

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Génie des procédés

**L'APPLICATION DU PROCEDE PHOTO-FENTON  
HETEROGENE A LA DEGRADATION DES COMPOSES  
ORGANIQUES DANS L'EAU**

Par

**Widad BENLEMMANE**

Devant le jury composé de

A. KELLIL	Professeur, U. de Blida	Président
F. HANNANE	Professeur, U. de Blida	Examineur
F. AMMOUR	Chargé de cours, ENSH	Examineur
M. HOUARI	Chargé de cours, U. de Blida	Examineur
H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida, novembre 2005



## RESUME

Le but de ce travail a été la préparation et l'utilisation d'argiles pontées par des piliers en fer comme catalyseur hétérogène type FENTON, en utilisant un échantillon brut d'argiles naturelles algérienne de Maghnia comme précurseur, pour l'oxydation des polluants organiques dans l'eau. Les solides obtenus ont été caractérisés par DRX et IR. Le 2,4,6-trichlorophénol (TCP) a été utilisé comme un composé modèle pour tester l'activité catalytique de ce catalyseur à base d'argiles. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres tels que : la température, le pH et les rapports molaires  $[H_2O_2]/[TCP]$  et  $[Fe^{3+}]/[TCP]$  sur le taux de dégradation du TCP. L'utilisation de la méthode des plans d'expériences a permis d'affiner l'approche expérimentale et d'évaluer avec précision la qualité des modèles prévisionnels calculés.

## ABSTRACT

The aim of this work was to prepare and apply the Fe- pillared montmorillonite as a Fenton-type heterogeneous catalyst, using local bentonite from Maghnia as a precursor, for oxidation of organic pollutants in water. Obtained solids were characterized by XRD and IR. 2,4,6- trichlorophenol (TCP) was used as model compound for testing the catalytic activity of these clay based catalysts. The influence of various parameters as well as temperature, pH,  $[H_2O_2]/[TCP]$  and  $[Fe^{3+}]/[TCP]$  molar ratio, on the degradation yield of TCP have been studied. The use of the method of experimental design was allowed to determine with a good precision the quality of provisional models.

## ملخص

كان الهدف من هذا العمل هو تحضير واستخدام المنتمورينيت المعمد بأكسيد الحديد كمحفز لامتجانس من نوع فينتون, وهذا باستعمال البنتونيت المحلي من منطقة مغنية كمادة أولية, وذلك لأكسدة المواد العضوية في الماء. تم استعمال التحليل بالأشعة السينية وتحت الحمراء لتحديد خواص المحفزات الصلبة المحصل عليها. ومن جهة أخرى تم إختيار 2,4,6 ثلاثي كلور الفينول كنموذج للملوثات العضوية المقاومة للتحلل العضوي لإختبارات الأكسدة . وقد قمنا خلال عملنا بدراسة تأثير بعض العوامل كالحرارة ودرجة الحموضة والنسبة المولية لبيروأكسيد الهيدروجين / ثلاثي كلور الفينول و الحديد/ ثلاثي كلور الفينول على مردود الأكسدة. وقد سمح لنا استخدام برنامج طريقة التصميم التجريبي بأن نحدد بدقة كافية مدى مطابقة النماذج الرياضية للواقع.

## **REMERCIEMENTS**

Tout d'abord, je tiens à remercier Dieu tout puissant pour m'avoir préservé, donné la santé et guidé vers la connaissance et le savoir.

Je remercie vivement mon promoteur, le professeur H. KHALAF pour m'avoir encadré et guidé tout le long de ce travail et pour les nombreux conseils, les informations et la bibliographie qu'il m'a fournie.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait M. A. KELLIL professeur au département de génie rural, en acceptant de présider le jury.

Je remercie chaleureusement M. F. HANNANE professeur au département de mathématique pour son aide et sa patience tout au long de la réalisation de ce travail et aussi pour avoir accepté d'être parmi les membres de jury.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Mme F. AMMOUR chargé de cours en sein de l'Ecole National Supérieure d'Hydraulique, pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes sincères remerciements à M. M. HOUARI, pour avoir accepté de faire partie du jury

J'adresse mes salutations à tout le staff administratif, pédagogique, technique et sécuritaire du département de chimie industrielle de l'université de Blida.

Je tiens enfin à présenter mes remerciements les plus chaleureux à ma famille, mes amis et mes collègues pour leur soutien moral.

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	La quantité d'eau existante à la surface de la terre	16
Figure 2.1	Schéma des réactions chimiques dans le processus photo-FENTON	33
Figure 3.1	Schéma de l'empilement des feuillets de la montmorillonite	48
Figure 3.2	Structure schématique de la montmorillonite	49
Figure 3.3	Tétraèdre de silice	50
Figure 3.4	L'octaèdre	50
Figure 3.5	Description schématique de l'intercalation et formation des piliers dans l'argile	54
Figure 5.1	Description schématique du photo-réacteur	66
Figure 5.2	Courbe d'étalonnage	67
Figure 5.3	Description schématique de la purification de la bentonite	69
Figure 5.4	Description schématique du protocole d'intercalation	72
Figure 5.5	Diffractogramme de la bentonite brute	76
Figure 5.6	Diffractogramme du produit Mont-Na	76
Figure 5.7	Diffractogramme des deux catalyseurs	77
Figure 5.8	Spectre infrarouge du produit Mont-Na	78
Figure 5.9	Spectre infrarouge du catalyseur 1	78
Figure 5.10	Spectre infrarouge du catalyseur 2	79
Figure 6.1	Histogramme des effets et des interactions pour le plan 2 <sup>5</sup> . Procédé FENTON. Catalyseur 1	87
Figure 6.2	Diagramme sectoriel des effets et des interactions pour le plan 2 <sup>5</sup> . Procédé FENTON. Catalyseur 2	87
Figure 6.3	Histogramme des effets et des interactions du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1	93
Figure 6.4	Diagramme sectoriel des effets et des interactions du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2	93
Figure 6.5	Histogramme des effets et des interactions du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1	94
Figure 6.6	Diagramme sectoriel des effets et des interactions du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2	94

Figure 6.7	Analyse des variances du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1	96
Figure 6.8	Analyse des variances du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2	96
Figure 6.9	Analyse des variances du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1	97
Figure 6.10	Analyse des variances du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2	97
Figure 6.11	Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1	100
Figure 6.12	Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2	100
Figure 6.13	Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1	101
Figure 6.14	Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2	101
Figure 6.15	Surface de réponse du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1	103
Figure 6.16	Courbes d'isoreponses du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1	103
Figure 6.17	Surface de réponse du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2	104
Figure 6.18	Courbes d'isoreponses du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2	104
Figure 6.19	Surface de réponse du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1	105
Figure 6.20	Courbes d'isoreponses du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1	105
Figure 6.21	Surface de réponse d plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2	106
Figure 6.22	Courbes d'isoreponses du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2	106
Figure 6.23	Courbes d'égale erreur de prédiction du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1	107
Figure 6.24	Courbes d'égale erreur de prédiction du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2	107
Figure 6.25	Courbes d'égale erreur de prédiction du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1	108
Figure 6.26	Courbes d'égale erreur de prédiction du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2	108



Figure 6.27	Effet du rapport molaire $[H_2O_2]/[TCP]$ sur la concentration du TCP. Procédé FENTON. Catalyseur 1	110
Figure 6.28	Effet du rapport molaire $[H_2O_2]/[TCP]$ sur la concentration du TCP. Procédé FENTON. Catalyseur 2	111
Figure 6.29	Effet du rapport molaire $[H_2O_2]/[TCP]$ sur la concentration du TCP. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1	111
Figure 6.30	Effet du rapport molaire $[H_2O_2]/[TCP]$ sur la concentration du TCP. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2	112
Figure 6.31	Influence du rapport molaire $[Fe^{3+}]/[TCP]$ sur la concentration du TCP. Procédé FENTON	114
Figure 6.32	Effet du rapport molaire $[Fe^{3+}]/[TCP]$ sur la concentration du TCP. Procédé FENTON. Catalyseur 1	114
Figure 6.33	Effet du rapport molaire $[Fe^{3+}]/[TCP]$ sur la concentration du TCP. Procédé FENTON. Catalyseur 2	115
Figure 6.34	Effet du rapport molaire $[Fe^{3+}]/[TCP]$ sur la concentration du TCP. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1	115
Figure 6.35	Effet du rapport molaire $[Fe^{3+}]/[TCP]$ sur la concentration du TCP. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2	116
Figure 6.36	Influence du temps de la calcination par micro-ondes. Procédé FENTON	118
Figure 6.37	Concentration du TCP en fonction du temps. Procédé FENTON	120
Figure 6.38	Concentration du TCP en fonction du temps. Procédé photo-FENTON	121
Figure 6.39	Concentration du TCP en fonction du temps après enlèvement du catalyseur. Procédé FENTON	122
Figure 6.40	Tracé linéaire de $1/r_0$ en fonction de $1/C_0$ . Catalyseur calciné au four	124
Figure 6.41	Tracé linéaire de $1/r_0$ en fonction de $1/C_0$ . Catalyseur calciné au micro-ondes	125
Figure 6.42	Chromatogrammes de la dégradation du TCP après un temps de traitement 30 min (a), 60 min (b) et 120 min. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1	128
Tableau 5.1	Origine et pureté des réactifs utilisés	65
Tableau 6.1	Dégradation du TCP. Domaine d'étude du plan $2^5$	82
Tableau 6.2	La matrice d'expériences du plan $2^5$ pour catalyseur calciné au four. Procédé FENTON	83
Tableau 6.3	La matrice d'expériences du plan $2^5$ pour catalyseur calciné au micro-ondes. Procédé FENTON	84
Tableau 6.4	Effets et interactions du plan $2^5$ . Procédé FENTON	85

Tableau 6.5	Dégradation du TCP. Domaine d'étude du plan DOEHLERT	89
Tableau 6.6	La matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour Catalyseur 1. Procédé FENTON	90
Tableau 6.7	La matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour Catalyseur 2. Procédé FENTON	91
Tableau 6.8	La matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour Catalyseur 1. Procédé photo-FENTON	91
Tableau 6.9	La matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour Catalyseur 2. Procédé photo-FENTON	92
Tableau 6.10	Coefficients et écart-type des coefficients le procédé FENTON	95
Tableau 6.11	Coefficients et écart-type des coefficients le procédé photo-FENTON	95
Tableau 6.12	Effet du rapport molaire $[Fe^{3+}]/[TCP]$ sur La concentration du TCP	113
Tableau 6.13	Effet du temps de la calcination micro-ondes sur La concentration du TCP	118
Tableau 6.14	Résultats de l'étude cinétique de la dégradation du TCP. Procédé FENTON	119
Tableau 6.15	Résultats de l'étude cinétique de la dégradation du TCP. Procédé photo-FENTON	120
Tableau 6.16	Résultats des essais de lixiviation des catalyseurs	122
Tableau 6.17	Résultats des essais de la cinétique du modèle L-H	124



## APPENDICE A

### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

C	: La concentration au temps t
$C_0$	: La concentration au temps 0
$C_i$	: La concentration de l'intermédiaire i
$C_s$	: La concentration du solvant
DDL	: Degrés de liberté
DRX	: Diffraction de rayons X
$E^0$	: Le potentiel d'oxydation
F	: F de FISHER-SNEDECOR
IR	: Infrarouge
K	: La constante d'adsorption du réactant
$K_i$	: La constante d'adsorption de l'intermédiaire i
$K_s$	: La constante d'adsorption du solvant
Mont-Fe(OH)	: La montmorillonite pontée au fer
Mont-Na	: La montmorillonite sodique
N	: Nombre d'essais d'un plan d'expériences
PCHF	: Polymère cationique hydroxy-ferriques
$Q^2$	: Coefficient de prédiction
R	: Coefficient de corrélation
$R^2$ ajusté	: Coefficient de corrélation ajusté
TCP	: 2,4,6-Trichlorophénol
THMs	: Trihalométhanes
TOAs	: Les technologies avancées d'oxydation
TOC	: Carbone organique total
UV	: Rayonnement ultraviolet
X	: Matrice de calcul
${}^tX$	: Matrice transposée de X
$({}^tX X)$	: Matrice d'information

$({}^tX X)^{-1}$	: Matrice de dispersion
$a_0$	: Constante d'un modèle
$a_i$	: L'effet du facteur i
$a_{i\dots k}$	: Interaction entre les facteurs i, ... et k
$d_{001}$	: Distance basale
$e_i$	: Ecart entre valeur expérimentale et prévision du modèle au point i
$h$	: Constante de PLANCK
$h_i$	: Le $i^{\text{ème}}$ élément diagonal de la matrice $X ({}^tX X)^{-1} {}^tX$
$k_{1, \text{surface}}$	: Constante de vitesse sur la surface du catalyseur
$k_{2, \text{surface}}$	: Constante de vitesse sur la surface du catalyseur
$k_{3, \text{solution}}$	: Constante de vitesse dans la solution
$k_r$	: Constante de vitesse de la réaction
$q+1$	: Nombre de coefficients d'un modèle mathématique
$t$	: temps (minutes)
$x_i$	: niveau attribué aux différents facteurs et exprimé en valeurs centrées réduites
$y$	: La réponse observée
$y_i$	: La réponse observée de l'essai n° i
$\hat{y}_i$	: La réponse prédite de l'essai n°i
$\bar{y}$	: La moyenne des réponses du plan
$z$	: Niveau attribué au facteur exprimé en unité courante
$z_0$	: Valeur centrale de l'intervalle [-1, +1] exprimé en unité courante
$\alpha$	: Un risque d'erreur
$\theta$	: Angle de diffraction
$\lambda$	: La longueur d'onde de la radiation (Å)
$\lambda_{\text{Cu } k\alpha}$	: La longueur d'onde de la radiation de l'anticathode en cuivre
$\nu$	: La fréquence de la radiation (Hz)
$\bar{\nu}$	: Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_1$	: Nombre de degrés de liberté du numérateur
$\nu_2$	: Nombre de degrés de liberté du dénominateur



## TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	12
1. LES PROCEDES DE TRAITEMENT DE L'EAU.....	14
1.1. De l'eau propre, dépend la vie.....	14
1.2. Les produits chimiques toxiques, legs d'une société chimique.....	14
1.3. L'eau notre patrimoine.....	15
1.4. Définition de la pollution de l'eau et ses impacts.....	16
1.5. Les sources de pollution.....	17
1.6. Les types de pollution.....	18
1.7. La lutte contre la pollution des eaux.....	18
1.8. Les technologies avancées d'oxydation.....	22
1.9. La chimie des TOAs.....	23
2. LE PROCEDE FENTON.....	26
2.1. Historique de la réaction FENTON.....	26
2.2. Le processus FENTON homogène.....	26
2.3. Le processus photo-FENTON homogène.....	31
2.4. Généralités sur le processus FENTON hétérogène.....	35
2.5. Le mécanisme du FENTON hétérogène.....	36
2.6. La cinétique.....	38
2.7. Evaluation du coût.....	40
2.8. Le traitement solaire.....	41
2.9. Les essais de lixiviation.....	41
2.10. Le pH.....	42
2.11. Le fer.....	42
2.12. Le peroxyde d'hydrogène.....	42
2.13. Les radicaux hydroxyles.....	43
2.14. Le 2,4,6-trichlorophenol.....	44
3. LES ARGILES ET LES PRODUITS PONTES.....	46
3.1. Introduction.....	46
3.2. Généralités sur la structure des minéraux argileux.....	47
3.3. Classification des argiles.....	51
3.4. La bentonite.....	51
3.5. Echange ionique.....	53
3.6. Les argiles pontées.....	53
3.7. Techniques de pontage et propriétés des argiles pontées.....	56

4. PLANS D'EXPERIENCES.....	57
4.1. Introduction.....	57
4.2. Présentation de la méthode.....	57
4.3. Avantages de la méthodologie de a recherche expérimentale.....	58
4.4. Démarche.....	58
4.5. Facteur, réponses et niveaux.....	59
4.6. Plans factoriels complets à deux niveaux.....	59
4.7. Plans de DOEHLERT.....	59
4.8. Coordonnées centrées réduites.....	59
4.9. Evaluation de la qualité des modèles.....	60
4.10.Fonction d'erreur de prédiction.....	63
5. PROCEDURES EXPERIMENTALES.....	65
5.1. Matériels et réactifs.....	65
5.2. Installation expérimentale.....	65
5.3. Procédure opératoire.....	66
5.4. Méthode analytique.....	67
5.5. Sélection et gamme des variables expérimentales.....	67
5.6. Traitement et purification de la bentonite.....	68
5.7. Protocole d'intercalation.....	70
5.8. Techniques de caractérisation.....	71
5.9. Caractérisation des produits argileux.....	74
6. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	80
6.1. Plan factoriel complet à cinq facteurs.....	80
6.2. Plan de DOEHLERT pour 2 facteurs.....	88
6.3. Effet du peroxyde d'hydrogène.....	109
6.4. Effet de la quantité de catalyseur.....	112
6.5. Effet de la température.....	116
6.6. Effet du pH.....	117
6.7. Effet du temps de calcination micro-ondes.....	117
6.8. Etude de la cinétique des procédés FENTON et photo-FENTON.....	119
6.9. Les essais de lixiviation.....	121
6.10.La cinétique.....	123
6.11.Analyse par HPLC.....	125
CONCLUSION.....	129
APPENDICE A. Liste des symboles et des abréviations	
REFERENCES	





## INTRODUCTION

L'eau est de plus en plus sollicitée. La partie accessible à la consommation humaine n'excède pas le 1 % de l'eau sur terre. Actuellement, le traitement des eaux industrielles est indispensable pour préserver la qualité de l'eau des rivières, des lacs et des nappes phréatiques d'une part, et aussi pour le recyclage et la réutilisation de ces eaux d'une autre part.

