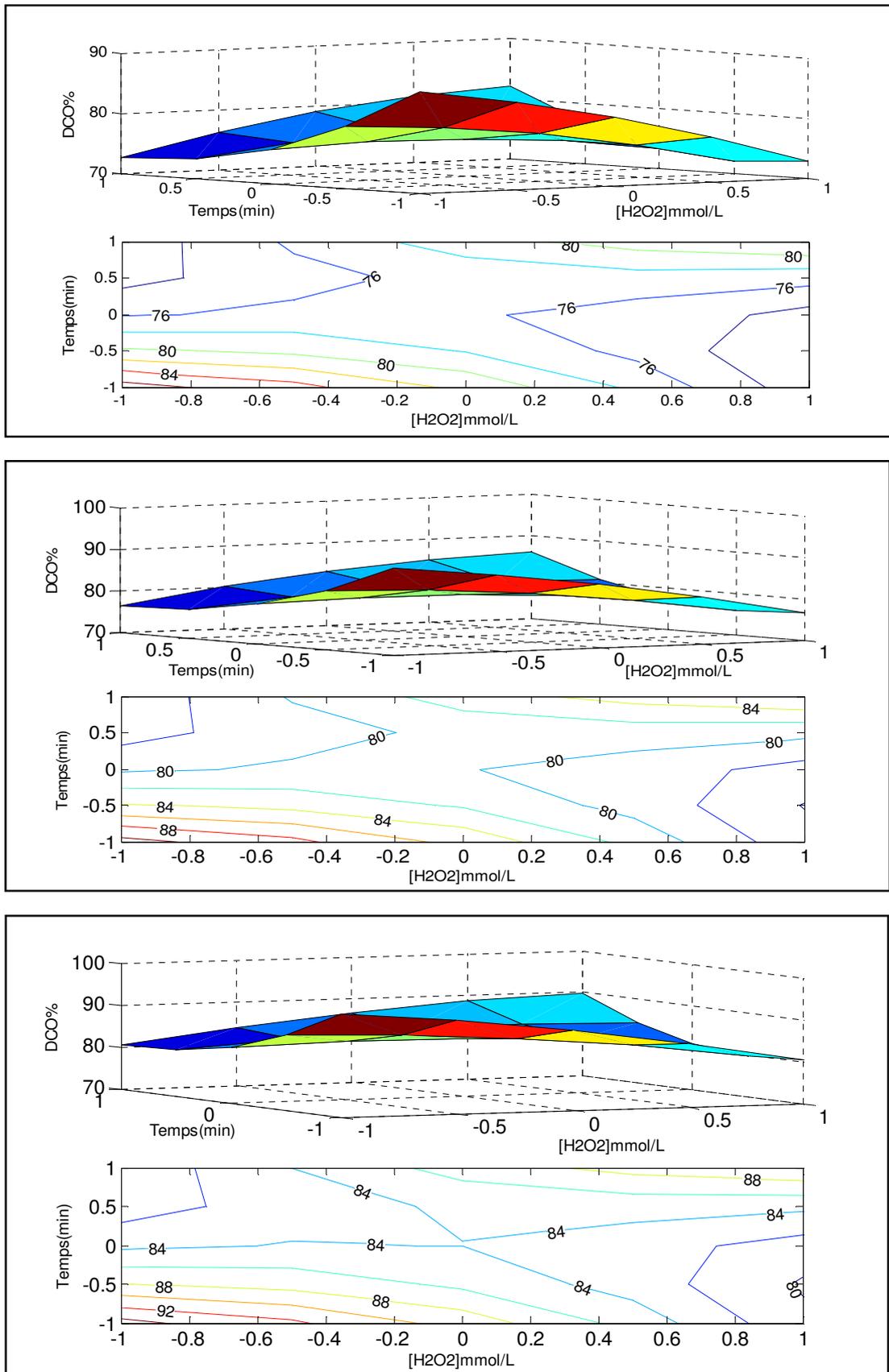


Figure IV.13: Les surfaces de réponse pour la concentration de polluant qui sont classé respectivement aux niveaux (-1, 0, +1).

D'après la figure IV.13, la surface de réponse illustrant la réduction de DCO (Y_{DCO}) en fonction du temps d'irradiation et la concentration en peroxyde d'hydrogène indique que, la réduction optimale de la DCO est obtenue lorsque les deux facteurs X_2 et X_3 sont proche de niveau +1 quel que soit la concentration en polluant.

Nous obtiendrons des taux de décoloration de l'ordre de 84.7, 89 et 91.40 % pour des concentrations en polluant égale à 10, 30 et 50 mg/L respectivement. Ceci peut être expliqué par le fait qu'on augmente le temps de contact et la concentration de peroxyde d'hydrogène, on favorise la formation des quantités importantes en radicaux hydroxyles qui sont bénéfiques à la décoloration et la dégradation de la fuchsine basique.

➤ **Pour la concentration de peroxyde d'hydrogène**

$X_2 = -1$: On trace les surfaces de réponse pour la concentration de polluant et le temps d'irradiation pour une concentration de peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2] = 10\text{mM}$.

Le modèle devient :

$$Y (\%)_{DCO} = 79.45 + 3.85x_1 - 1.24x_3 - 5.87x_3 + 4.07 x_3^2$$

$X_2 = 0$: On trace les surfaces de réponse pour la concentration de polluant et le temps d'irradiation pour une concentration de peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2] = 15\text{mM}$.

Le modèle devient :

$$Y (\%)_{DCO} = 80,1 + 3.85x_1 - 1.24x_3 + 4.07 x_3^2$$

$X_2 = +1$: On trace les surfaces de réponse pour la concentration de polluant et le temps d'irradiation pour une concentration de peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2] = 20\text{ mM}$.

Le modèle devient :

$$Y (\%)_{DCO} = 79.63 + 3.85x_1 - 1.24x_3 + 5.87x_3 + 4.07 x_3^2$$

D'après La surface de réponse illustrant la réduction de DCO (Y_{DCO}) en fonction du temps d'irradiation et la concentration de polluant Figure IV.14, indique que, lorsque la concentration en H_2O_2 et proche de niveau -1, la réduction est maximale est atteint un taux d'élimination de 91.40% ceci pour les faibles concentrations en polluant en augmentant le temps d'irradiation. Ces résultats peuvent s'expliqué par le fait, plus la concentration en polluant est faible la formation des radicaux hydroxyles favorise la dégradation et la décoloration de la matière organique.