Ces dernières années, la réglementation en matière de qualité d'eau est devenue de plus en plus stricte. Ceci est dû à une préoccupation sociale croissante relative à la préservation de l'environnement. Dans ce but, les recherches environnementales ont connu un développement remarquable.

Les rejets industriels présentent des propriétés physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables ; d'où la complexité du traitement des effluents et les opérations d'éliminations des déchets.

Le traitement biologique qui présente un faible coût, ne donne pas toujours des résultats satisfaisants, notamment lorsqu'il est appliqué au traitement des eaux industrielles. Ceci est dû au fait que beaucoup de substances organiques produites par les industries sont inhibitrices, toxiques ou résistantes au traitement biologique.

Parmi les techniques de traitement des substances organiques résiduelles récalcitrantes au traitement biologique conventionnel, il y a lieu de citer l'oxydation à l'air humide qui est considérée comme une technologie efficace pour traiter une variété des effluents. Cependant, les conditions de réaction exigées pour réaliser l'oxydation sont très sévères et se situent dans la gamme de température 200-300 °C et de pression 70-130 bars. Dans ce cas, le choix du matériel devient très critique car les taux de corrosion sont élevés. En effet, cette considération affecte défavorablement l'aspect économique de tel processus.

Parmi les nouveaux processus adoptés, les technologies avancées d'oxydation constituent une alternative intéressante à l'oxydation à l'air humide. En particulier, il faut citer les techniques photocatalytiques qui permettent la destruction des substances toxiques grâce à un catalyseur et en utilisant l'énergie lumineuse. Dans ces processus, les polluants organiques carbonés sont oxydés en dioxyde de carbone et en eau, ils sont réalisés à des températures et des pressions inférieures à celles utilisées dans les processus thermiques non catalysés. Dans ces procédés, les paramètres économiques et écologiques sont respectés. Parmi ces processus, le système fer (II)/peroxyde d'hydrogène/UV, dénommé : processus photo-FENTON qui a récemment émergé comme une technologie très prometteuse en raison de son rendement et de sa rentabilité élevés, comparés à d'autres procédés avancés d'oxydation.

Les dérivés phénoliques sont classés comme des polluants dangereux prioritaires dans des rejets d'eau usée. Aussi, à travers le présent mémoire, nous consacrons notre travail à l'oxydation d'un de ces composés, qui est le 2, 4, 6-trichlorophénol par le procédé destructif, le photo-FENTON hétérogène qui emploie la bentonite modifiée en tant qu'un catalyseur à prix réduit, tout en évitant les inconvénients de la réaction FENTON homogène.

L'objectif général de ce travail est de contribuer au développement, l'évaluation et à l'optimisation du procédé photo-FENTON hétérogène. Pour cela, plusieurs paramètres seront testés. Il s'agit du temps de la réaction, de la température, du pH et des concentrations initiales d'oxydant et de catalyseur. Ces paramètres seront étudiés afin de déterminer les conditions les plus rentables d'oxydation, en utilisant la méthode des plans d'expériences. Cette méthode offre une meilleure organisation du travail, et une meilleure exploitation des résultats. Les essais réalisés sont ainsi de nombre plus réduit, et choisis de façons à respecter certains critères de qualité dans la modélisation. Le recours aux logiciels de plans d'expériences permet le choix judicieux de la séquence d'essais à réaliser et surtout un traitement plus exhaustif des résultats.

## **CHAPITRE 1**

### **LES PROCEDES DE TRAITEMENT DE L'EAU**

#### 1.1. De l'eau propre, dépend la vie

L'eau est à l'origine de la vie. Les premiers être vivants sont nés dans l'eau, il y a plus de deux milliards d'années. Etant donné l'importance vitale de l'eau pour la vie sur terre, sa qualité en fait une ressource de valeur. Souvent, la qualité de l'eau est plus importante que sa quantité. La qualité de l'eau influe sur l'usage que nous en faisons, mais l'inverse est également vrai. Lorsque nous utilisons de l'eau nous altérons sa qualité.

Ce cercle fermé indique que l'habitude que nous avons depuis toujours de rejeter les eaux d'égout non traitées et les déchets chimiques directement dans les rivières, les lacs, les estuaires ou les océans en vue de leur éventuelle « assimilation » dans l'environnement n'est plus acceptable, que ce soit du point de vue technique ou morale.

L'explosion démographique, les activités industrielles et la vitesse à laquelle de nouveaux composés chimiques et produits sont mis au point et utilisés posent une menace à l'environnement mondial. Les processus naturels de décomposition dans les masses d'eau ne suffisent plus pour venir à bout de ces apports de polluants.

#### 1.2. Les produits chimiques toxiques, legs d'une société chimique

La société moderne est une société chimique. Nous utilisons des centaines de produits chimiques dans nos activités quotidiennes normales : le lavage, les repas, le ménage, l'entretien de la pelouse et du jardin ainsi que la conduite de l'automobile. Actuellement, presque 10 millions de produits chimiques sont recensés. De ce nombre, environ 100.000 sont utilisés commercialement. Plus de 10.000 nouveaux produits sont mis au point chaque semaine [1].

La plupart des produits chimiques toxiques sont rejetés directement dans nos cours d'eau sous formes de déchets, mais un grand nombre pénètre aussi dans l'eau à la suite de

leur utilisation quotidienne à la maison, en agriculture et dans l'industrie. Ces produits modifient constamment la composition chimique de nos eaux.

Les produits chimiques peuvent altérer le goût, l'odeur et la couleur de l'eau même à l'échelle ppb. Ils peuvent rendre les poissons et les animaux moins fertiles, entraîner chez eux des malformations génétiques, endommager leur système immunitaire, accroître les cas de tumeurs et causer la mort de ces êtres vivants.

### 1.3. L'eau notre patrimoine

La figure 1.1 représente la quantité d'eau existante à la surface de la terre (eaux des océans, des lacs, des rivières, des glaciers, etc. ...). L'eau présente couvre 72% de la surface de la terre. Le petit cube représente la partie d'eau potable. Il correspond approximativement à 9000 km<sup>3</sup> d'eau par an. Ce schéma illustre très bien l'importance de bien maîtriser le stockage et le traitement de l'eau [2].

Ainsi, il est estimé que [2] :

- 1,2 milliards de personnes manquent d'eau potable,
- 1,4 milliards de personnes vivent sans évacuation efficace d'eaux usées,
- et plus de 80 pays souffrent d'un manque d'eau.

La question est d'autant plus importante qu'elle se pose avec acuité en Algérie. Dans une conférence-débat organisée par le Conseil de la Nation (en juin 2003), sous le thème « les ressources en eau en jeu du 21<sup>ème</sup> siècle et de défi pour l'humanité », il a été estimé que [3] :

- si l'Algérie construit plus de 50 barrages d'ici 2020, le déficit, évalué à 2,4 milliards de m<sup>3</sup>, restera tout de même important,
- les potentialités, en eau, de l'Algérie sont estimées à 19,2 milliards de m<sup>3</sup> réparties en eau superficielle et en eau souterraine,
- environ 1 milliard de m<sup>3</sup>/an de rejets ne sont pas exploités. Pis, ces eaux usées, domestiques et industrielles rejetées parfois à l'état brut dans les milieux naturels occasionnent des pollutions.

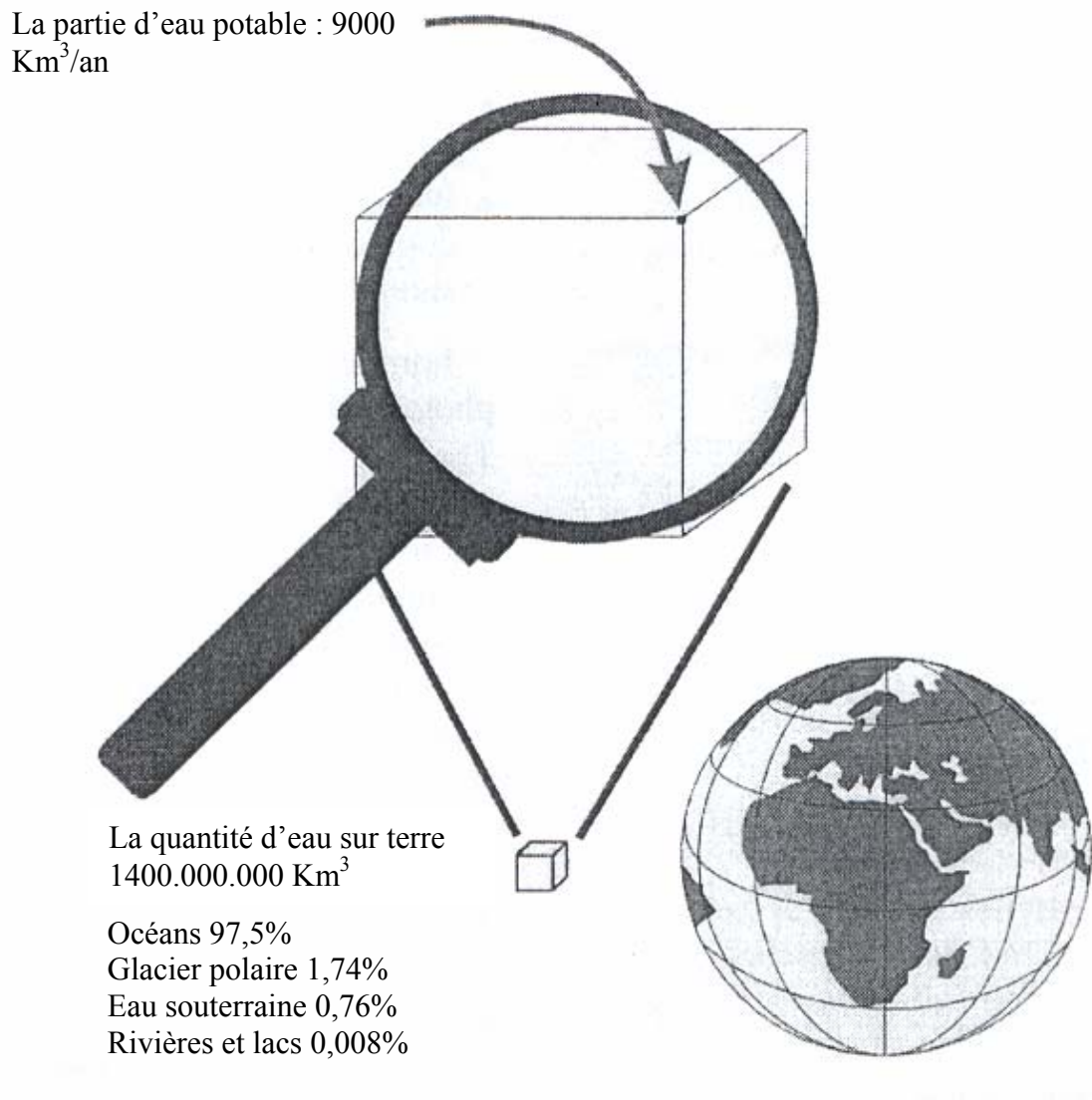


Figure 1.1 : La quantité d'eau existante à la surface de la terre

#### 1.4. Définition de la pollution de l'eau et ses impacts

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières) et (ou) les eaux souterraines. La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique ou biologique de ses qualités naturelles par l'homme et ses activités [4].

Elle a pour origines principales [4] :

- La pollution urbaine et domestique,
- les industries,

- l'agriculture,
- et les décharges de déchets domestiques et industriels.

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surfaces, par [4] :

- une diminution de la teneur en oxygène dissous,
- la présence de produits toxiques,
- une modification physique du milieu récepteur,
- et la présence de bactéries ou virus dangereux.

## 1.5. Les sources de pollution

### 1.5.1. La pollution domestique

Elle provient des utilisations quotidiennes de l'eau à la maison. Aux eaux domestiques traditionnelles s'ajoutent les eaux de pluie et les eaux « collectives » de lavage de marchés, des commerces, de bâtiments scolaires, des hôpitaux, etc. ... Les eaux usées domestiques et collectives peuvent être responsables de l'altération, du manque de la transparence et de l'oxygénation de l'eau, ainsi que du développement de l'eutrophisation dans la rivière.

### 1.5.2. La pollution industrielle

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires et papeteries), chimiques (tanneries, usines de textiles, travaux des métaux, etc. ...) ou physique (réchauffement par des centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils peuvent avoir un effet toxique sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'auto épuration de l'eau et d'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticides, radioactivité, etc. ...).

### 1.5.3. La pollution agricole

Elle se développe depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'intensification, dans le domaine des cultures labourées (sur fertilisation, traitements excessifs, érosion des sols, etc. ...).

Les herbicides, insecticides et autres produits phytosanitaires, de plus en plus utilisés, s'accumulent dans les nappes phréatiques et dans la chaîne alimentaire.

## 1.6. Les types de pollution

Plusieurs types de pollution sont identifiés et peuvent avoir une origine domestique agricole ou industrielle [4] :

### 1.6.1. La pollution physique

Elle altère la transparence de l'eau (présence de matières en suspension).

### 1.6.2. La pollution chimique

Elle est due à des substances indésirables (nitrates et phosphates) ou dangereuses (micro polluants), lesquels provoquent de profonds déséquilibres chimiques (acidité et salinité).

Elle provient des eaux usées domestiques et des industries et peut entraîner la mort de la vie aquatique.

### 1.6.3. La pollution micro biologique

Elle introduit dans l'eau des micro-organismes dont certains sont des germes (virus, bactéries, parasites et champignons).

## 1.7. La lutte contre la pollution des eaux

Depuis des décennies, la recherche sur le traitement de l'eau se développe d'une façon permanente. Les contrôles de pollution sont plus rigoureux et la législation devient de plus en plus stricte en matière de qualité de l'eau potable. Ceci a permis à la technologie de devenir un domaine très vaste de recherche. A travers le monde, beaucoup de laboratoires ont une réelle motivation pour les recherches dans le domaine des traitements des eaux.

Le traitement d'eaux résiduaires est un véritable défi pour les chercheurs. D'une part, l'eau usée contient des polluants de genres très différents, et d'autre part, il existe une multitude de traitements possibles selon la qualité de l'eau traitée. Les paramètres des procédés de traitement et les aspects économiques de certains processus sont mieux adaptés que d'autres.



La plus grande part des déchets industriels sont sous forme de rejets aqueux. Dans beaucoup de cas, la concentration des polluants dans les rejets aqueux est faible c'est pourquoi leur traitement n'est pas rentable sur le plan économique, cependant s'ils sont libérés sans traitement, ils polluent l'environnement [5].

Certains polluants organiques présents dans les eaux usées municipales et industrielles empêchent l'action des bactéries responsables de la purification biologique dans une installation de traitement de rebut [6]. L'épuration biologique est le procédé le plus utilisé pour réduire la charge polluante afin que le processus auto épurateur du milieu puisse se faire dans de bonnes conditions et cela uniquement dans le cas où ces polluants sont biodégradables et exemptes de toxiques. L'épuration biologique consiste à mettre la matière organique contenue dans les eaux usées au contact d'une masse bactérienne active en présence d'oxygène. Cette masse va se nourrir de la matière organique et la dégrader. Elle reproduit dans des réacteurs spécifiques un phénomène qui se serait déroulé naturellement dans les rivières. Dans ce processus, les bactéries constituent des «boues» qui devront être séparées de l'eau épurée [4]. Certains polluants peuvent survivre à la bio oxydation et ne subissent aucun changement au niveau de l'échappement final de l'usine [6].

Pour le cas des composés récalcitrants, il est important de développer des traitements préliminaires de nature physique ou chimique qui réduisent la toxicité, augmentent la biodégradabilité de ces substances et donnent la qualité de l'eau désirée dans des conditions économiques acceptables avec impact minimum sur l'environnement [7].

L'oxydation chimique est une technique plutôt coûteuse lorsqu'elle est utilisée dans le but de l'oxydation de tous les produits organiques présents dans les effluents. Une alternative possible et moins onéreuse est l'oxydation partielle des produits organiques aux composés intermédiaires qui sont favorables au traitement biologique [5].

Des études ont été faites sur la combinaison de l'oxydation chimique et les processus biologiques, pour le traitement des polluants dans l'eau usée. Parmi les procédés chimiques utilisés, on peut citer : l'ozone, ozone/peroxyde d'hydrogène, ozone/UV et la lumière UV [7].

Lorsqu'un effluent contient des toxiques, il ne doit pas être introduit dans un traitement biologique car il tue les micro-organismes. La plupart des effluents rejetés par l'industrie chimique et l'industrie des métaux contiennent des toxiques et font l'objet d'un traitement spécifique. Les réactifs utilisés sont adaptés à la nature de chaque toxique à neutraliser [4].

Par l'ajout de réactifs coagulants et de poly électrolytes, on provoque une action ionique qui favorise la formation de précipités qui sont recueillis par décantation sous formes de boues [4].

L'adsorption sur le charbon actif est un des processus les plus utilisés pour la purification de l'eau potable, et pour le nettoyage approfondi des effluents issus des installations de traitement biologique. Ce processus réalise le déplacement des polluants d'une phase à une autre phase, sans qu'il y ait minéralisation, laissant ainsi le problème de la présence de la matière transférée sur le charbon actif [8-11].

La minimisation de la fabrication des produits chimiques est récemment apparue comme une alternative finale pour réduire les déchets organiques toxiques et réfractaires. Cependant, jusqu'à maintenant la production d'un certain nombre de déchets toxiques augmente le degré de pollution de l'environnement. Cette approche doit être intégrée dans le domaine des technologies d'oxydation innovatrices portant sur la minéralisation partielle ou complète des polluants [8-9].

Parmi les technologies d'oxydation, l'oxydation thermique à phase liquide (l'oxydation de l'air humide) est considérée comme une technologie efficace destinée au traitement d'une variété de rejets aqueux dilués. Cependant, les conditions des réactions exigées pour réaliser l'oxydation sont strictes, se situant dans la gamme de température 200-300°C et de pression 70-130 bars. Dans de telles conditions, le choix du matériel devient difficile et comme les taux de corrosion sont élevés, la plupart des matériaux sont susceptibles à la corrosion en présence d'ion chlorure. Ces considérations compromettent le côté économique de tels processus [5]. Afin d'améliorer les conditions d'un tel processus, des catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été développés tout en introduisant le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant. Les catalyseurs homogènes provoquent la contamination des eaux par la dissolution des ions du métal. Suite à cette contamination, les catalyseurs doivent être

séparés du soluté après la réaction entraînant ainsi l'augmentation des coûts du processus [12].

Il existe une autre alternative à l'oxydation non catalysée de l'air humide qui est l'oxydation employant l'oxygène et un catalyseur solide. Dans ce processus les produits organiques sont oxydés en dioxyde de carbone et en eau dans un réacteur triphasé à des températures et des pressions plus faibles que celles utilisées dans les processus thermiques non catalysés [5].

L'utilisation des catalyseurs hétérogènes pour l'oxydation des composés organiques dans un milieu aqueux est une technique intéressante dans le cas où le catalyseur présente une stabilité dans ce milieu et une sélectivité vis-à-vis à la formation du  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Cependant, la majorité des catalyseurs utilisés jusqu'à maintenant ne présentent pas l'efficacité ou la sélectivité requise dans les conditions modérées et il y a généralement la lixiviation de la phase active [12].

Dans le domaine de traitements des eaux, les problèmes liés à la pollution par : les métaux lourds, les solides en suspension, l'eau usée municipale, les produits organiques toxiques et les colorants, sont résolus par le recours à une variété de processus fondés sur différents principes. La question est : existe-il des méthodes pour le traitement de l'eau usée contenant des composés organiques solubles, toxiques ou simplement non biodégradables ? La solubilité des composés organiques influe négativement sur l'efficacité des traitements physico-chimiques et leur toxicité, peut même neutraliser un bio traitement réel. Dans les dernières décennies, de nouvelles technologies de traitement de l'eau deviennent de plus en plus importantes. Elles sont basées sur l'utilisation des espèces différentes comme oxydants. Il existe deux types d'oxydants classiques et modernes. Les oxydants modernes sont utilisés dans les technologies avancées d'oxydation « TOAs ». Ces dernières technologies sont vraiment efficaces pour la destruction de n'importe quel genre de polluants. Bien que le rendement de ces processus soit élevé, les coûts d'investissement et d'exploitation restent les principaux inconvénients. C'est pourquoi, on a recours à ce type de procédé sauf dans le cas où les procédés moins coûteux ne seraient pas efficaces [13].

### 1.8. Les technologies avancées d'oxydation

La plupart des composés organiques sont résistants aux traitements conventionnels chimiques et biologiques. Pour cette raison, d'autres méthodes sont développées comme alternatives aux processus classiques physico-chimiques et biologiques. Parmi les nouvelles méthodes, les technologies avancées d'oxydation (TOAs) sont probablement la meilleure option dans un proche avenir [14]. Les processus avancés d'oxydation sont des techniques intéressantes pour le traitement de la terre, de l'eau de surface, des eaux souterraines et des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables et/ou toxiques. Ces méthodes sont potentiellement capables de transformer les polluants organiques en eau et en substances inoffensives [10]. La principale espèce active dans de tels systèmes est le radical d'hydroxyle ( $\text{OH}^\cdot$ ) [15]. Les technologies avancées d'oxydation sont dites avancées parce que les réactions sont fortement accélérées [16]. Les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\cdot$ ) réagissent avec une vitesse du second ordre, les constantes de vitesse sont typiquement de l'ordre  $10^9$  à  $10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [17]. L' $\text{OH}^\cdot$  offre des possibilités d'oxydation élevées (2,80 V) et une réactivité considérable vis-à-vis de la plupart des polluants organiques [18]. La dégradation se produit habituellement à température et à pression ambiante [19]. Dans de tels processus, les molécules organiques sont totalement minéralisées en dioxyde de carbone et en eau [20], et dans le cas de la présence des composés halogénés il y a formation d'ions halogènes [2]. Le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\cdot$ ) réagit inévitablement avec toutes sortes de constituants organiques et minéraux présents dans l'eau, ce qui entraîne la diminution de l'efficacité de l'oxydation des composés ciblés [16].

Dans certains cas, la minéralisation complète a besoin d'un temps de réaction très long. Dans le cas où la minéralisation ne serait pas réalisée, les processus avancés d'oxydation sont toujours utiles comme étapes de pré traitements complémentaire à d'autres processus [10]. Par exemple, l'utilisation des technologies avancées d'oxydation comme étape de prétraitements pour augmenter la biodégradabilité de l'eau usée contenant des composés récalcitrants ou inhibiteurs est justifiée si les intermédiaires résultants sont facilement biodégradables[21].

La plupart des TOAs utilisent le  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  ou  $\text{O}_2$  comme oxydants [22]. Les processus avancés d'oxydation génèrent le radical ( $\text{OH}^\cdot$ ) par diverses méthodes. Les

radicaux sont formés par combinaisons de l’ozone, de peroxyde d’hydrogène, rayonnement UV, dioxyde de titane, et également par combinaison de peroxyde d’hydrogène avec les ions ferreux dans le réactif FENTON [14,18]. Les systèmes combinés UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont considérés comme les processus les plus prometteurs pour le traitement des eaux polluées [23]. Les processus d’oxydation FENTON et FENTON modifiés sont parmi les TOAs. L’oxydation FENTON utilise les ions ferreux et le peroxyde d’hydrogène, tandis que les processus FENTON modifiés emploient diverses méthodes pour augmenter l’efficacité d’oxydation [8-9]. En particulier, l’oxydation photo-FENTON qui est récemment apparue comme une technologie très prometteuse en raison de son rendement et sa rentabilité élevés en comparaison à d’autres TOAs [9]. La polyvalence d’un TOA est également appuyée par le fait qu’il existe plusieurs méthodes possibles pour la production des radicaux (OH<sup>•</sup>). Cet avantage permet une meilleure conformité avec les conditions spécifiques de chaque traitement [24].

### 1.9. La chimie des TOAs

Les TOAs ont des similitudes remarquables qui se traduisent par la participation des radicaux d’hydroxyles dans la plupart des mécanismes de réactions. Ces radicaux sont extrêmement instables en raison de leur réactivité élevée. La concentration du radical (OH<sup>•</sup>), même à l’état d’équilibre est entre 10<sup>-10</sup> et 10<sup>-12</sup> M. Compte tenu que le radical d’hydroxyle est une espèce instable et réactive, il doit être produit de façon continue par des réactions chimiques ou photochimiques. Les principaux processus pour l’obtention de ces radicaux sont décrits ci-dessous [14] :

(a) O<sub>3</sub> : Dans le processus d’ozonation, deux manières d’oxydation sont considérées : la manière directe est basée sur la réaction entre l’ozone et le polluant, et la voie radicalaire, qui permet la réaction entre les radicaux (OH<sup>•</sup>) (générés par la décomposition de l’ozone) et les composés organiques.

(b) O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : En ce système, les radicaux hydroxyles sont produits par une interaction entre l’ozone et le peroxyde d’hydrogène. La réaction globale est :



(c) UV : Cette méthode est basée sur le remplacement des produits chimiques par un rayonnement UV. Cette énergie est absorbée par les molécules du réactif qui peuvent passer à un état excité et favoriser la réaction.

(d) UV/O<sub>3</sub> : L'énergie générée par rayonnement UV agit avec O<sub>3</sub>, la réaction globale est :

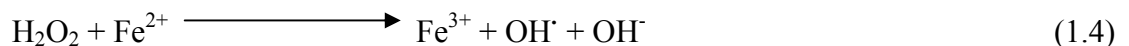


(e) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Le rayonnement doté d'une longueur d'onde inférieure à 400 nm est susceptible de décomposer les molécules H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, selon la réaction :



(f) O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C'est une méthode très puissante qui permet la minéralisation rapide et complète des polluants. C'est pour cette raison qu'elle est considérée comme étant le traitement le plus efficace pour les effluents les plus pollués.

(g) Le réactif de FENTON : Ce système consiste à produire les radicaux hydroxyles par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer (II). La réaction globale pour la production des (OH<sup>·</sup>) à pH acide est :



(h) La photocatalyse : L'interaction entre un semi-conducteur et le rayonnement UV produit des paires de trou-électron sur la surface du semi-conducteur. Les porteurs des charges réagissent avec les composés organiques. Le semi-conducteur le plus souvent utilisé dans la photocatalyse est le TiO<sub>2</sub>.

Les différentes technologies avancées d'oxydation peuvent être étudiées et comparées du point de vue coût d'une part et la diminution de la concentration du polluant d'autre part. On note qu'il existe clairement des effets synergiques quand deux systèmes d'oxydation simple ou plus sont combinés. Ainsi dans l'étude de la cinétique, on observe que la constante de la vitesse globale est constituée de trois parties qui sont : oxydation directe par irradiation UV (photolyse), oxydation directe par l'ozone et oxydation par les

radicaux libres (principalement  $\text{OH}^\cdot$ ). Cependant, le principal problème des TOAs est lié au coût élevé des réactifs tels que : ozone, peroxyde d'hydrogène et de l'énergie lumineuse.

Compte tenu, de plusieurs données bibliographiques qui confirment que le procédé photo-FENTON présente un grand rendement et un coût minime comparativement aux autres technologies avancées d'oxydation, nous avons opté pour l'étude de la dégradation du 2,4,6-trichlorophénol par ce processus. Dans le but d'obtenir un rendement maximal et éviter les inconvénients observés dans le processus photo-FENTON homogène nous avons utilisé un catalyseur à base d'argile pontée par des piliers en fer.

## CHAPITRE 2

### LE PROCEDE FENTON

#### 2.1. Historique de la réaction FENTON

En 1894, H.J.H FENTON a rapporté que les ions ferreux favorisent fortement l'oxydation de l'acide malique par le peroxyde d'hydrogène. Les travaux suivants ont prouvé que le résultat de la combinaison de  $H_2O_2$  et des sels de fer (réactif de FENTON) est un oxydant efficace pour grande variété de substrats organiques. DUTTA et coll. [25] ont fait référence aux travaux de HABER et WEISS (1934) qui indiquent le rôle du radical hydroxyle dans la réaction de FENTON. Tandis que WINK et coll. [26] ont cité les études de BRAY et GORIN (1932) qui révèlent que les espèces oxo métalliques (l'ion ferryl) sont les oxydants prédominants.

WINK et coll. [26] ont également cité les études de CAHILL et TAUBE (1952) qui rapportent que l'oxydant présent sous des conditions acides était probablement l'espèce oxo métallique. Toujours d'après WINK et coll. [26] une revue, datant de 1975, a publié que le radical d'hydroxyle est l'oxydant prédominant dans les réactions FENTON.

Il a été également rapporté par d'autres chercheurs que cette espèce n'est pas le seul intermédiaire d'oxydation, mais d'autres types d'intermédiaires existent aussi. RODRIGUEZ et coll. [27] ont rapporté les résultats de YAMAZAKI et PIETTE (1991) qui indiquent l'existence de trois types d'oxydants, il s'agit d' $OH^\cdot$  libre,  $(OH^\cdot)$  lié et l'espèce de fer de haute valence, cette dernière est probablement un ion ferryl,  $[Fe^{IV}O]^{2+}$ . Dans ce travail, on a considéré le radical  $(OH^\cdot)$  comme l'oxydant principal.