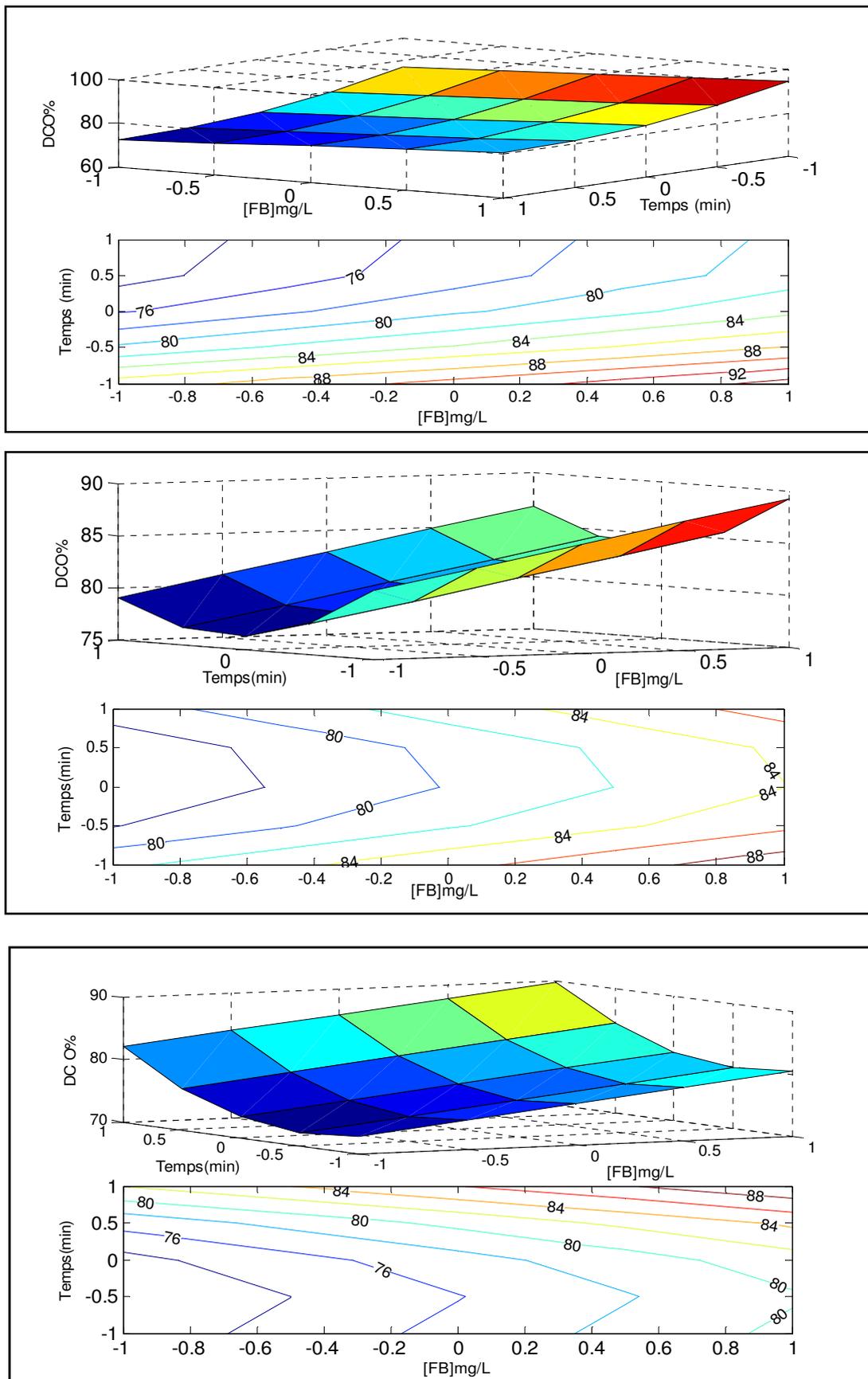


Figure IV.14 : Les surfaces de réponse pour la concentration de peroxyde d'hydrogène qui sont classé respectivement aux niveaux (-1, 0, +1).

Pour les niveaux 0 et +1 la réduction de la matière organique diminue en augmentant la concentration en polluant, le taux d'élimination est de l'ordre 86,6 et 89% respectivement.

➤ **Pour le temps d'irradiation**

X₃ = -1 : On trace les surfaces de réponse pour la concentration de polluant et la concentration de peroxyde d'hydrogène pour temps d'irradiation = 60min. Le modèle devient :

$$Y(\%)_{\text{DCO}}=85,41 +3.85x_1 - 1.21x_2 - 5.87x_2 -1.68x_2^2.$$

X₃ = 0 : On trace les surfaces de réponse pour la concentration de polluant et la concentration de peroxyde d'hydrogène pour temps d'irradiation = 120min. Le modèle devient :

$$Y(\%)_{\text{DCO}}=80,1 +3.85x_1 - 1.21x_2 -1.68x_2^2.$$

X₃ = +1 : On trace les surfaces de réponse pour la concentration de polluant et la concentration de peroxyde d'hydrogène pour temps d'irradiation = 180min. Le modèle devient :