#### 2.2. Le processus FENTON homogène

Le processus avancé d'oxydation le plus fréquemment utilisé est basé sur la réaction de FENTON. Le réactif de FENTON a été efficacement employé pour traiter l'eau polluée par divers composés organiques. La réaction de FENTON est identifiée comme étant l'une



des réactions d'oxydation les plus puissantes. Sa capacité a été démontrée par la décomposition des composés organiques réfractaires synthétisés ou naturels à l'échelle industrielle [28-29]. Cette réaction possède un potentiel élevé d'oxydation, mais son application au traitement des eaux résiduaires a commencé tout récemment [30]. La capacité du réactif FENTON de production des composés biodégradables favorise son intégration comme une étape de prétraitement du procédé biologique [31]. Parmi les avantages du procédé FENTON est la simplicité et le non emploi des substances nocives ou toxiques [6].

La réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en solution aqueuse acide (la réaction FENTON) conduit à la formation des radicaux d'hydroxyle ( $\text{OH}^\cdot$ ) connus comme étant des oxydants forts des polluants organiques et aussi à la production d'ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ , selon le mécanisme suivant [32-35] :



Le Fe(III) formé dans la réaction (2.1) peut régénérer  $\text{Fe}^{2+}$  de différentes manières [36] :



Le  $\text{Fe}^{2+}$  régénéré réagit avec le peroxyde d'hydrogène, engendrant une génération catalytique des radicaux hydroxyles.

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder presque toutes les substances organiques et les minéraliser en dioxyde de carbone et en eau. Ceci est dû à leur potentiel d'oxydation élevé comparativement à celui de l'ozone (2,8 V par rapport à 2,07 V) [37-39]. Ils sont deux fois plus réactifs que le chlore et occupent la deuxième position dans la série du potentiel d'oxydation après le fluor. Le radical ( $\text{OH}^\cdot$ ) réagit avec une constante de vitesse qui se situe dans la gamme  $10^9$ - $10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [25]. Le réactif de FENTON est efficace pour un pH variant entre 2 et 4, avec un optimum de 3. A un pH élevé, le fer peut précipiter sous forme d'hydroxyde [6].

La plupart des applications environnementales de la réaction de FENTON impliquent sa modification, c'est le cas de l'utilisation des concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène, un milieu tamponné aux phosphates, des catalyseurs hétérogènes. Bien que, ces conditions ne soient pas aussi efficaces que la réaction FENTON standard, elles sont appliquées pour traiter les sols contaminés et les eaux souterraines [40].

Des recherches récentes ont montré que le réactif de FENTON peut être appliqué à traiter des sols contaminés par des produits organiques dangereux. Par exemple, les travaux de SUNG-HO KONG et coll. (1998) [41] ont montré que les sols contaminés par le pétrole peuvent être traités par les systèmes minéraux naturels de fer / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Si la concentration des radicaux d'hydroxyle dans le système de FENTON est suffisante, l'oxydation peut se poursuivre jusqu'à la formation des acides aliphatiques simples, CO<sub>2</sub> et eau. Le radical hydroxyle réagit avec les polluants à une vitesse très grande. Par exemple, le diéthylène glycol réagit avec le radical hydroxyle à une vitesse de  $2,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [42].

Aujourd'hui, il existe autant d'applications pratiques utilisant le mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>III</sup> que le mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>II</sup> [42]. Pour la plupart des réactions, le taux global de la minéralisation pour les systèmes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>III</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>II</sup> est le même. Cependant, la vitesse initiale de la minéralisation est plus élevée pour le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup> [42, 43]. La réaction initiée par les ions ferriques est nommée : réaction de FENTON modifiée (FENTON like-reaction en anglais). Les réactifs H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>III</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>II</sup> peuvent détruire les polluants organiques dans l'obscurité, bien que ni l'un ni l'autre ne puisse les minéraliser complètement [44], parce que, à certaine étape d'oxydation, Les radicaux hydroxyles sont consommés plus rapidement par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par exemple qu'ils le sont par les composés organiques [43].

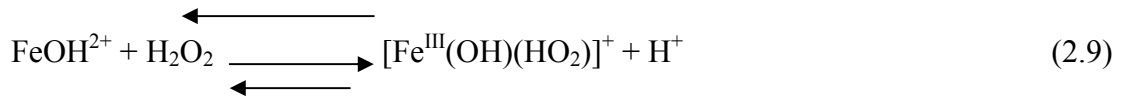
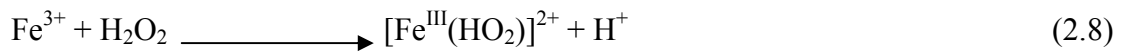


La vitesse de la réaction dans l'équation (2.3) est beaucoup plus lente que celle dans l'équation (2.1). Donc, les ions ferreux sont consommés rapidement, mais reproduits lentement. Par conséquent, la vitesse d'oxydation des composés organiques est rapide quand une grande quantité d'ions ferreux est présente entraînant ainsi la formation importante des radicaux hydroxyles. De ce fait, la réaction FENTON ralentit en raison de la faible production des ions ferreux [45].

Le réactif de FENTON se déroulant en présence d'un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par rapport au  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , est connue sous l'appellation de « FENTON-like reagent » en anglais [27].

Le mécanisme de la réaction (2.1) est plutôt compliqué et pourrait conduire à la formation des intermédiaires tels que le complexe  $\text{Fe}(\text{II})\text{-H}_2\text{O}_2$  et l'ion ferryl  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$  [32].

L'ion ferrique  $\text{Fe}(\text{III})$ , produit dans la réaction (2.1), peut également catalyser la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (réaction (2.2)). Selon des études récentes, la réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec  $\text{Fe}(\text{III})$  mène rapidement à la formation des complexes de fer(III) [32] :



La décomposition de ces complexes de fer se produit lentement entraînant la régénération des ions  $\text{Fe}(\text{II})$  :



Pour plus de simplicité, les molécules d'eau n'ont pas été représentées dans les sphères de coordination de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , (les réactions (2.8)-(2.11)) [32].

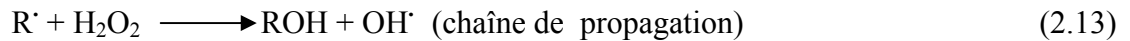
Dans le cas de la présence excessive de peroxyde d'hydrogène, la réaction FENTON se déroule seulement dans laps des premières secondes ou minutes. Après ce temps court, l'oxydation devient du type de la réaction « FENTON-like ». Jusqu'à présent, la plupart des applications pratiques ont utilisé un excès de peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, les réactions « FENTON-like » sont les plus fréquentes. Des études ont montré que le système

$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{\text{III}}$  est plus sensible au pH que la réaction FENTON. Ceci peut être expliqué par la dépendance de la concentration  $\text{Fe}^{3+}$  de la valeur du pH : pour une valeur de pH inférieure à 2, il y a inhibition de la complexation de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (Eq.(2.8)) et pour une valeur de pH supérieure à 3, la précipitation de  $\text{Fe}^{3+}$  en oxyhydroxydes amorphes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) entraîne la diminution de la concentration de fer en solution [43].

Les réactions (2.6) et (2.7) montrent l'effet éboueur sur les radicaux hydroxyles [38] :



Le mélange des produits organiques et du réactif de FENTON a pour conséquence des réactions additionnelles [équations (2.12)-(2.17)] [46] :



Le radical d'hydroxyle déclenche un mécanisme radicalaire de la dégradation des produits organiques. Une fois produits, les radicaux organiques  $\text{R}^\cdot$  peuvent mener soit à la formation des dimères dans le cas de l'absence de l'oxygène dissout soit à la formation des radicaux organiques  $\text{ROO}^\cdot$  dans le cas de la présence de l'oxygène [32].

Les radicaux  $\text{R}^\cdot$  pourraient également être oxydés par  $\text{Fe(III)}$  en régénérant  $\text{Fe(II)}$  ou être réduits par  $\text{Fe(II)}$  en régénérant le substrat parent. Les réactions secondaires entre  $\text{Fe(II)}$  et les radicaux intermédiaires ( $\text{R}^\cdot$  et  $\text{ROO}^\cdot$ ) et celles entre  $\text{Fe(III)}$  et ces radicaux ont un effet significatif sur l'état d'équilibre de  $\text{Fe(II)}$  qui représente une source principale de la

production du radical ( $\text{OH}\cdot$ ). L'état d'équilibre de  $\text{Fe(II)}$  a aussi une nette influence sur la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les produits organiques [32].

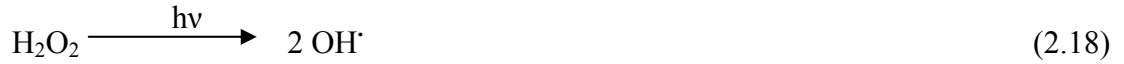
La vitesse de réaction des radicaux hydroxyles est beaucoup plus rapide que celle de leur génération. De ce fait, leur durée de vie est très courte. L'oxydation des produits organiques dépend au commencement de la réaction de la sélectivité des radicaux d'hydroxyle pour ces composés, puis de la sélectivité et de la disponibilité de ces radicaux pour propager la réaction [46].

Le réactif de FENTON est un oxydant puissant, néanmoins, il existe des espèces qui résistent à cette réaction. Ces espèces sont : les alcanes chlorés (tétrachloroéthane, trichloroéthane), n-paraffines et les acides carboxyliques à chaîne courte (maleique, oxalique, acétique et malonique). Ces espèces ont un intérêt particulier parce qu'ils sont les produits typiques de la fragmentation de molécules plus grandes. En plus, ces composés sont dotés d'une grande importance parce qu'ils sont connus comme étant des métabolites primaires qui agissent dans les cycles énergiques de la plupart des organismes vivants. Ces composés sont alors biodégradables [13, 47].

### 2.3. Le processus photo-FENTON homogène

Le mécanisme de la réaction FENTON a été connu depuis longtemps. L'amélioration la plus importante c'est l'application additionnelle de la lumière, procédé appelé photo-FENTON. Comme d'autres processus avancés d'oxydation, la réaction photo-FENTON a été développée pour éliminer les différentes substances non biodégradables et/ou toxiques. Il a été rapporté que la réaction photo-FENTON augmente de manière significative le taux de dégradation de beaucoup de polluants organiques par rapport aux réactions traditionnelles de FENTON qui se produisent dans un milieu obscur [48]. C'est pourquoi, la réaction photo-FENTON a été considérée comme une méthode de traitement de l'eau très prometteuse. L'avantage principal du processus photo-FENTON est sa sensibilité jusqu'à une longueur d'onde de 600 nm [49]. Il est connu que le  $\text{H}_2\text{O}_2$  irradié par la lumière UV ( $\lambda < 370$  nm) produit les radicaux ( $\text{OH}\cdot$ ) (Eq. (2.18)), alors que l'irradiation par UV d'une solution aqueuse acide de  $\text{Fe(III)}$  mène à la formation des radicaux ( $\text{OH}\cdot$ ) et le  $\text{Fe(II)}$  (Eq. (2.19)). Ensuite, le substrat est oxydé par ces radicaux. Par conséquent, il a été constaté que trois processus sont impliqués dans le procédé photo-

FENTON homogène qui sont : la photo décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (photolyse), la photo redox de Fe(III) et la réaction FENTON (Eqs (2.2) et (2.1)) [50] :

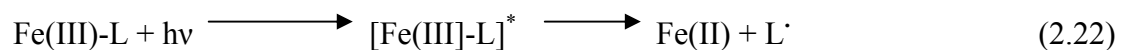


Il existe d'autres réactions impliquées dans le mécanisme de la génération du radical hydroxyle, mais les réactions citées ci-dessus sont les plus significatives. Les principaux composés qui absorbent la lumière dans le procédé photo-FENTON sont les complexes d'ions ferriques, par exemple  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{RCO}_2)]^{2+}$ . Ces derniers produisent additionnellement le Fe (II) comme le montrent les réactions suivantes [51]:



En plus, de la production de Fe(II), la réaction (2.20) donnent les radicaux  $\text{OH}^\cdot$ , alors que la réaction (2.21) conduit à une réduction du carbone organique total (COT) du système [51].

D'une manière générale, les complexes du fer jouent un rôle important dans les cycles de la réaction photo-FENTON (les ligands possibles L sont  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$  etc...). Les complexes excités de Fe(III) subissent un transfert de charge du ligand au métal. Les larges bandes d'absorption de ces complexes permettent également le déroulement de la réaction suivante dans la lumière visible [2] :



La réaction photo-FENTON a un optimum de pH à 2,8 [52], pour cette valeur approximativement la moitié du Fer est présente sous forme d'ions, l'autre moitié est présente sous forme d'espèces photo actives, comme l'ion  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Au-delà de cette valeur de pH, la concentration  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  diminue, au-dessous de cette valeur de pH, le  $\text{Fe}(\text{III})$  précipite comme hydroxydes. L'ion  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  absorbe la lumière jusqu'à des longueurs d'ondes environ 410 nm. De ce fait, la réaction photo-FENTON s'effectue efficacement avec une lumière de plus grande longueur d'onde comparativement à celle utilisée dans les autres processus avancés d'oxydation tel que  $\text{O}_3/\text{UV}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  qui exigent des longueurs d'ondes en deçà de 300 nm [17].

Le schéma 2.1 montre les réactions chimiques relatives à la formation des radicaux ( $\text{OH}^\cdot$ ) et à l'oxydation du composé organique A. Il a été rapporté que les radicaux  $\text{OH}^\cdot$  réagissent d'une façon non sélective au cours de milliseconde avec les substances organiques (HRH). Après l'oxydation de HRH par le radical ( $\text{OH}^\cdot$ ), il y a formation du radical organique  $\text{RH}^\cdot$  comme suit [53] :

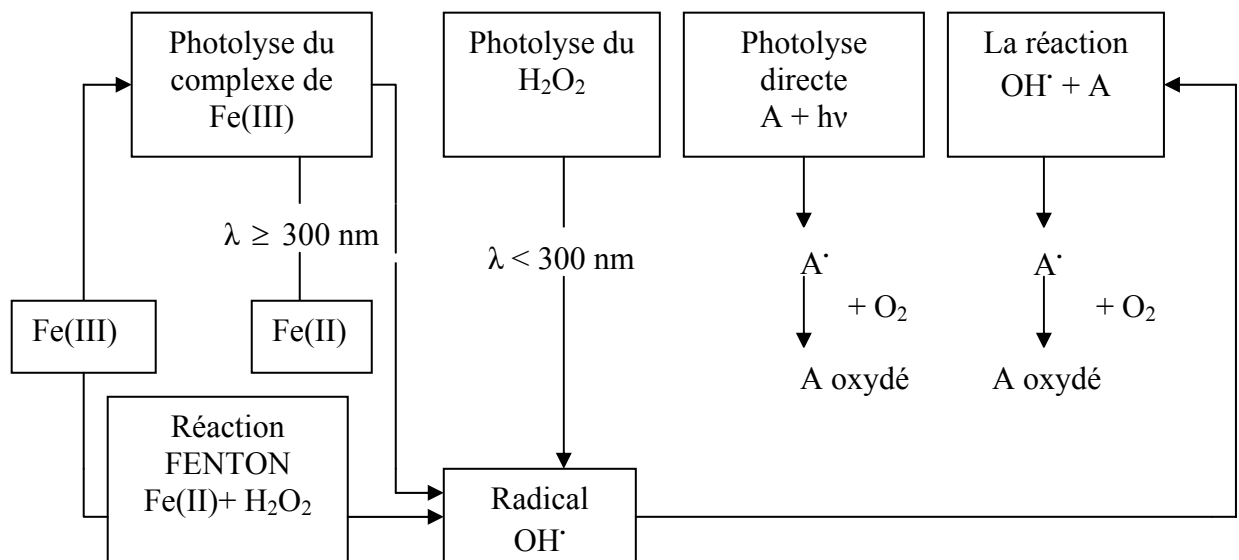
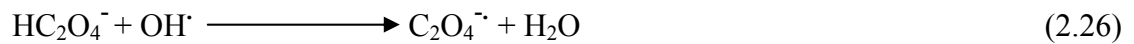


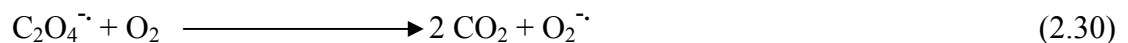
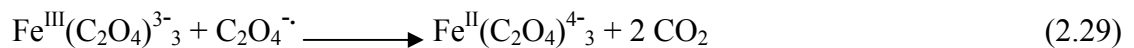
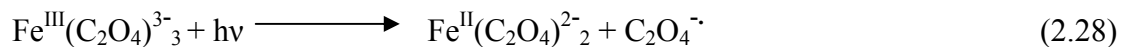
Figure 2.1 : Schéma des réactions chimiques dans le processus photo-FENTON

Le radical organique obtenu  $RH^\cdot$  réagit avec l'oxygène dissous dans l'eau, pour se transformer en radical  $O_2RH^\cdot$ . D'où l'importance de l'oxygène dissous pour le déroulement de la réaction d'oxydation. En cas d'absence d'oxygène une recombinaison défavorable entre les radicaux  $RH^\cdot$  se produit selon la réaction (2.25), et, par conséquent, la dégradation des composés organiques ne peut pas avoir lieu. D'après certains auteurs, la consommation du peroxyde d'hydrogène est rigoureusement réduite par l'addition de l'oxygène pur ou d'air [53].