$$Y(\%)_{\text{DCO}}=82,93 +3.85x_1 - 1.21x_2 -1.24 +5.87x_2 -1.68x_2^2+4.07$$

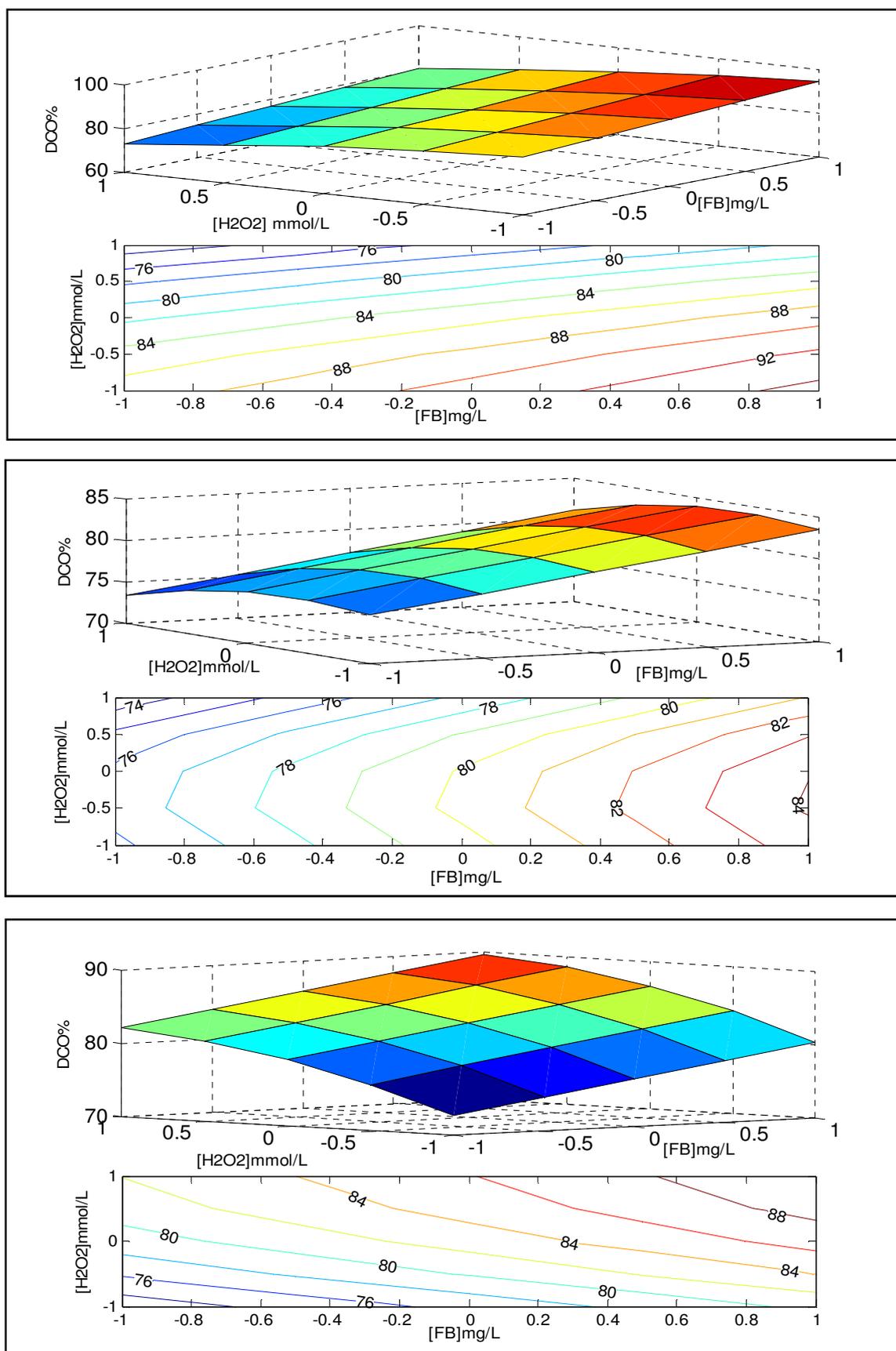


Figure IV.15: Les surfaces de réponse pour le temps d'irradiation qui sont classé respectivement aux niveaux (-1, 0, +1).

La surface de réponse illustrant la réduction de DCO (Y_{DCO}) en fonction de la concentration de polluant et la concentration du peroxyde d'hydrogène Figure IV.15, indique que, pour le niveau 0 et +1 la réduction maximale est obtenue lorsque on augmente la concentration en peroxyde d'hydrogène en diminuant la concentration du polluant. Nous atteignons des taux d'éliminations 81,8 et 89% respectivement. Pour le niveau -1, nous constatons que la réduction atteint 91.4% pour une faible concentration en polluant et concentration élevée en peroxyde d'hydrogène.

IV.2.13. Validation du modèle

La validation est une opération destinée à démontrer, documents à l'appui, qu'une procédure, un procédé ou une activité conduit effectivement aux résultats escomptés. Elle comprend la qualification des systèmes et des équipements.

La validation du modèle consiste à s'assurer que, sur certains points qui n'ont pas été utilisés dans la construction du modèle, les réponses calculées sont à peu près les mêmes que les réponses mesurées. Nous avons réalisé quatre nouvelles expériences supplémentaires en des points situés à l'intérieur du domaine d'étude. Les points expérimentaux choisis et les réponses mesurées sont présentés dans tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Points expérimentaux pour validation du modèle.

N° exp	X ₁	X ₂	X ₃	Y(%) DCO
16	+0.5	+0.5	+0.5	63.92
17	-0.5	-0.5	-0.5	66.75
18	-0.5	-0.5	+0.5	70.98
19	+0.5	+0.5	+0.5	86.60

En utilisant le modèle de prédiction nous pouvons estimer le pourcentage de la DCO pour les nouveaux points expérimentaux. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13 : Les réponses prédites et mesuré pour validation du modèle.

N° exp	Réponses mesurées (%)	Réponses prédites (%)
16	63.92	82.86
17	66.75	81.47
18	70.98	77.29
19	86.60	81.17

La comparaison entre les réponses prédites et mesurées montre que, on peut considérer que les prévisions sont bonnes et que le modèle peut être validé.

IV.3. Comparaison entre les procédés d'oxydations avancées testés

Nous avons souhaité conclure l'étude paramétrique de la dégradation de la fuchsine basique par le procédé UV/H₂O₂ par une comparaison avec deux autres POAs en milieu homogène et dans les conditions optimales trouvées pour le procédé UV/H₂O₂ pour cela, nous avons suivi la dégradation et la décoloration de la fuchsine basique par le procédé Fenton et Photo-Fenton afin de déterminer le meilleur procédé qui conduit à la dégradation et bonne décoloration.

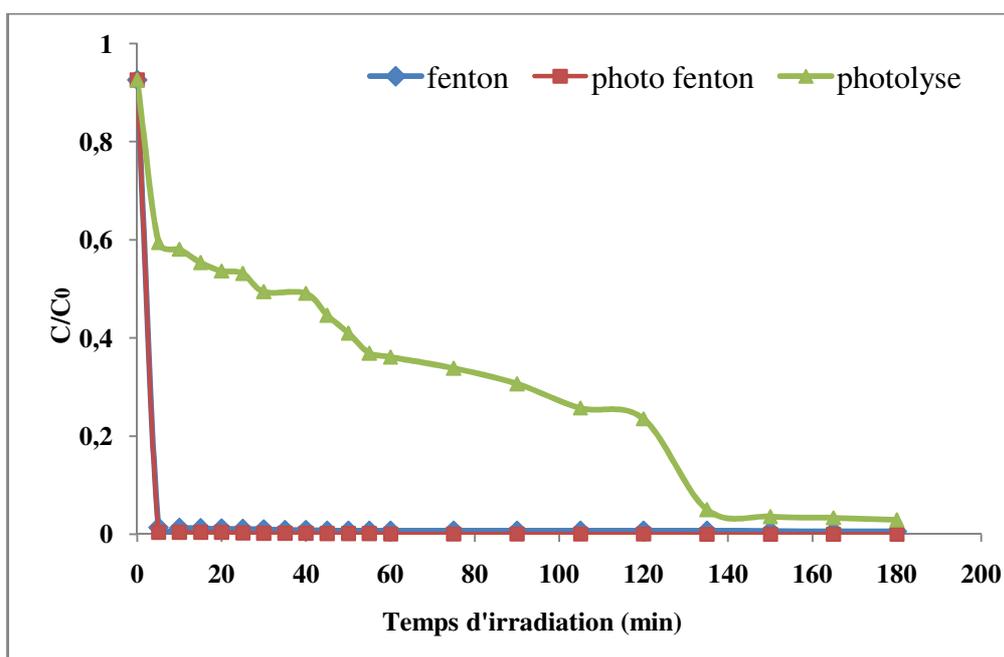


Figure IV.16 : Comparaison entre les procédés: Fenton, Photo-Fenton et Photolyse UV/H₂O₂. pH = 7.4 ; [FB] = 10 mg/L ; [Fe²⁺] = 5mM ; P = 40 W.