Récemment, une forme modifiée du réactif FENTON a été développée, qui peut surmonter certaines contraintes rencontrées dans la réaction FENTON standard. Cette forme modifiée de la réaction FENTON est basée sur l'addition de la lumière UV et un ligand tel que l'oxalate au système  $Fe(II)/H_2O_2$ . L'oxalate forme des complexes photo actifs de  $Fe(III)$  et de  $Fe(II)$ . Les radicaux  $(OH^\cdot)$  oxydent l'oxalate,  $H_2O_2$  et  $Fe(II)$  comme le décrivent les réactions suivantes [31] :



Les complexes  $Fe(III)$ -oxalate subissent un transfert de charge du ligand au métal, (réaction (2.28)). Le radical d'oxalate peut réduire un autre complexe  $Fe(III)$ -oxalate ou réagir avec l' $O_2$  pour produire  $O_2^{\cdot-}$  (réactions (2.29) et (2.30)) [31] :



La réaction des complexes  $Fe(III)$ -oxalate avec  $H_2O_2$  est plus rapide que celle entre le  $Fe^{2+}$  (aqueux) et le  $H_2O_2$ , tandis que, lors de la photo décomposition des complexes  $Fe(III)$ -oxalate, le  $Fe(III)$  est réduit à  $Fe(II)$  plus rapidement que la réduction du  $Fe(II)$  dans le processus FENTON standard. La présence du ligand d'oxalate augmente la solubilité de  $Fe$  limitant ainsi la formation des floculations et des précipités de fer et augmentant



l'efficacité de ce processus pour un large choix de pH comparativement au réactif FENTON [31].

La combinaison d'un processus avancé d'oxydation avec un traitement biologique est un procédé intéressant pour le traitement des eaux usées. Compte tenu que la méthode photo-FENTON est une étape préliminaire au traitement biologique, il est nécessaire d'ajuster le pH deux fois. D'abord, un pH acide au-deçà de 4 pour exécuter la méthode photo-FENTON, ensuite un pH neutre pour le traitement biologique. Quand le procédé photo-FENTON est employé comme prétraitement, la lumière du soleil peut être utilisée pour réduire les coûts énergétiques et préserver l'environnement [30].

#### 2.4. Généralités sur le processus FENTON hétérogène

Il existe deux inconvénients dans l'application du processus FENTON qui sont [2, 34] :

- ✓ il est nécessaire d'acidifier l'eau avant l'emploi parce que la gamme de pH est limitée,
- ✓ Il est impératif de récupérer le fer après la fin du traitement.

L'optimisation du processus FENTON homogène est un défi à relever. Etant donné que les réactions homogènes de  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  exigent jusqu'à 50-80 ppm d'ions de Fer en solution [54], ces concentrations dépassent largement les 2 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$  recommandées par les directives de la Communauté Economique Européenne pour les eaux déchargées directement dans l'environnement (la CEE, 1982) [55-54]. La Communauté Economique Européenne recommande aussi que les eaux déchargées dans une installation de traitement biologique municipale ne doivent pas contenir plus de 20 ppm d'ions de fer. Afin d'éliminer ces quantités considérables des ions de fer, il est utile de procéder à leur précipitation impliquant ainsi des coûts supplémentaires [54]. Des travaux ont montré que l'utilisation répétée de la boue de fer n'a aucune conséquence négative sur son activité catalytique, c'est pourquoi sur le plan économique, il est avantageux d'utiliser les boues de fer à plusieurs reprises [55].

Des travaux récents qui ont visé à étendre l'application de la réaction photo-FENTON pour des solutions neutres et alcalines, ont aboutit à des résultats prometteurs. Comme le développement des membranes qui fixe des clusters des ions de fer et maintient

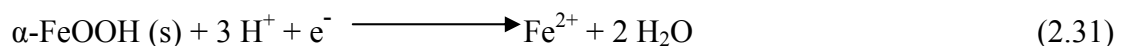
ces derniers en activité pour permettre la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ces membranes ont donc permis d'effectuer la réaction photo-FENTON dans une large gamme de pH sans en tant se préoccuper de la séparation de fer à la fin du traitement [2, 49, 54].

En principe, les précédentes difficultés sont également surmontées, en utilisant des catalyseurs hétérogènes. Cependant, quelques tentatives seulement ont été faites pour évaluer le potentiel de ces catalyseurs. Récemment des résultats préliminaires relatifs à l'oxydation du phénol ont été rapportés, concernant l'activité catalytique des zéolites contenant le fer et des argiles pontées. Des catalyseurs stables avec un minimal, sinon aucune lixiviation du métal de transition ont été développés [34]. D'autres études effectuées avec des catalyseurs à base d'argile pontées par des complexes d'hydroxyde de fer ou des complexes mixtes Al-Cu ou Al-Fe prouvent que les argiles pontées mixtes ont les meilleurs résultats de l'oxydation totale des composés organiques, en employant le peroxyde d'hydrogène [56].

Des minerais, tels que la goethite, l'hématite, et la magnétite sont utilisées comme des catalyseurs dans la réaction FENTON hétérogène [57].

### 2.5. Le mécanisme du FENTON hétérogène

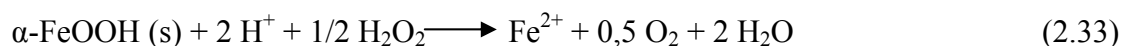
La réaction entre la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) et le peroxyde d'hydrogène produit des ions ferreux à partir de la dissolution réductrice de la goethite comme il est décrit ci dessous [58] :



Le peroxyde d'hydrogène fourni les électrons :



En combinant les réactions (2.31) et (2.32) la réaction suivante est obtenue :



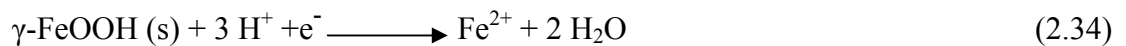
Le radical hydroxyle est alors produit par la réaction de FENTON :



Des ions ferreux et ferrique sont produits pendant la réaction d'oxydation. Le fer total dissous est alors mesuré par absorption atomique [58].

Dans le cas d'emploi de la goethite comme catalyseur dans le processus FENTON hétérogène, ce dernier présente des possibilités intéressantes dans le traitement des rejets dangereux, ceci est dû à la présence de la goethite dans le sol. Par exemple, certains auteurs ont constaté que le pentachlorophénol et le trichloroéthylène adsorbés sur les particules de sables sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène. Dans un autre exemple, des études ont montré, qu'il y a une réaction d'oxydation du chlorure de n-butyle par les radicaux hydroxyles issus de l'interaction du peroxyde d'hydrogène avec les particules de la goethite [58].

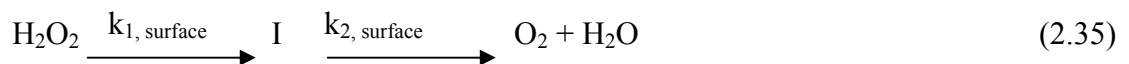
SHANSHAN CHOU et CHIHPIH HUANG (1999) [57] ont développé un nouveau catalyseur granulaire ( $\gamma$ -FeOOH), et ont montré son efficacité pour oxydation de l'acide benzoïque (BA) et le 2,4,6-trichlorophénol. Ils ont constaté également que la dissolution réductrice de  $\gamma$ -FeOOH mène à la formation des ions de fer selon la réaction suivante [57, 59]:



Il a été rapporté que le taux de dissolution réductrice de la goethite dépend du pH et de la concentration du réducteur organique [59].

Bien que le fer dissous augmente le taux de dégradation des polluants, il provoque la diminution de l'activité de transfert d'électron en précipitant sur la surface du catalyseur [41].

MILLER et VALENTINE (1995) ont adopté le modèle proposé par ONO et coll. (1977) et ont suggéré le mécanisme suivant [60-61] :



Où I sont des intermédiaires par (exemple  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ),  $k_{1, \text{surface}}$  et  $k_{2, \text{surface}}$  sont les constantes de vitesse sur la surface d'oxyde de fer, et  $k_{3, \text{solution}}$  la constante de vitesse dans la solution.

## 2.6. La cinétique

Beaucoup d'auteurs affirment que, pour une faible variation, l'expression de la vitesse de photo minéralisation des polluants organiques suit la loi de LANGMUIR-HINSHELWOOD (L-H). Quatre cas sont alors possibles [62] :

- La réaction a lieu entre deux substances adsorbées.
- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution.
- La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H ait été rapidement utilisée dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et l'ordre sont «apparents». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ils n'ont pas de réalité physique, et ne peuvent être utilisés pour identifier les réactions de surface.

Dans le traitement des données à partir du modèle L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans ces conditions, deux situations extrêmes sont définies pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur : (i) le substrat et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur (ii) le réactant et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes sites actifs du catalyseur.

En accord avec le modèle de L-H, la vitesse de réaction ( $r$ ) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat ( $\theta_x$ ) l'expression obtenue est la suivante [62] :

$$r = \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad (2.37)$$

$$r = \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (2.38)$$

Où  $k_r$  est la constante de vitesse de la réaction,  $K$  est la constante d'adsorption du réactant,  $C$  est la concentration au temps  $t$ ,  $K_s$  est la constante d'adsorption du solvant et  $C_s$  la concentration en solvant (dans l'eau  $C_s \approx 55,5$  M). Comme  $C \ll C_s$  et  $C_s$  est pratiquement constant, la partie recouverte par l'eau est toujours identique. En intégrant l'équation précédente, on obtient :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1 + k_s C_s} (C_0 - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad (2.39)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K (C_0 - C) = k_r K t \quad (2.40)$$

Quand  $C_0$  est très faible, l'équation peut être réduite en une équation de cinétique du premier ordre [62] :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad (2.41)$$

Ainsi, si  $\ln(C_0/C)$  est tracé en fonction du temps (ou, de l'énergie accumulée), une droite est obtenue qui permet de déterminer la constante de vitesse apparente. De même, aux fortes concentrations, les équations peuvent être simplifiées pour s'adapter à l'ordre zéro. L'équation devient alors  $(C_0 - C) = k_r t$ .

En adoptant le modèle L-H, et en se basant sur des données expérimentales des droites sont obtenues par le principe de linéarité des équations. Dans le but d'estimer les paramètres, il est usuel d'écrire l'équation (2.38) comme suit [63] :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (2.42)$$

Finalement, les équations (2.43) et (2.44) sont obtenues à partir des équations (2.39) et (2.40) où la concentration est la moitié de la concentration initiale  $(C/C_0) = 0,5$  [62] :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)(1 + K_s C_s)}{k_r K} + \frac{0,5 C_0}{k_r} \quad (2.43)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_r K} + \frac{0,5C_0}{k_r} \quad (2.44)$$

La photo décomposition conduit à des intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur. La concentration de ces intermédiaires varie en fonction de la vitesse de leur minéralisation. L'équation (2.38) devient alors :

$$r = \frac{k_r K C}{1 + K C + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (2.45)$$

où  $i$  est le nombre d'intermédiaires formés durant la dégradation (le solvant est inclus dans la somme).

La connaissance des vitesses de réaction et comment la vitesse de réaction est influencée par les différents paramètres est importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. Les constantes de vitesses de réaction de L-H sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales. Une fois que les constantes  $k_r$  et  $K$  ont été évaluées, la disparition du réactant peut être estimée si tous les facteurs restent constants. Ainsi, une série de tests à différentes concentrations en substrat ont été nécessaires pour démontrer que les résultats expérimentaux peuvent être ajustés avec ce modèle.

Très peu d'attention a été prêtée pour l'inclusion du flux de photons dans le modèle cinétique. Les modèles proposés sont donc applicables uniquement pour le réacteur utilisé dans la recherche [10].

## 2.7. Evaluation du coût

Aujourd'hui, L'évaluation du coût de traitement de l'eau représente un paramètre important, les coûts globaux sont la somme des frais d'investissements, d'exploitation et d'entretien. Pour un traitement à l'échelle industrielle, les coûts dépendent directement de la nature et de la concentration du polluant d'une part et du débit de l'effluent et la configuration du réacteur d'autre part [14].

Cependant, il est nécessaire de préciser que les coûts diminuent considérablement dans le cas des traitements photo-catalytiques utilisant la lumière solaire [14].

## 2.8. Le traitement solaire

Les sources artificielles de la lumière qui sont à la fois coûteuse et instables, consomment aussi de grandes quantités de courant électrique. Ces problèmes peuvent être surmontés par l'application de la lumière du soleil [49].

La lampe de mercure est habituellement utilisée comme source de rayonnement UV. Cependant, elle représente des inconvénients dus à son faible efficacité et intensité. Récemment, des lampes UV ont été rigoureusement améliorées et de nouveau type de lampes UV qui est la lampe flash de xénon a été développée pour améliorer l'efficacité [16].

Comparativement à d'autres techniques, les désinfections solaires et les techniques de traitement des substances polluantes par la lumière directe du soleil offrent les avantages d'être relativement bon marché. Le procédé de désinfection d'eau potable en utilisant la lumière du soleil peut être une alternative ou/et un complément à la chloration. Actuellement, des études sont entamées relatives à l'effet de la lumière du soleil sur la dégradation des trihalométhanes (THMs) et leurs précurseurs [64].

## 2.9. Les essais de lixiviation

Les essais de lixiviation sont effectués suivant deux méthodes. Dans la première méthode, le but est de savoir si le peu du métal dissous est responsable de l'activité catalytique observée. Pour cela, après la réaction d'oxydation, on filtre le catalyseur à la température des essais catalytiques afin d'empêcher la réadsorption possible du métal lixivié pendant le refroidissement de la solution. Puis le substrat et le peroxyde d'hydrogène sont ajoutés à la solution avec les mêmes concentrations utilisées avant les essais catalytiques. En l'absence du catalyseur, la conversion du substrat est mesurée en fonction du temps. Si les ions du fer dissous sont responsables du comportement catalytique, une réactivité identique à celle observée durant la réaction qui se déroule en présence du catalyseur est prévue [34].