Il ressort de cette figure, que la dégradation de la fuchsine basique est totale avec les deux procédés appliqués comparativement au procédé UV/H₂O₂. Le taux de décoloration obtenu après 120 min de traitement est de 100, 99.28 et 95.02 pour le procédé Photo-Fenton, Fenton et Photolyse de H₂O₂ respectivement.

En revanche le procédé Photo-Fenton et la réaction de fenton s'est avérée plus rapide au début du traitement. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la production des radicaux hydroxyles sont maximal au début du traitement. Toutefois, la comparaison des autres procédés montre que le procédé UV/H₂O₂ est légèrement rapide au début du traitement que les procédés Fenton et Photo-Fenton.

En effet, si on compare les procédés fenton et photo-fenton, on constate que la mise en place de la réaction de Fenton, améliore l'efficacité du traitement par production des radicaux hydroxyles dans le milieu homogène, comparé au procédé UV/H₂O₂ où les radicaux hydroxyles sont formés lentement.

Le tableau suivant regroupe le taux d'élimination de la fuchsine basique après 120 min du traitement.

Tableau IV.14 : Le taux de décoloration des différent POAs à $t=120$ min.

Le procédé	Taux de décoloration(%)
Photo-Fenton	100
Fenton	99.28
UV/H ₂ O ₂	95.02

IV.3. 1. Estimation d'énergie consommée

Un grand effort scientifique a été mené par plusieurs groupes de recherche, pour étudier une grande variété de techniques de traitement. En revanche, un manque d'information est remarquable sur l'évaluation du coût et le choix approprié pour le traitement des eaux usées issus des industries.

Un nombre de facteur important tels que l'économie, la qualité des effluents, coût etc..., jouent un rôle essentiel dans la sélection de la technologie de traitement des déchets. En générale la consommation d'énergie électrique dans les POA dépend de d'un nombre des facteurs expérimentaux (Type de polluant à traiter, la configuration du réacteur et le type de source de lumière utilisée, etc..) et, par conséquent, la détermination de la consommation d'énergie électrique nécessaire devient importante [90].

Nous avons essayé d'évaluer la consommation d'énergie pour les conditions optimales exprimés en kWh/m³. Cette grandeur est définie comme le nombre en kWh électrique nécessaire pour réduire la concentration du polluant. Les consommations liées aux systèmes secondaires comme les consommations des réactifs chimiques (H₂O₂, Fe²⁺) n'ont pas été prises en compte

Le calcul de l'énergie consommé durant le traitement est déterminé à partir de la relation suivant [91] :

$$E_{\text{appliquée}} = \frac{P * \Delta t * 1000}{V}$$

Avec :

P : La puissance électrique en KW,

Δt : La durée du traitement en h,

V : Le volume du réacteur en L.

Le tableau suivant résume les quantités d'énergies consommées pour 1 m³ de solution de colorant :

Tableau IV.15 : Quantité d'énergie appliquée.

Procédé	Consommation d'énergie (kWh/m ³)
UV/H ₂ O ₂	120
Photo-Fenton	13.33

D'après les calculs effectués, le procédé UV/H₂O₂ consomme 120 KWh/m³ après 3h de traitement pour la dégradation du colorant presque complète, alors que le procédé photo fenton consomme 13, 33 après 20 min de traitement pour la dégradation de même colorant. On conclure donc, que le procédé photo fenton consomme moins d'énergie par rapport à la photolyse de H₂O₂

En revanche, ces résultats montrent que la photolyse de H₂O₂ malgré qu'elle permette une dégradation de la matière organique presque totale, consomme la quantité d'énergie la plus élevées. Ainsi, il serait économique d'arrêté le traitement par photolyse de H₂O₂ à un certain temps et de terminer la dégradation par procédé conventionnel.

Conclusion générale

Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude de la dégradation photochimique d'un colorant synthétique (la fuchsine basique) qui peut être présents dans les effluents industriels.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que d'une part, la fuchsine basique peut être dégradé par le procédé UV/H₂O₂ pour de larges gammes de concentrations, et d'autre part que les performances de procédé pouvaient être optimisée par variation des paramètres expérimentaux ; les principaux étant l'intensité du flux lumineux, le pH de la solution.

1. La fuchsine basique est un composé organique photodégradable en présence des rayonnements UV. Cependant, leur décoloration par photolyse directe est modérée. Elle peut être accélérée par une augmentation du flux photonique, et en travaillant à une faible concentration en colorant.
2. La réaction photochimique de la fuchsine basique en milieu homogène a été nettement améliorée en présence du peroxyde d'hydrogène (procédé UV/H₂O₂) avec des taux de décoloration très satisfaisantes en comparaison avec le système UV seul.
3. L'application de la méthodologie des plans d'expérience sur la dégradation photochimique de la fuchsine basique par le procédé UV/H₂O₂ en utilisant un plan Box-Behnken a permis de décrire et de modéliser d'une manière satisfaisante l'influence de trois paramètres expérimentaux (la concentration du colorant), la concentration du peroxyde d'hydrogène et le temps d'irradiation.
4. L'adéquation du modèle de prévision de second ordre fondée sur la régression multiple a été testée par un logiciel de traitement de donnée. Cette analyse a montré que le modèle polynomial du second degré est hautement significatif et en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.
5. Parmi les trois paramètres étudiés, la concentration du peroxyde d'hydrogène est le facteur le plus influant. La réponse Y_{DCO} (%) augmente avec l'augmentation de temps d'irradiation.
6. L'étude comparative entre le procédé Photo-Fenton et photolyse de H₂O₂ montre que Photo-Fenton donne des meilleurs résultats par rapport à UV/H₂O₂ avec une consommation d'énergie la plus faible pour 1 m³ de solution.

- [1] **SAMIHA HAMMAMI** ; Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ; Thèse de doctorat ; Université Paris-Est et Tunis El Manar ; 2008.
- [2] **Nassima LAID** ; Etude comparative de la photodégradation d'un colorant cationique et d'un colorant anionique en phase homogène et hétérogène: modélisation des cinétiques à l'aide des plans d'expériences ; Thèse de doctorat ; Université Frères Mentouri, Constantine ; 2017.
- [3] **Zouaghi R, Zertal A, David B, and Guittonneau S** ; photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation, *Journal of Water Science*, (2007).
- [4] **Salghi.R** ; « Différentes filières de traitements des eaux » Cours. Ecole nationale des sciences appliquées d'AGADIR, Université Ibn Zouhir, Royaume du MAROC, 2006.
- [5] **Paulsrud B ; Haraldsen S** ; Experiences with the Norwegian approval system for waste water treatment plants, *Wat. Sc. Techn.*, vol.28, n° 10, pp.25-32, 1993.
- [6] **Zollinger H** ; colour chemistry-synthese, Properties of organic dyes and Pigments ; VCH Publishers ; New York ; (1987).
- [7] **Cooper P** ; Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists ; Aden Press ; Oxford ; Royaume-Uni, (1995).
- [8] <https://www.asiainspection.fr/testing/textile-fabric-quality-control>.
- [9] **Ben haoued zahrat el oula** ; Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchets organiques, Mémoire Master Académique, université kasdi marbah OUARGLA ,2017.
- [10] **Fghire R ; Elbouhali H. Esshaimi M** ; Caractérisation d'un Colorant Naturel, Mémoire de la licence professionnelle, Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc 2006.
- [11] **Aliouche S** ; Etude De L'élimination D'un Colorant Par Différentes Méthodes Photochimiques En Milieu Aqueux ; Mémoire Magister En Chimie, Université Mentouri – Constantine, 2007.
- [12] **N. Barka** ; L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [13] **Zhenwang L ; Zhenlu ; C Jianyan L** ; 15th World Conference On Non Destructive Testing, 15- 21 October (2000).

- [14] **GUIVARCH E** ; Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée (2004).
- [15] **CAPON M ; COURILLEU V ; VALETTE C** ; Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, culture et technique (1999).
- [16] **Olivier Allo ; Pascale Blanc ; Marie-Ange Dalmasso**, Pharmacie galénique BP livre 2005.
- [17] **A.ARZOUR ; K.BELBACHA** ; Le risque toxicologique des colorants alimentaires ; thèse de master Université des Frères Mentouri Constantine ; 2015.
- [18] **Rapport Fête de la science** - Vous avez dit « colorants alimentaires » ? 2016.
- [19] **M. Capon ; V. Courilleu ; C. Valette** ; Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [20] **Recueil des nomes français de textiles**. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition **AFNOR** (1985).
- [21] **N. Lamri** ; Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ; thèse de magister ; Université des Frères Mentouri Constantine ; 2010.
- [22] **Encyclopédie Universalis** ; les colorants, 2003.
- [23] **Guivarch E** ; Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [24] **N. J. Krou** ; Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [25] **W.LEMLIKCHI** ; Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitations ; thèse de doctorat ; 2012.
- [26] **S.E. Manahan** ; Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.
- [27] **N.J. Willmott ; J.T. Guthrie ; G. Nelson** ; The Removal of Colour From Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells (1998).
- [28] **P.V. Messina ; P.C. Schulz ; J. Colloid** ; Study of the physicochemical characteristics of mesoporous carbons obtained by using SBA-16 mesoporous silica as template (2006).

- [29] **Little L.W** ; Chillingworth M.A ; in Reports on selected dyes and their effect, Editor : American Dye Manufacturers Institute, New York, 1974.
- [30] **R. Ganesh** ; Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university,) p.193(1992).
- [31] **G. Bereket ; A.Z. Aroguz ; M.Z. Ozel ; J. Colloid ; Interf. Sci.** 187 338-343, (1997).
- [32] **Santé Canada**, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [33] **Barclay, C. Buckley**, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [34] **Zakaria Redouane Salah** ; Elimination D'un Polluant Organique Par Photodegradation Par Des Photo-Inducteurs En Phase Homogène Et Hétérogène, Mémoire Magister, Université Des Frères Mentouri Constantine, 2010.
- [35] **S.Helali** ; 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) ; l'université de Lyon ; thèse de doctorat ; 2006)
- [36] **R.H. Reed**, Solar inactivation of faecal bacteria in water the critical role of oxygen, Letters in Applied Microbiology 24 276-280,(1997).
- [37] **H. Fujikawa, H. Ushioda, Y. Kudo**, Kinetics of Escherchia coli Destruction by Microwave Irradiation, Applied and environmental microbiology 58 920-924 (1992).
- [38] **C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis**, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, Water Research 28, 887-893 (1994).
- [39] **O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun**, Photochemical processes for water treatment, Chemical Reviews 93 671-698 (1993).
- [40] **I.boukhoulef, hamida E.bekda**; Traitement des margines des huileries d'olive par les procédé d'oxydation avancé basés sur le system Fenton ; Thèses de doctorat 2014.
- [41] **Sadou Dalhatou** ; Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries. Université de Grenoble, 2014.

- [42] **Hassen Trabelsi** ; Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse ; Thèse De Doctorat ; Université de Monastir ; 2014
- [43] **Belhadj Hamza** ; Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse
- [44] **Kahoul Saliha ; Belhachani Nadia** ; Utilisation d'un procédé d'oxydation avancée dans le traitement des eaux industrielles ; Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de Master ; 2016
- [45] **J.P. Duguet, C. Anselme, J. Mallevalle**, Water Nagoya, ASPAC IWSA, (1989).
- [46] **Henglein A**, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, Ultrasonics, 25 6–16 (1987).
- [47] **F. Giesel**, European Journal of Inorganic Chemistry 36 342 (1903).
- [48] **Nour Bouanimba** ; Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂
- [49] **C. Karunakaran, P. Anilkumar, J. Molecular Catal. A: Chem.**Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion Journal of Molecular Catalysis A:Chemical (2007).
- [50] **Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, J.** Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions (2003).
- [51] **F. Sunada, A. Heller**, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) ; N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, J. Catal. 177 (1998)
- [52] **NICOLE I, DE LAAT J, DORE M, DUGUET J.P and BONNEL C.** Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. Wat Res 24 (1990).
- [53] **Crissot F**, Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, 152 (1996).
- [54] **Guittonneau S, De Laat J, Dore M, Duguet J.P and Bonnel**, Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène, Environmental Technology Letters, 9 1115–1128 (1988).

- [55] **Pera-Titus M, Molina V.G, Banos M.A, Gimenez J, Esplugas S**, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2004)
- [56] **Karpel Vel leiner N, Dore M**, Mécanisme d'action des radicaux OH° sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse : Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, *Water Research*, (1997)
- [57] **Zidani Leila** ; étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés POAs ; Université de batna.
- [58] **François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais** ; Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires ; livre ; 2009.
- [59] **Goyal S.K** ; "Use of rosaniline hydrochloride dye for atmospheric SO_2 determination and method sensitivity analysis". *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 666–670, doi:10.1039/b106209n. Retrieved on 2007.
- [60] **Baker JR** ; Principles of Biological Microtechnique. London: Methuen (1958).
- [61] <http://stainsfile.info/StainsFile/theory/accnt.htm>
- [62] **S. LECLERC, ENCPB / RN Chimie**; Rapport Utilisation d'un tableur dans l'exploitation des courbes de dosage spectrophotométrique.
- [63] **A. BACHOUCHE** ; Traitement des eaux usées de la station de déshuilage de "Haoud Berkaoui" ; Thèse de master ; université kasdi marbah OUARGLA ; 2013.
- [64] **Rapport analyses physico-chimiques des eaux** ; laboratoire départemental d'analyses ; Lozère France.
- [65] **R.D.Merouani** ; traitement de colorants azoïques anthraquinoniques par procédé oxydation avancée ; Thèse doctorat l'université Abdelhamid ben badis ; Mostaganem, 2011.
- [66] **A. S. Mahmoud, M. S. Brooks and A. E. Ghaly**: Decolorization of remazol brilliant blue dye effluent by advanced photo oxidation process ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system). *American Journal of Applied Sciences* 4 1054-1062 (2007).
- [67] **L.A. Perez-Estrada, A. Aguera, M.D. Hernando, S. Malato, A.R. Fernandez-Alba**: Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation: Kinetic and toxicity of the transformation products. *Chemosphere* 70 2068–2075 (2008).