La deuxième méthode consiste à vérifier le potentiel de la lixiviation du métal du catalyseur par l'analyse de la solution par la spectroscopie d'adsorption atomique ou la chromatographie d'ions. Dans ce cas, le catalyseur est également filtré à la température de

la réaction catalytique. Cette méthode permet le dosage des ions du métal dissous en solution [34].

### 2.10. Le pH

Les réactions FENTON dépendent fortement du pH. La valeur du pH influence directement et indirectement sur l'oxydation des substances organiques. Il est connu que les réactions FENTON ont plus d'efficacité pour l'oxydation des composés organiques dans les conditions acides que dans les conditions neutres ; cependant, l'ajustement du pH d'abord acide puis neutre exige l'utilisation excessive des produits chimiques [42].

La gamme optimale de pH est 2,8-3. Pour des valeurs de pH au-dessus de 4 la dégradation des composés organiques diminue fortement, ceci est dû à la réduction de la transmission du rayonnement suite à la formation des précipités de fer [30]. Etant donné que c'est la gamme optimale de pH pour la dégradation de différents composés, il est évident que cette gamme correspond à une formation optimale du radical (OH<sup>•</sup>) [65].

### 2.11. Le fer

Non seulement le fer est un élément important et omniprésent dans la nature, il est employé fréquemment dans le traitement des eaux. Depuis des années, le fer a été utilisé comme coagulant, adsorbant et catalyseur dans le traitement des eaux, néanmoins dans la plupart des cas, ces applications n'ont pas été optimisées [31].

La forte concentration de sel de fer provoque une turbidité brune qui gêne l'absorption de la lumière UV requise pour la photodécomposition d'un côté et cause la recombinaison des radicaux OH<sup>•</sup> d'un autre côté. Il est préférable que le rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) soit aussi faible que possible, de sorte que la recombinaison peut être évitée et la formation de boue limitée [30].

### 2.12. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant chimique efficace, facile à l'emploi et approprié pour une large utilisation. Le peroxyde d'hydrogène a un potentiel d'oxydation  $E^0 = -1,80 \text{ V}$  à pH = 0 et  $E^0 = -0,87 \text{ V}$  à pH = 4. Son application pour le traitement de divers polluants organiques et inorganiques est bien démontrée [28]. Au début, il a été employé



pour réduire l'odeur au niveau des usines de traitement des eaux résiduaires, et depuis, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est considéré comme un agent oxydant dans le traitement des eaux résiduaires [45, 58]. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant non polluant, s'il n'est pas consommé rapidement au cours de l'oxydation, il se décompose en donnant uniquement le  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ . C'est pour cela son utilisation est conforme aux règlements d'environnement stricts [17, 45].

L'ozone et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  comptent parmi les oxydants les plus intéressants, parce qu'ils sont actifs même à température ambiante et donnent le  $\text{O}_2$  et le  $\text{H}_2\text{O}$  comme produits finaux. L'ozonation est une technologie connue pour le traitement des eaux, mais l'hydrosolubilité limitée de l'ozone à la pression atmosphérique et sa courte durée de vie rend ce processus coûteux. Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est l'oxydant préféré dans ce cas. En plus, le peroxyde d'hydrogène est plus adapté pour la dégradation des composés récalcitrants [34]. Certains polluants sont oxydés en composés biodégradables par le peroxyde d'hydrogène, et l'oxygène formé à partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  contribue à l'augmentation de la biodégradabilité. Il est utile de préciser que le peroxyde d'hydrogène développe une toxicité pour les microorganismes quand sa concentration dépasse la valeur de  $5,0 \cdot 10^{-2}$  M [45]. S'il est utilisé seul, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'est pas rentable dans le cas de l'oxydation des composés aromatiques fortement chlorés ou nitrates. En général, le peroxyde d'hydrogène se combine avec la lumière UV, les sels de fer ou l'ozone pour former une quantité importante des radicaux hydroxyles [28, 58].

### 2.13. Les radicaux hydroxyles

Les radicaux ( $\text{OH}^\cdot$ ) sont des espèces très réactives, ils oxydent la plupart des molécules organiques, avec une constante de vitesse variant de  $10^6$  à  $10^9$   $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ils sont caractérisés par une faible sélectivité [24]. Dans les eaux naturelles, l' $\text{OH}^\cdot$  est produit par un certain nombre de mécanismes par exemple la photolyse de nitrate par la suite des traces de polluants organiques sont dégradées. Les principales propriétés du radical d'hydroxyle sont un potentiel d'oxydation élevé et une possibilité de sa formation par plusieurs méthodes [66].

Parmi les méthodes évoquées ci-dessus, on cite les méthodes qui consistent à combiner l'ozone avec la lumière UV, l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde

d'hydrogène avec la lumière UV, le peroxyde d'hydrogène avec l'ion ferreux ou ferrique et la photo catalyse [66-67]. La réaction photochimique entre Fe (III) et l'eau produit aussi les radicaux OH<sup>•</sup> comme suit [66] :



Cette réaction n'est pas considérée comme une source importante des radicaux d'hydroxyle comparativement à leur production suite à la combinaison du peroxyde d'hydrogène à la lumière UV, mais elle constitue une source bon marché de cette espèce oxydante [29].

#### 2.14. Le 2,4,6-trichlorophénol

La toxicité des chlorophénols vis à vis de nombreux organismes se traduit par une gamme étendue d'utilisations dans les domaines suivants : herbicides, défoliant, fongicides, bactéricide, germicides [68].

Le 2,4,6-trichlorophénol (TCP) est plus précisément employé comme agent de protection des bois. Il sert également d'intermédiaire de synthèse dans la fabrication de substances phytosanitaires. Le TCP est présent dans les effluents des industries de production du fer, de l'acier, des composants électriques, des équipements photographiques, des produits pharmaceutiques des produits organiques, des matières plastiques, et du papier. Le traitement de l'eau par le chlore peut également induire la formation de chlorophénols en particulier le 2,4,6-TCP. En effet, les chlorophénols confèrent à l'eau un mauvais goût et une mauvaise odeur, hauts risques sanitaires, pour des concentrations de l'ordre de ppb. D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la Concentration Maximale Admissible (CMA) du 2,4,6-trichlorophénol est de 0,005 mg/l.

Le TCP est classé par l'Union européenne «substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante » [68].

Les expériences ont montré que l'addition régulière du 2,4,6-trichlorophénol à la nourriture consommée par les rats et les souris a causé la leucémie aux rats et le cancer de

foie chez les souris, ce qui suggère que le 2,4,6-TCP puisse être cancérigène. Le Département de la santé et des Services Humains a indiqué que le 2,4,6-TCP peut être à l'origine des maladies cancérigènes. L'Agence Internationale des Recherches sur le cancer (IARC) a déterminé que le groupe des chlorophénols est probablement cancérigène pour l'homme. L'Agence Américaine de Protection de L'Environnement (EPA) a déterminé que le 2,4,6-TCP est probablement cancérigène [69].

## CHAPITRE 3

### LES ARGILES ET LES PRODUITS PONTES

#### 3.1. Introduction

Les argiles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre et leur rôle dans la biotope est considérable grâce à un ensemble de propriétés très particulières [70] :

- capacité de dispersion et de formation de colloïdes,
- capacité d'échange cationique (et anionique),
- adsorption aisée de nombreux corps organiques et minéraux,
- et gonflement parfois très important.

La technologie humaine a mis à profit les propriétés de ces minéraux dans des domaines aussi divers tels que la papeterie, les céramiques, les forages pétroliers, etc.... [70].

L'histoire de l'utilisation des argiles dans le domaine de la catalyse est très ancienne. En 1865, déjà VON LIEBIG s'intéressait aux propriétés de la poudre de porcelaine capable de catalyser la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène en eau à des températures et pressions où ces gaz ne réagissent pas spontanément [71].

Dés lors, plusieurs autres réactions organiques ont été étudiées, mais nous pouvons avancer, sans doute, que les argiles ont trouvé l'application la plus importante dans les procédés de craquage catalytique utilisés dans la production des essences [71].

En 1936, on a employé pour la première fois les argiles activées par traitement acide dans les procédés de craquage catalytique. Bien qu'en 1964, les argiles modifiées ou activées par traitement acide ou par échange ionique aient été remplacées par les zéolites et les aluminosilicates dans les procédés de craquage, elles s'avèrent toujours être des catalyseurs efficaces dans beaucoup de réactions organiques [72].

Ce sont les problèmes de déshydratation et d'effondrement de la structure à partir de 200°C qui pénalisent les argiles à feuillets. Ces limitations ont été surmontées récemment par l'intercalation de complexes cationiques de taille considérable agissant comme des piliers de la structure et permettant la conservation de la structure « ouverte » même à des températures supérieures à 200°C. C'est à partir de ces transformations que l'on est arrivé au concept des solides appelés argiles à piliers (de l'anglais pillard clays) [73].

En 1973, l'embargo du pétrole a stimulé la recherche et le développement des argiles à piliers. Les argiles à piliers possèdent des structures poreuses avec un diamètre de pore plus grand que celui des zéolites et une acidité aussi forte que celle des zéolites Y. Ces matériaux sont caractérisés par une activité élevée et une stabilité thermique jusqu'à 600°C [72].

### 3.2. Généralités sur la structure des minéraux argileux

Selon GRIM (1953), les littératures éditées avant 1920 ont indiqué différents concepts concernant la composition fondamentale des matériaux d'argiles. Les analyses chimiques ont montré que de tels matériaux sont composés, en général, d'alumine, de silice d'eau, et il y a parfois présence de différents taux de fer, d'alcalino-terreux et d'alcalis. Plusieurs concepts ont présenté différentes idées relatives à la façon dont sont organisés les constituants chimiques dans les matériaux d'argiles. L'idée qui persistait c'est celle qui indiquait que les argiles sont présentes dans des mélanges amorphes sans aucune structure définie. Une autre idée était que le minéral kaolinite est le constituant essentiel de tous les matériaux d'argiles et que tous les éléments ne s'adaptent pas avec la composition de la kaolinite, sont considérés comme des impuretés. Une autre suggestion était que les matériaux d'argiles se composent de presque tous les minerais s'ils sont assez petits de taille : la limite supérieure environ 1  $\mu\text{m}$ . Cependant, des années auparavant, LE CHATELIER (1887) et LOWEISTEIN (1909) ont mis la suggestion que de tels matériaux sont constitués d'un nombre limité de minéraux cristallins sous forme de particules extrêmement fines. C'est le concept des minéraux argileux (clay mineral concept) [74].

A présent, nous savons que les matériaux d'argiles se composent essentiellement de particules cristallines extrêmement petites. Ils sont, en général, sous formes de feuillets

d'où leurs noms de phyllite. Ils appartiennent au groupe de phyllosilicates [75]. L'unité élémentaire des argiles phylliteuses est formée de plusieurs mailles regroupées en feuillets continus dans les dimensions a et b et empilées les uns sur les autres dans la direction c. La structure du feuillet de la montmorillonite est représentée schématiquement sur les figures 3.1, 3.2 [74, 76].

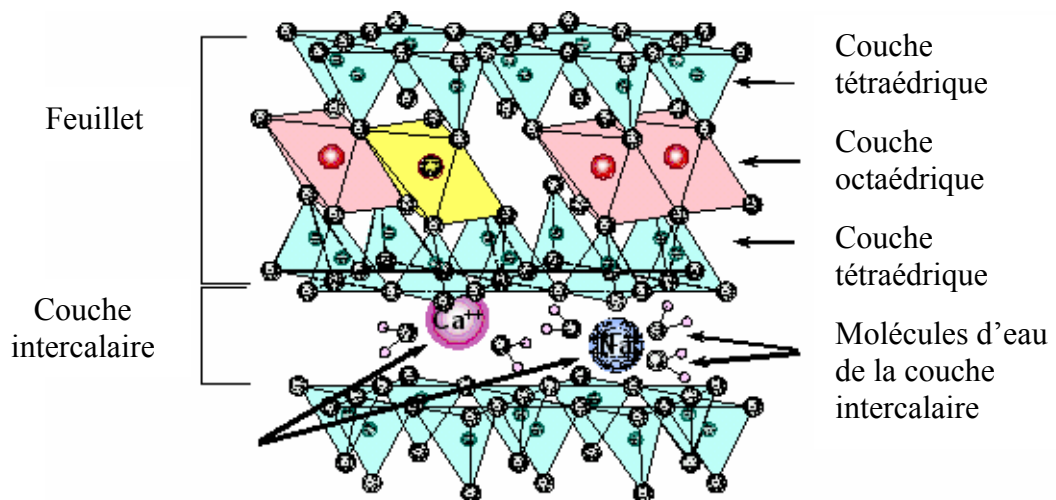


Figure 3.1 : Schéma de l'empilement des feuillets de la montmorillonite

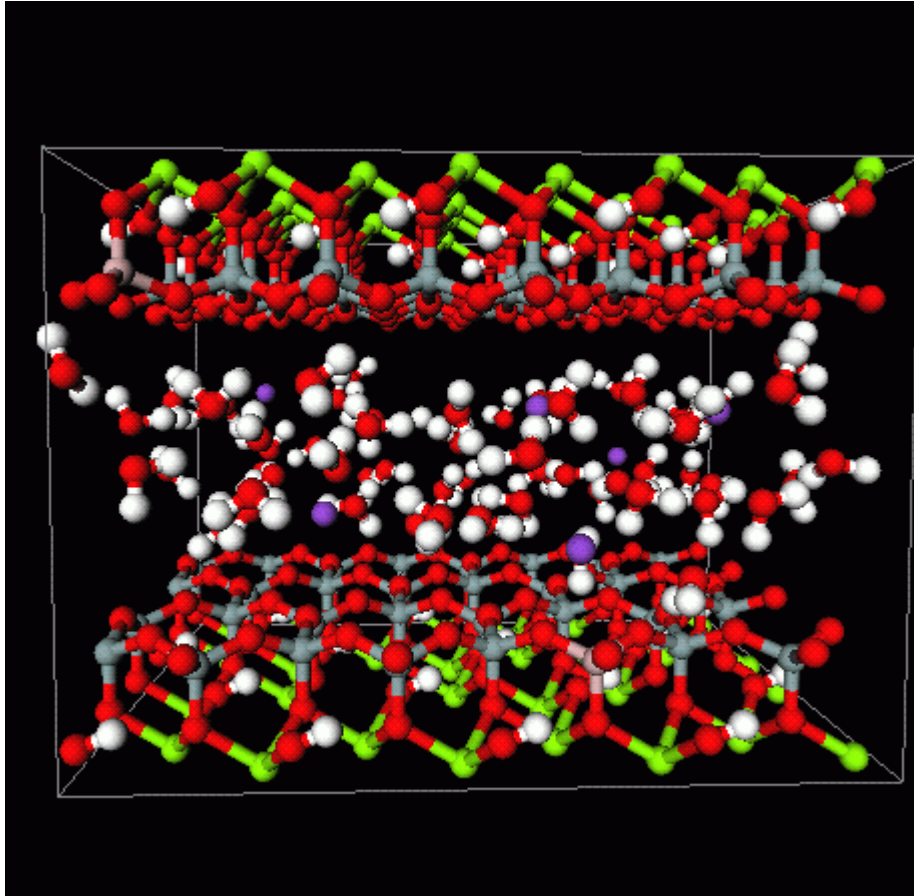


Figure 3.2 : Structure schématique de la montmorillonite

La structure cristalline du feuillet élémentaire des argiles, en général, est définie par deux motifs structuraux : le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'alumine [73]:

- Le tétraèdre de silice est formé d'un atome de silicium lié à quatre atomes d'oxygène représentés schématiquement sur la figure 3.3. Ces tétraèdres s'agencent pour former une couche bidimensionnelle par la mise en commun de 3 oxygènes avec les trois tétraèdres voisins.
- L'octaèdre est constitué par deux pyramides à base carrée accolées avec un oxygène à chacun des 6 sommets et centrées généralement sur cation  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  et  $Mg^{2+}$  (aluminium, fer, magnésium). Les octaèdres s'agencent également en une couche bidimensionnelle par la mise en commun de 4 oxygènes avec les 4 octaèdres voisins (figure 3.4).