- [68] **Y. A. Shaban, M. A. El Sayed, A.A. El Maradny, R. Kh. Al Farawati, M. I. Al Zobidi** ; Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. *Chemosphere* 91307–313 (2013).
- [69] **M.I. Badawya, Montaser Y. Ghalyb, Tarek A. Gad-Allah**: Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination* 194 X 166–175 (2006).
- [70] **B. De Witte, H. Van Langenhove, K. Demeestere, J. Dewulf**: Advanced Oxidation of Pharmaceuticals: Chemical Analysis and Biological assessment of degradation Products. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41 215–242 (2011).
- [71] **Walid K. Lafi, Z. Al-Qodah**: Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater. B* 137 489–497(2006).
- [72] **J.C Milano et al** ; Photooxydation du Vert de Malachite en Milieu Aqueux en Presence de Peroxyde D'Hydrogene, *journal environmental technology* (1995).
- [73] **Gomes Dasilva C. and Faria J.L** ; *J. Photochem. Photobiol A : Chemistry*, 155, 133-145 (2003).
- [74] **Y. KERZABI** ; Dégradation du Triéthylènetétramine par Photolyse et Photocatalyse en Solution Aqueuse ; Thèse de master ; Université de Tlemcen ; 2015..
- [75] **Anis BEN MESSAOUD**: Etude expérimentale et modélisation d'un procédé de Désinfection par rayonnement UV. Thèse. 211p. Tunisie ; (2009).
- [76] **goupy** ; introduction aux plans d'expériences .collection technique et ingénierie (DUNOD) ; 3^{ème} édition 2010.
- [77] **Manohar, M., Joseph, J., Selvaraj, T., & Sivakumar, D.** Application of Box Behnken design to optimize the parameters for turning Inconel 718 using coated carbide tools. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, (2013);
- [78] **Fadil, M., M., Farah. A., Ihssane, B., Haloui, T., Rachiq, S.** Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of *Rosmarinus officinalis* L. by response surface methodology. *J. Mater. Environ. Sci*, 6 (8), 2346-2357(2015).
- [79] **Rabier, F.** Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de Doctorat en Génie Mécanique. Ecole doctorale matériaux – structure – mécanique, (2007).
- [80] **Goupy.J.** Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Edition :

DUNOD. Paris : 13-15(1999).

[81] **Benoist D., Tourbier Y., Germain-Tourbier S.** Plans d'expériences:

Construction et analyse. Edition : Technique et Documentation-Lavoisier,Paris, (1994).

[82] **Goupy.J.** Les Plans d'expériences. Edition : Revue MODULAD, (2006).

[83] **Goupy.J. Annexe B** ; Les Plans d'expériences. Edition : Revue MODULAD (2006).

[84] **Karam, S.** Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de Doctorat d'électronique des hautes fréquences et optoélectroniques, faculté de des Sciences et Techniques, (2004).

[85] **Priya, V. and V. Sashi.**» Pectinase enzyme producing Microorganismes." International Journal of Scientific and Research Publications, (2014).

[86] **Jacques Goupy** ; Introduction aux plans d'expériences avec applications ; 5ème édition ; 2005.

[87] **Jacques POIRIER** ; Analyse de la variance et de la régression. Plans d'expérience ; technique ingénieur.

[88] **HALHAL Yoba et HADROUG Salma** ; Optimisation par le plan d'expérience Box-Behnken de la production d'une Pectinase à partir des écorces d'agrumes ; Thèse de master ; université de Bejaia ; 2017.

[89] **Y.Fan ; Z.Ai ; L.Zhang** ; design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment ; journal of hazardous Materiel ;(2010).

[90] **Didier Perret**, L'énergie électrique nécessaire pour hydrolyser l'eau, Section de chimie et biochimie Université de Genève, 2011.

[91] **Energies Renouvelables et Environnement**, les procédées oxydation avancée, Bureau d'Etudes Industrielles.

Méthode de calcul des coefficients par logiciel Matlab.

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M^t M = \begin{pmatrix} 15 & 2 & 0 & -2 & 1 & 1 & 1 & 7 & 7 & 7 \\ 2 & 8 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 8 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 5 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 5 & 0 & -1 & 0 \\ 7 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 7 & 4 & 3 \\ 7 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 4 & 9 & 4 \\ 7 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 3 & 4 & 7 \end{pmatrix}$$

$$(M^t M) = \begin{pmatrix} 0.2424 & -0.0341 & 0 & 0.0341 & -0.0455 & -0.0227 & -0.0455 & -0.1212 & -0.0985 & -0.1212 \\ -0.0341 & 0.1747 & 0 & -0.0497 & -0.0170 & 0.1165 & -0.0170 & -0.0455 & 0.0881 & -0.0455 \\ 0 & 0 & 0.1250 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0341 & -0.0497 & 0 & 0.1747 & 0.0170 & -0.1165 & 0.0170 & 0.0455 & -0.0881 & 0.0455 \\ -0.0455 & -0.0170 & 0 & 0.0170 & 0.2273 & -0.0114 & -0.0227 & 0.0227 & 0.0341 & 0.0227 \\ -0.0227 & 0.1165 & 0 & -0.1165 & -0.0114 & 0.4943 & -0.0114 & -0.1136 & 0.1420 & -0.1136 \\ -0.0455 & -0.0170 & 0 & 0.0170 & -0.0227 & -0.0114 & 0.2273 & 0.0227 & 0.0341 & 0.0227 \\ -0.1212 & -0.0455 & 0 & 0.0455 & 0.0227 & -0.1136 & 0.0227 & 0.3106 & -0.0758 & 0.0606 \\ -0.0985 & 0.0881 & 0 & -0.0881 & 0.0341 & 0.1420 & 0.0341 & -0.0758 & 0.2822 & -0.0758 \\ -0.1212 & -0.0455 & 0 & 0.0455 & 0.0227 & -0.1136 & 0.0227 & 0.0606 & -0.0758 & 0.3106 \end{pmatrix}$$

$$Y_{DCO}(\%) = \begin{pmatrix} 71.4800 \\ 88.0000 \\ 69.5000 \\ 82.0000 \\ 83.2700 \\ 81.6700 \\ 82.8400 \\ 86.2400 \\ 92.3100 \\ 79.6900 \\ 73.5200 \\ 84.4100 \\ 80.1000 \\ 80.1000 \\ 80.1000 \end{pmatrix}$$

$$b = (M^t M)^{-1} M^t Y = \begin{pmatrix} 77.6969 \\ 5.7907 \\ -1.2138 \\ -3.1795 \\ -2.2065 \\ 5.7430 \\ 4.6760 \\ -2.0116 \\ 2.6604 \\ 2.7259 \end{pmatrix}$$

Méthode de de traçage des surfaces des réponses

```
clear all
close all
[x1,x2] = meshgrid(-1:0.2:1,-1:0.2:1);
x3=1;
Z=80.1+3.85*x1-1.21*x2-1.24*x3+5.87*x2.*x3-1.68*x2.*x2+4.07*x3.*x3;
hold on
xlabel(' [H2O2] ')
ylabel(' [FB] ')
zlabel('DCO(%) ')
grid on
subplot(2,1,1)
surf(x1,x2,Z)
subplot(2,1,2)
[C,h] = contour(x1,x2,Z);
set(h, 'ShowText', 'on', 'TextStep', get(h, 'LevelStep')*2)
```

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M^t M = \begin{pmatrix} 15 & 2 & 0 & -2 & 1 & 1 & 1 & 7 & 7 & 7 \\ 2 & 8 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 8 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 5 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 5 & 0 & -1 & 0 \\ 7 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 7 & 4 & 3 \\ 7 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 4 & 9 & 4 \\ 7 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 3 & 4 & 7 \end{pmatrix}$$

$$(M^t M)^{-1} = \begin{pmatrix} 0.2424 & -0.0341 & 0 & 0.0341 & -0.0455 & -0.0227 & -0.0455 & -0.1212 & -0.0985 & -0.1212 \\ -0.0341 & 0.1747 & 0 & -0.0497 & -0.0170 & 0.1165 & -0.0170 & -0.0455 & 0.0881 & -0.0455 \\ 0 & 0 & 0.1250 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0341 & -0.0497 & 0 & 0.1747 & 0.0170 & -0.1165 & 0.0170 & 0.0455 & -0.0881 & 0.0455 \\ -0.0455 & -0.0170 & 0 & 0.0170 & 0.2273 & -0.0114 & -0.0227 & 0.0227 & 0.0341 & 0.0227 \\ -0.0227 & 0.1165 & 0 & -0.1165 & -0.0114 & 0.4943 & -0.0114 & -0.1136 & 0.1420 & -0.1136 \\ -0.0455 & -0.0170 & 0 & 0.0170 & -0.0227 & -0.0114 & 0.2273 & 0.0227 & 0.0341 & 0.0227 \\ -0.1212 & -0.0455 & 0 & 0.0455 & 0.0227 & -0.1136 & 0.0227 & 0.3106 & -0.0758 & 0.0606 \\ -0.0985 & 0.0881 & 0 & -0.0881 & 0.0341 & 0.1420 & 0.0341 & -0.0758 & 0.2822 & -0.0758 \\ -0.1212 & -0.0455 & 0 & 0.0455 & 0.0227 & -0.1136 & 0.0227 & 0.0606 & -0.0758 & 0.3106 \end{pmatrix}$$

$$Y_{\text{DCO}}(\%) = \begin{Bmatrix} 71.4800 \\ 88.0000 \\ 69.5000 \\ 82.0000 \\ 83.2700 \\ 81.6700 \\ 82.8400 \\ 86.2400 \\ 92.3100 \\ 79.6900 \\ 73.5200 \\ 84.4100 \\ 80.1000 \\ 80.1000 \\ 80.1000 \end{Bmatrix}$$

$$\mathbf{b} = (\mathbf{M}^t \mathbf{M})^{-1} \mathbf{M}^t \mathbf{Y} = \begin{Bmatrix} 77.6969 \\ 5.7907 \\ -1.2138 \\ -3.1795 \\ -2.2065 \\ 5.7430 \\ 4.6760 \\ -2.0116 \\ 2.6604 \\ 2.7259 \end{Bmatrix}$$

Sommaire

Abréviations et symboles	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale	1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les colorants

I.1.Introduction	4
I.2.Généralité sur les colorants	5
I.3.Comment est constitué un colorant organique ?.....	5
I.4.Différents types de colorants	6
I.4.1.Les colorants médicamenteux.....	7
I.4.2.Colorant textile	7
I.4.3.Les colorants alimentaires	8
I.5.Les différentes catégories de colorants utilisés en teinture	8
I.5.1.Colorants solubles dans l'eau	9
a- Colorants acides (anioniques)	9
b- Colorants directs ou substantifs	9
c- Colorants à mordants.....	10
d- Colorants cationiques	11
I.5.2.Colorants insolubles dans l'eau : les pigments	11
a- Coloration directe par des colorants pigmentaires	11
b- Transformation du pigment en colorant dit « de cuve » soluble dans l'eau	11
c- Colorants au soufre	12

d - Colorants réactifs	12
e - Colorants dispersés	13
f - Colorants au naphthol (colorants azoïques développés sur la fibre)	13
I.6.Toxicité des colorants	13
I.6.1.Dangers évidents	13
I.6.2.Dangers à long terme	14
I.7.Elimination des colorants	15
I.7.1.Procédés classiques	15

CHAPITRE II : LES PROCÉDES D'OXYDATIONS AVANCÉES

II.1.Introduction	17
II.2. Description et caractéristiques du radical hydroxyle OH [•]	17
II.3.Les procédés d'oxydation avancée (POAs)	19
II.3.1.Les procédés non photochimiques.....	19
II.3.1.1.Les procédés électrochimiques	19
II.3.1.2.Procédés d'oxydation sonochimique	20
II.3.1.3.Peroxonation (H ₂ O ₂ /O ₃).....	20
II.3.2.Les procédés photochimiques.....	20
II.3.2.1.Procédé Fenton	21
II.3.2.2.Le procédé photo-Fenton (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV)	21
II.3.2.3.Photo-peroxonation (O ₃ /UV/H ₂ O ₂)	21
II.3.2.4.Photolyse de l'ozone (UV/O ₃)	22
II.3.2.5.Photodissociation directe (UV).....	22
II.3.2.6.Photocatalyse hétérogène (TiO ₂)	23
II.3.2.7. Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O) et des substances chimiques	23
II.3.2.8.Photolyse du peroxyde H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ /UV)	23
II.4. Influence de certains paramètres sur la dégradation des composés organiques par le couplage UV/H ₂ O ₂	24

II.5. Avantage et inconvénients de photolyse UV/H ₂ O ₂	25
II.6. Quelques avantages et inconvénients des techniques d'oxydation avancées.....	26

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Introduction.....	27
III.2. Colorant étudié.....	27
III .2.1. Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique	28
III .3. Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	28
III.4. Dispositif d'irradiation photochimique.....	29
III.5. Techniques d'analyses	30
III.5.1. Spectrophotométrie UV-visible	30
III.5.2. Turbidité.....	31
III.5.3. Le potentiel hydrogène (pH).....	32
III.5.4. Mesure de la DCO.....	33

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Partie 1: dégradation de FB par le système UV et UV/H₂O₂

IV.1.1. Introduction	34
IV.1.2. Etude photochimique de la dégradation de la fuchsine basique en milieu homogène par photolyse directe	35
IV.1.3. Photooxydation par le procédé H ₂ O ₂ /UV.....	38
IV.1.3.1. Etude thermique du mélange (H ₂ O ₂ -FB)	38
IV.1.3.2. Couplage H ₂ O ₂ /UV	39
IV.1.3.2.1. Influence de l'intensité lumineuse.....	40

Partie 2 : Modélisation de la dégradation du FB par le procédé UV/H₂O₂.