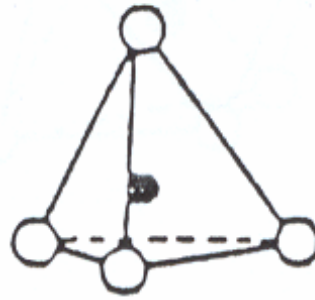


Figure 3.3 : Tétraèdre de silice.

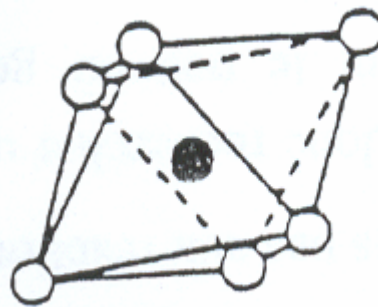


Figure 3.4 : L'octaèdre.

Les phyllosilicates sont classés selon les types de feuillets qui les composent. Ces feuillets sont formés par l'accolement des couches tétraédriques et octaédriques. Ainsi, la montmorillonite qui est le matériau de base de ce travail est constituée par l'empilement de feuillet 2/1, c'est à dire, comprenant deux couches tétraédriques de silice encadrant une couche octaédrique d'aluminium [73].

Dans le réseau cristallin de la montmorillonite, il existe des substitutions atomiques principalement en couche octaédrique où une partie de l'aluminium est remplacée par un cation divalent, en général, le magnésium. Mais il existe généralement, dans la nature, des montmorillonites contenant des proportions non négligeables de fer ou de manganèse. Ces diverses substitutions confèrent au feuillet une charge globale négative compensée par des cations appelés cations compensateurs monovalents  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou divalents  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  qui se placent dans l'espace interfolier [70].



Ces cations compensateurs se trouvent, à l'état hydraté, mobiles entre les plans des feuillets, et par, conséquent, en excellente position d'échange, et confèrent aux argiles une propriété importante définie par la capacité d'échange cationique ou la C.E.C s'exprime en milliéquivalents par 100 g d'argile [76].

### 3.3. Classification des argiles

La nomenclature et la classification des argiles sont assez complexes. Nous pouvons, tout d'abord, les diviser en monophyllites, constituées par la succession d'un seul type de feuillet, et en polyphyllites formées par l'empilement de feuillets de type différents. Ces dernières sont également appelées édifices interstratifiés. Bien que beaucoup d'argiles constituant les sédiments soient en fait des interstratifiés, nous ne décrivons ici que les principales argiles monophylliteuses [77].

Ces minéraux peuvent être divisés en quatre grands groupes selon l'épaisseur des feuillets.

Ce sont [77] :

- le groupe des kandites qui comprend la kaolinite et ses polymorphes dickite et nacrite, l'halloysite, etc.... L'épaisseur est de 7 Å.
- le groupe de l'illite qui comprend aussi la glauconite et les hydromicas. L'épaisseur est de 10 Å.
- le groupe des smectites qui comprend la montmorillonite, la nontronite, la saponite, la beidellite, etc.... L'épaisseur du feuillet est variable mais voisine de 15 Å.
- et le groupe de la vermiculite où l'épaisseur est voisine de 14,5 Å quand le minéral est entièrement hydraté.

### 3.4. La bentonite

Le terme bentonite a été utilisé pour la première fois par KNIGHT (1898) pour une argile en plastique fortement colloïdale trouvée dans les lits crétacés du Wyoming. La bentonite a la caractéristique unique de gonfler à plusieurs fois son volume initial une fois placée dans l'eau et de former les gels thixotropiques avec l'eau même avec une quantité d'argile relativement faible. En 1917, HEWETT a indiqué que la bentonite est formée suite aux altérations des cendres volcaniques. En 1926, ROSS et SHANNON ont précisé que de

telles argiles se composent en grande partie de minerais d'argiles de montmorillonite et qu'elles sont fortement colloïdales et plastiques [74].

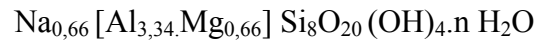
Actuellement, la structure généralement admise pour des minerais de montmorillonite est en accord avec la suggestion originale faite en 1933 par HOFMANN et coll. et modifiée par MARSHALL (1935), MAEGDEFRAU et HOFMANN (1937), et HENDRICKS (1942). Selon ce concept, la montmorillonite se compose d'unités faites de deux couches tétraédriques de silice avec une couche centrale octaédrique d'alumine, c'est à dire l'empilement de feuillets 2/1. Dans la structure de la montmorillonite, l'eau et d'autres molécules polaires peuvent entrer dans l'espace interfolier [74].

La formule théorique pour la structure de montmorillonite sans les substitutions isomorphes est la suivante :  $[(OH)_4Si_8Al_4O_{20}] \cdot n H_2O$ . Cependant, la composition réelle de la montmorillonite en est toujours différente et ce, selon deux points de vue [74] :

- Le premier est lié aux substitutions à l'intérieur du feuillet. En effet le silicium peut être partiellement remplacé par l'aluminium dans la couche tétraédrique, et l'aluminium par le fer ou le magnésium, dans la couche octaédrique. Dans la couche tétraédrique, la substitution du silicium par l'aluminium semble être limitée à moins de 15%.
- Le deuxième point de vue, et qui est étroitement lié au premier, est relatif au déséquilibre de charge à l'intérieur du feuillet. Cela est justement dû à ces substitutions, lorsque des cations de valence élevée ( $Si^{4+}, Al^{3+}$ ), dans la couche octaédrique ou tétraédrique, sont remplacés par des cations de valence moins élevée ( $Al^{3+}, Mg^{2+}$ ) respectivement, ce qui laisse une lacune de charge positive.

Différentes analyses ont évalué la déficience moyenne de charge positive sur le feuillet à « -0.66 » par maille (équivalent à la substitution de deux aluminiums ou deux siliciums par deux magnésiums ou deux aluminiums pour chaque trois mailles). Ce manque de charge positive est équilibré par l'adsorption de cations échangeables entre les feuillets ainsi qu'à leurs bordures [74].

Compte tenu de ces modifications, la formule de la montmorillonite est notée comme suit [73] :



### 3.5. Echange ionique

Les minerais d'argile ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les maintenir dans un état échangeable. La capacité d'échange est mesurée en milliéquivalents par gramme ou, plus fréquemment, par 100 grammes. Les cations échangeables communs sont le calcium, le magnésium, l'hydrogène, le potassium, l'ammonium et le sodium, fréquemment dans ces environs et dans cet ordre d'abondance. Les anions communs sont le chlore, le phosphate, le nitrate et le sulfate. L'abondance relative des anions n'est pas encore connue. La capacité cationique de la montmorillonite varie entre 80-150 milliéquivalents par 100 grammes [74].

### 3.6. Les argiles pontées

Les minerais d'argiles de smectite sont utilisés comme catalyseurs et supports. Néanmoins, ils ont une faible efficacité d'adsorption par rapport aux charbons actifs connus pour leur haute capacité de déplacement des toxiques organiques des effluents aqueux [78].

Bien que les charbons actifs puissent être régénérés thermiquement, une fraction substantielle de ces matériaux est perdue après chaque cycle d'oxydation. A l'échelle industrielle, ces pertes d'adsorbants ont un impact économique important. En ces dernières années, les recherches ont pour objectif la conception d'un adsorbant inorganique recyclable. Ces recherches ont aboutit à l'utilisation des matériaux d'argile comme adsorbant. Mais, une modification chimique de la surface d'argile de smectite est nécessaire afin d'utiliser efficacement leur superficie interne élevée ( $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [78].

Dans une approche relative à la modification chimique d'argiles, les cations inorganiques employés comme agent de pontage ont été remplacés par des cations organiques. Des travaux ont démontré que ces cations organiques en présence d'argiles forment des véritables complexes argilos-organiques, très efficaces pour l'adsorption d'une variété de polluants organiques. On prend l'exemple des phénols chlorés qui représentent

une des classes des polluants prioritaires à éliminer des rejets de rebut et des eaux souterraines [78].

Dans une autre approche, le remplacement des cations échangeables tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  par des cations de métal de transition a pour conséquence l'augmentation de l'activité catalytique. Ainsi, la montmorillonite peut être pontée par les polymères constitués de grands cations inorganiques qui forment des piliers dans l'espace de la couche intercalaire [79].

Vers la fin des années 1970, les chercheurs ont développé les argiles pontées pour la première fois. Elles sont obtenues par l'échange ionique des argiles de smectite avec les poly-cations en métal qui s'intercalent entre les couches d'argiles [80]. La figure 3.5 donne une description schématique de l'intercalation.

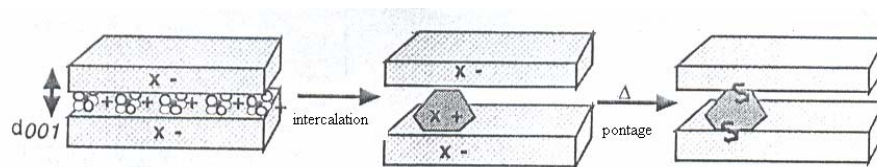


Figure 3.5 : Description schématique de l'intercalation et formation des piliers dans l'argile.

En 1984, suite au développement du raffinage du pétrole et de la production de produits chimiques, on a enregistré une nette augmentation de la consommation mondiale de catalyseurs dépassant la somme de deux milliards de dollars (CHEMICAL WEEK, june 26, 1984). Des fournisseurs de catalyseurs et même les compagnies de pétrole se sont consacrés pour le développement de nouveaux catalyseurs possédant des avantages technologiques nécessaires pour concurrencer dans le marché. En raison du coût réduit des argiles pontées d'un côté et leur activité considérable d'un autre côté, elles ont suscité l'attention considérable des ingénieurs de pétrole [81].

Les argiles de la classe de smectite particulièrement la montmorillonite, la beidellite, la hectorite et la saponite, sont des argiles naturelles généralement utilisées dans la préparation des argiles pontées [72].

Les argiles pontées sont caractérisées par une acidité ajustable, une porosité régulière et une stabilité thermique relativement élevée, ces propriétés sont similaires à

celles des zéolites [82]. En réalité, l'analogie existante entre les zéolites et les argiles pontées constitue la base du développement du pontage des argiles. Certains chercheurs utilisent le terme «zéolites bidimensionnels», en faisant allusion aux argiles pontées [83].

La structure des argiles pontées de la classe de smectite est caractérisée par la taille des pores définie par l'étroitesse de l'espace interfolier et de la dimension de l'agent intercalant [84]. Divers précurseurs de différents éléments ont été employés en tant qu'agents de pontage. Parmi les principales espèces de pontage des argiles citées dans la littérature, il y a Les composés polymériques d'Al, de Zr, de Cr et de Ti. La préparation d'argiles pontées d'Al, de Zr et de Ti, a été largement décrite dans les bibliographies [85].

Le pilier inorganique le plus répandu est le poly-cation en aluminium ayant la structure de KEGGIN  $[Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7-x)+}$ , connu sous le nom d'unité  $Al_{13}$  et obtenu à partir de l'hydrolyse du chlorure, ou du nitrate d'aluminium. De nos jours, l'argile pontée en aluminium est facile à préparer d'une manière productible, ceci est probablement dû au fait que la chimie de l'aluminium en solution est mieux contrôlée, comparativement à celle d'autres métaux. Le poly-cation en aluminium fait partie des espèces possédant une structure connue avec précision [80, 86].

Il est évident que le pontage réussi entraîne deux conséquences immédiates : une augmentation de la distance basale  $d_{001}$  qui est mesurée par DRX, et une augmentation de la surface spécifique. Le terme « argile pontée » ne peut être utilisé si les deux critères ne sont pas simultanément satisfaits. Cependant, ils sont loin de suffire pour la caractérisation structurale [83].

Récemment, plusieurs tentatives ont été rapportées relatives à l'introduction des piliers de mélange d'oxydes dans les régions de la couche intercalaire. La plupart de ces tentatives sont basés sur le pontage avec  $AlO_x$  plus une deuxième espèce d'oxyde comme  $CrO_x$ ,  $FeO_x$ ,  $GaO_x$  ou  $REO_x$  (RE : métal de terres rares). Des études ont indiqué que les matériaux pontés par deux oxydes possèdent une superficie et une acidité de la surface plus importante que celles des matériaux pontés par un seul oxyde [87].

Bien que le mécanisme réel de pontage de tels minerais demeure toujours pas clair, ces matériaux ont trouvé des utilisations éventuelles dans le raffinage de pétrole, la catalyse hétérogène et des applications environnementales. Concernant la préparation des argiles

pontées par l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde de zirconium, des études ont décrit les étapes de l'échange ionique, l'intercalation et le séchage. Cependant, il existe beaucoup de paramètres tels que la concentration d'argile, la méthode de séchage et la stabilité thermique qui nécessitent davantage de recherche. La principale difficulté dans le processus de synthèse des argiles est la longue durée de séchage. Habituellement, le séchage des argiles s'étale sur une longue période comprise entre 10–30 heures. Récemment, la méthode de micro-ondes a connu une large application dans le domaine de séchage des argiles pontées [88].

### 3.7. Technique de pontage et propriétés des argiles pontées

La préparation des argiles pontées est basée sur la propriété de gonflement des smectites. Les cations échangeables de smectites peuvent être remplacés par une autre espèce cationique. Un tel échange peut être facilement accompli en gonflant l'argile à l'aide de solvants polaires appropriés, fréquemment l'eau ou l'alcool. Pour l'obtention d'une suspension, on mélange les cations de recharge désirés à cette solution. Les polyoxocations d'aluminium sont les cations les plus souvent utilisés pour le pontage. La calcination des argiles pontées à une température supérieure à 400°C donne des réseaux poreux stable semblable à la structure des zéolites [72] et entraîne une large distribution de la taille des pores, qui s'étend de micropores (< 20 Å) aux méso pores (20-500 Å) [89]. Selon l'espèce de pontage utilisée, l'espacement de la couche intercalaire des argiles pontées augmente jusqu'à 20 Å et la superficie avoisine 200-400 m<sup>2</sup>/g. Aux températures dépassant les 700 °C, une partie de la structure microporeuse s'effondre et conduit à la formation de pores plus grands. Cependant les argiles pontées calcinées à 400-500 °C se comportent en tant que passoires moléculaires bidimensionnels et peuvent adsorber de grandes molécules organiques telles que 1,3,5- trimetyl benzène (7,6 Å en diamètre) [72].

Il faut signaler également les nombreux travaux réalisés sur l'intercalation de la montmorillonite, issue de la purification des bentonites algériennes, par différentes espèces tels que l'aluminium, le titane, le fer et le zirconium et/ou différents complexes organiques de grandes tailles tels que les tensioactifs. Ces travaux sont réalisés par l'équipe de recherche du laboratoire de génie chimique, dirigée par le professeur H. Khalaf de l'université de Blida. Ces travaux sont référencés comme suit : [11, 76, 84, 90-100].

## **CHAPITRE 4**

### **PLANS D'EXPERIENCES**

Pour faciliter l'étude des plans d'expériences, nous avons cherché avant tout à rédiger un texte pour la compréhension des fondements théoriques.

#### 4.1. Introduction

Depuis la fin de la seconde guerre mondiale et plus particulièrement depuis les années 1980, la démarche qualité mise en place dans les entreprises industrielles intervient dès la phase de conception d'un produit. Un des outils de cette démarche est la méthodologie de la recherche expérimentale (la méthode des plans d'expériences).