IV.2.1. Introduction	42
IV.2.2. Définition d'un plan d'expérience.....	43
IV.2.3. Terminologie	43
IV.2.4. Plans de surfaces et de réponse (RSM)	46
IV.2.5. Plans de Box-Behnken.....	46

IV.2.6. Modèle mathématique postulé.....	48
IV.2.7. Étude statistique.....	48
IV.2.8. Choix des paramètres d'optimisation	49
IV.2.9. Analyse des résultats	50
IV.2.10. Estimation des coefficients de régression.....	53
IV.2.11. Effets principaux des facteurs.....	55
IV.2.12. Surfaces de réponses obtenues des différentes interactions	57
Pour la concentration de polluant.....	57
Pour la concentration de peroxyde d'hydrogène.....	59
Pour le temps d'irradiation.....	61
IV.2.13. Validation du modèle.....	63
IV.3. Comparaison entre les procédés d'oxydations avancées testés	65
IV.3. 1. Estimation d'énergie consommée	66
Conclusion générale.....	67
Références bibliographiques	
Annexe	
Résumés	

Résumé

Les effluents industriels issus des activités de textile, de la tannerie ou de l'imprimerie représentent souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable.

Dans ce contexte, l'élimination d'un colorant cationique (La fuchsine basique) par le procédé photochimique (photolyse directe UV et H₂O₂/UV) en milieu homogène sous irradiation (UV-C), a été étudiée.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'efficacité de ces procédés à dégrader les polluants cibles à différentes conditions opératoires. La première partie de cette étude a porté sur l'élimination de la fuchsine basique en milieu homogène par la photolyse directe et par le procédé (UV/H₂O₂). Les résultats ont montré que le colorant et un composé photodégradable en présence des rayonnements UV seuls notamment dans le cas de faible concentration.

L'effet de certains paramètres sur la vitesse de dégradation de ce colorant par photochimie directe a été étudié (l'intensité de la lumière). La réaction photochimique a été nettement améliorée en présence du peroxyde d'hydrogène (procédé UV/H₂O₂) avec un optimum de la concentration de H₂O₂ à 10 mmol.L⁻¹.

La modélisation de l'effet de trois paramètres sur la réduction de DCO de la fuchsine basique: la concentration du colorant, la concentration de H₂O₂ et le temps d'irradiation du procédé (UV/H₂O₂), a montré que la concentration de H₂O₂ est le facteur le plus déterminant et que les interactions entre les trois paramètres sont significatives.

Mots clés : Colorant, photolyse, modélisation, H₂O₂, La fuchsine basique.

Summary

Industrial effluents resulting from textile, tannery or printing activities often have a significant coloring pollutant load that is difficult to biodegrade. In this context, the elimination of a cationic dye (basic fuchsin) by the photochemical process (direct UV and H₂O₂ / UV photolysis) in a homogeneous medium under irradiation (UV-C), was studied. The main objective of this study is to evaluate the efficiency of these processes to degrade target pollutants at different operating conditions, and to compare and determine the effect of the ionic charge and the molecular structure of the compound to be degraded on the effectiveness of its degradation. The first part of this study focused on the elimination of basic fuchsin in a homogeneous medium by direct photolysis and by the method (UV / H₂O₂). The results showed that the dye and a photodegradable compound in the presence of UV radiation alone especially in the case of low concentration. The effect of certain parameters on the rate of degradation of this dye by direct photochemistry has been studied (the intensity of light). The photochemical reaction was markedly improved in the presence of hydrogen peroxide (UV / H₂O₂ process) with an optimum of the concentration of H₂O₂ at 10 mmol.L⁻¹. The modeling of the effect of three parameters on the COD reduction of basic fuchsin: the concentration of the dye, the concentration of H₂O₂ and the irradiation time of the process (UV / H₂O₂), showed that the concentration of H₂O₂ is the most important factor and that the interactions between the three parameters are significant.

Key words: dye, photolysis, modeling, H₂O₂, Basic fuchsin.

ملخص

غالباً ما يكون للنفايات الصناعية الناتجة عن أنشطة النسيج أو الدباغة أو الطباعة حمولة ملوثة يصعب تحليلها بيولوجياً. في هذا السياق، للقضاء على صبغة الموجبة (fuchsine basique) من خلال طريقة الضوئي (التحلل الضوئي المباشر للأشعة فوق البنفسجية و (UV / H₂O₂) في وسط متجانس تحت أشعة (UV)، تم التحقيق. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم كفاءة هذه العمليات لتقليل الملوثات المستهدفة في ظروف التشغيل المختلفة، ومقارنة وتحديد تأثير الشحنة الأيونية والتركيب الجزيئي للمركب الذي يتحلل على فعالية تدهورها. ركز الجزء الأول من هذه الدراسة على القضاء على fuchsine basique في وسط متجانس بواسطة التحلل الضوئي المباشر وبالطريقة (UV / H₂O₂) وأظهرت النتائج أن الصبغة ومركب قابل للتحلل في وجود الأشعة فوق البنفسجية وحدها لا سيما في حالة التركيز المنخفض.

تمت دراسة تأثير بعض العوامل التجريبية معينة على معدل تحلل هذه الصبغة بواسطة الكيمياء الضوئية المباشرة (شدة الضوء). تم تحسين التفاعل الكيميائي الضوئي بشكل ملحوظ في وجود بيروكسيد الهيدروجين عملية (UV / H₂O₂) مع التركيز الأمثل لتركيز H₂O₂ عند 10 mM.

نمذجة تأثير ثلاثة عوامل على fuchsine basique خفض DCO : تركيز الصبغة، وتركيز H₂O₂ والوقت تشيع عملية (UV / H₂O₂)، أظهرت أن تركيز H₂O₂ هو العامل الأكثر أهمية وأن التفاعلات بين العوامل الثلاثة مهمة.

الكلمات الرئيسية: صبغ ، تحلل ضوئي ، نمذجة ، H₂O₂ ، fuchsine basique