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour la recherche-développement dans les industries, et les centres de recherche. Développée initialement par l'agronome (R. FISHER, en 1930) elle s'est ensuite développée dans de nombreux autres domaines d'application. Popularisé par le japonais TAGUCHI, cette méthode statistique de plus en plus répandue permet de définir un protocole expérimental dont l'objectif est la mesure au moindre coût l'impact des paramètres mis en cause dans l'élaboration du produit.

Les plans d'expériences jouent un rôle prépondérant dans différents secteurs industriels comme la chimie, l'agro-alimentaire, l'automobile et l'électronique. Ils permettent d'optimiser des procédés ou des produits aussi bien au stade du développement, de la production ou du contrôle de la qualité. Leur utilisation permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Les plans d'expériences sont d'ailleurs à la base des protocoles industriels modernes.

#### 4.2. Présentation de la méthode

La méthodologie de la recherche expérimentale est une méthodologie (ensemble de méthodes et modes de raisonnement) destinée à tout expérimentateur. Elle a pour objet de lui permettre d'optimiser l'efficacité de sa recherche expérimentale. Pour ce faire, elle va

l'aider à exprimer au mieux son problème et lui proposer des stratégies expérimentales (enchaînements d'expériences dans le temps) optimales en fonction des objectifs qu'il s'est fixé et des moyens dont il dispose. Les objectifs peuvent être d'explorer un domaine expérimental inconnu (recherche exploratoire dans le domaine de variation d'un ensemble de facteurs), d'isoler les facteurs influents (criblage), d'élaborer des modèles descriptifs ou prévisionnels des phénomènes étudiés (étude quantitative des facteurs, étude quantitative des réponses), d'effectuer des optimisations, de mettre au point des formulations avec ou sans contraintes, d'améliorer la qualité de produits, ...

#### 4.3. Avantages de la méthodologie de la recherche expérimentale

La méthodologie de la recherche expérimentale permet d'obtenir un maximum d'informations à un coût minimal. Les avantages bien connus des plans d'expériences sont :

- L'efficacité : seules les expériences indispensables sont réalisées.
- L'exactitude : pour un effort expérimental donné, la plus exactitude possible sera atteinte.
- Les interactions : les synergies existant entre les paramètres sont identifiées et mieux comprises.

La valeur ajoutée qu'apporte la méthodologie de la recherche expérimentale pour la recherche et le développement, la production et l'industrialisation est :

- Gain de temps dans la résolution des études.
- Fiabilité des produits développés et industrialisés.
- Optimisation de l'utilisation des ressources.

#### 4.4. Démarche

Les étapes de la méthode des plans d'expériences sont les suivants :

1. formaliser le problème, si possible au moyen d'un modèle graphique;
2. sélectionner les paramètres, fixer leurs modalités (niveau de variations des paramètres) et sélectionner leurs interactions;
3. construire le plan;
4. réaliser les essais;
5. analyser les résultats;



6. conclure après choix du réglage des paramètres qui peuvent être maîtrisés et essais de confirmation.

#### 4.5. Facteurs, réponses et niveaux

On appelle facteurs, les paramètres supposés influencer la réponse qui caractérise le comportement du phénomène étudié. Il est important de pouvoir attribuer à chacun des facteurs deux niveaux, l'un sera qualifié de “ niveau bas ” l'autre de “ niveau haut ”. Si le facteur est qualitatif, le niveau bas et le niveau haut correspondront à deux modalités du facteur, par exemple deux types de solvant. Dans la pratique, le niveau bas sera codé à l'aide du nombre -1 et le niveau haut à l'aide d'un nombre +1 [101].

#### 4.6. Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples. Ils sont aussi les plus utiles car ce sont eux qu'on utilise au début de toute étude. Les plans factoriels complets à deux niveaux permettent aussi d'étudier k facteurs à raison de deux niveaux par facteur. Ils renferment toutes les combinaisons des k facteurs à leurs deux niveaux, soit  $2^k$  combinaisons [101].

#### 4.7. Plans de DOEHLERT

Les points d'expériences des plans proposés par DAVID H. DOEHLERT en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs, les points expérimentaux forment un hexagone régulier. Il y a un point au centre et six points au sommets de la figure. Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnues, donc sept coefficients. Il est possible d'utiliser un modèle du second degré pour interpréter les résultats.

Comme les points expérimentaux sont régulièrement répartis dans l'espace expérimental, il sera facile d'étendre le plan vers n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points qui seront, eux aussi, régulièrement repartis. La recherche d'un optimum ou d'une valeur cible sera facilitée par ces plans [101].

#### 4.8. Coordonnées centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes [101] :

- on déplace l'origine des mesures,
- on change l'unité des mesures.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites, centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Le passage des variables d'origine  $z$  aux variables centrées réduites  $x$  (variables sans dimension), et inversement, est donné par la formule suivante :

$$x = \frac{z - z_0}{pas} \quad (4.1)$$

où

$$z_0 = (\text{niveau haut} + \text{niveau bas})/2,$$

$$pas = (\text{niveau haut} - \text{niveau bas})/2.$$

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'études retenues et quels que soient les unités des facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité [101].

#### 4.9. Evaluation de la qualité des modèles

L'évaluation de la qualité du modèle permet de savoir si le modèle résume bien les résultats des essais du plan d'expériences. On peut juger de cette qualité à l'aide d'outils statistiques. Quatre techniques ont été décrites pour effectuer cette évaluation [101].

##### 4.9.1. Examen graphique des résultats

Lorsque cet examen est possible, il est toujours riche d'enseignements et permet souvent d'éviter de grosses fautes d'interprétation [101].

##### 4.9.2. Analyse de la variance

###### 4.9.2.1 Propriétés de $y$ , $\hat{y}$ et $e$

Pour le modèle des moindres carrés, les  $N$  résultats expérimentaux  $y_i$  et les réponses calculées par le modèle  $\hat{y}$  ont la même moyenne générale  $\bar{y}$ , la moyenne des écarts  $e_i$  est égale à 0. Les sommes des carrées vérifient la relation [102] :

$$\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 \quad (4.2)$$

#### 4.9.2.2 Analyse de la variance

L'égalité (4.2) peut s'écrire [102] :

$$\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 + \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 \quad (4.3)$$

Retranchant  $N\bar{y}_2$  aux deux membres de l'égalité. On obtient :

$$\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2 = \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2 + \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 \quad (4.4)$$

La dispersion des  $y_i$  autour de leur moyenne, encore appelée dispersion totale, se décompose en deux parts :

- la dispersion des  $\hat{y}_i$  autour de leur moyenne. Elle correspond à la dispersion expliquée par le modèle,
- la dispersion des écarts autour de leur moyenne correspond à la dispersion résiduelle. Elle est appelée somme des carrés des écarts.

Les degrés de liberté correspondant à chacune de ces sommes de carrés sont :

$$N - 1 \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2$$

$$q \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2$$

$$N - q - 1 \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2$$

Par définition la variance est obtenue en divisant la somme des carrés par le nombre de degrés de liberté de ces sommes. On obtient ainsi les variances :

$$\text{Variance totale} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}{N-1} \quad (4.5)$$

$$\text{Variance d'ajustement} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{q} \quad (4.6)$$

$$\text{Variance résiduelle} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1} \quad (4.7)$$

Nous pouvons maintenant juger si la part de la dispersion de la réponse expliquée par le modèle est grande devant la dispersion résiduelle en comparant les variances correspondantes par un test F. Le modèle sera déclaré globalement significatif si  $F \geq F_{1-\alpha, q, N-q-1}$  [102].

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N \bar{y}_2}{q}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1}} \quad (4.8)$$

#### 4.9.3. Tests statistiques

Ces tests utilisent les résultats de l'analyse des variances. Ils permettent de calculer, sous certaines hypothèses, trois statistiques très répandues :

##### 4.9.3.1. Les coefficients de corrélation multiple $R^2$

On appelle  $R^2$  le rapport de la partie des résultats expliqués par le modèle à la totalité de ce qu'il devrait expliquer [103] :

$$R^2 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N \bar{y}_2}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}_2}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}_2}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}_2} \quad (4.9)$$

D'après cette formule on voit que le rapport  $R^2$  varie entre 0 et 1. S'il vaut zéro c'est que le modèle n'explique rien, s'il vaut 1 c'est que le modèle explique toutes les réponses.

##### 4.9.3.2. Le $R^2$ ajusté

Par définition ce coefficient est donné par la relation [103] :

$$R_{ajusté}^2 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}_2}{N-1}} \quad (4.10)$$

Ces deux rapports varient entre 0 et 1. Ils mesurent en quelque sorte le degré d'ajustement du modèle. Plus ils sont voisins de 1 et plus le modèle représente bien les points expérimentaux.

#### 4.9.3.3. Le $Q^2$

Par définition ce coefficient est donné par la relation :

$$Q_2 = \frac{\left( \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}_2 \right) - \sum_{i=1}^{i=N} \frac{e_i^2}{(1-h_i)^2}}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}_2} \quad (4.11)$$

Où  $h_i$  est  $i^{\text{ème}}$  élément diagonal de la matrice  $X ({}^tXX)^{-1} {}^tX$ . Souvent un seuil est fixé pour se prononcer sur la qualité de l'ajustement, en général un  $Q^2$  d'une valeur 0,7 ou plus signifie que l'ajustement est d'une bonne qualité [103].

#### 4.9.4. Analyse des résidus

Il s'agit d'une représentation graphique des résidus. En abscisse on porte les valeurs des réponses prédites par le modèle  $\hat{y}_i$  et en ordonnées, on porte les valeurs des résidus  $e_i$ . On regarde si les résidus semblent être distribués aléatoirement ou non. Un modèle est bon si les points  $(\hat{y}_i, e_i)$  semblent disposés au hasard [103].

#### 4.10. La fonction d'erreur de prédiction

La fonction d'erreur de prédiction ne dépend pas des résultats des expériences c'est-à-dire des valeurs des réponses mesurées. Elle dépend essentiellement de l'emplacement des points expérimentaux dans le domaine d'étude et du modèle postulé. On peut donc savoir, avant de commencer l'expérimentation, comment la précision des réponses prédites sera affectée par le choix de l'emplacement des points expérimentaux et par celui du modèle [101].

Certaines zones du domaine d'étude seront plus précises que d'autres. On utilise la fonction d'erreur de prédiction pour contrôler la qualité de prédiction d'un plan d'expériences. Cette fonction indique la valeur du rapport entre l'écart type de la réponse prédite et l'écart type de régression. On veut savoir si les réponses prédites sont obtenues avec une meilleure, une semblable ou une pire précision que les réponses mesurées.

On s'arrange pour que l'erreur de prédiction ne soit pas plus élevée que l'erreur expérimentale. On évite donc de faire des prévisions dans les régions où la fonction d'erreur de prédiction est supérieure à l'unité. Les courbes de niveau de la fonction d'erreur de prédiction indiquent la valeur de la fonction d'erreur de prédiction [101].

## CHAPITRE 5

### PROCEDURES EXPERIMENTALES

#### 5.1. Matériels et réactifs

La bentonite brute de Maghnia, a été fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale de substances utiles et des produits non ferreux).

Les réactifs utilisés dans les expériences sont rapportés ans le tableau 5.1. Tous les réactifs utilisés dans nos expériences n'ont pas fait l'objet de quelconque traitement de purification au préalable.

Tableau 5.1 : Origine et pureté des réactifs utilisés.

Nom	origine	pureté
Chlorure de sodium (NaCl)	Panreak	99%
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Prolabo	98%
Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		30%
Nitrate de fer (Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O)	Acros	(99%)
Acetronitrile	Prolabo	Grade HPLC
2, 4, 6-trihlorophène (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O)	Fluka	97%

#### 5.2. Installation expérimentale

Les expériences relatives au procédé Fenton ont été exécutées dans un réacteur discontinu d'un volume de 200 cm<sup>3</sup>, équipé d'une jacket (double paroi). La solution a été agitée à l'aide d'un barreau magnétique.

Tandis que les expériences relatives au procédé photo-FENTON ont été réalisées dans un réacteur schématisé dans la figure 5.1. Le photo-réacteur est composé de trois parties : la première partie est une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (lampe à mercure à haute pression). A l'intérieur de l'enveloppe circule l'eau froide. La

deuxième partie est une cellule cylindrique située au-dessus de la boîte d'acier, dotée de parois en inox d'une hauteur de 3 cm. Les bases supérieure et inférieure de la cellule sont des filtres en verre et en quartz respectivement. Le rôle du filtre en verre est d'éliminer les irradiations dont la longueur d'ondes dépasse les 340 nm. Ceci permet d'obtenir des conditions similaires à celles apportées par un rayonnement solaire. A l'intérieur de la cellule circule l'eau froide pour éviter un éventuel échauffement du milieu réactionnel par irradiation infrarouge. La troisième partie est le réacteur discontinu en verre d'une capacité de 50 cm<sup>3</sup> ouvert à l'air libre, muni à sa base inférieure d'une fenêtre optique en pyrex d'un diamètre de 6,4 cm. Dans le réacteur utilisé, il y a lieu de distinguer deux parties : la première partie c'est une chambre de réaction et la deuxième partie c'est la jacket entourant la chambre de réaction pour maintenir la température constante. Le réacteur possède trois cols : le premier, pour soustraire les échantillons, le deuxième, pour mesurer la température, et le troisième raccordé à un condensateur. La suspension est agitée par un barreau magnétique.

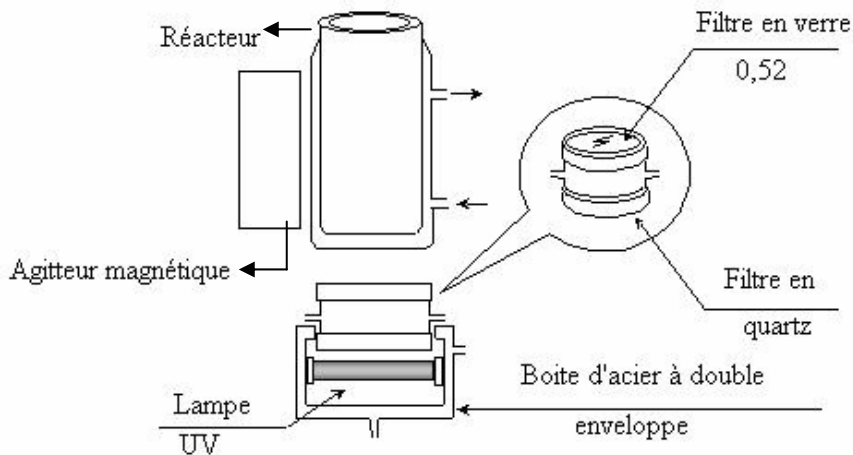


Figure 5.1 : Description schématique du photo-réacteur.

### 5.3. Procédures opératoires

Pour chaque expérience, une solution aqueuse synthétique du 2,4,6-trichlorophénol de 20 mg/l (pour simuler une eau industrielle résiduelle contenant TCP), a été préparée. Dans toutes les expériences réalisées dans notre étude, Les niveaux initiaux de pH ont été fixés à des valeurs exigées par l'expérience, par l'addition de quantités appropriées de solution d'acide sulfurique ou de soude. Le pH est mesuré par un pH-mètre de marque CG 820. La méthode générale suivie dans toutes nos expériences est la suivante : une fois la



solution du TCP est préparée, on ajuste le pH, celle-ci est agitée puis portée à une température de la réaction par circulation de l'eau dans la double paroi du réacteur. Quand la température est atteinte, on ajoute des quantités déterminées de la solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et du catalyseur. Lors de la réalisation des tests photo-FENTON, la procédure suivie est la même mais la seule différence est que dans ce cas on utilise un réacteur de  $50 \text{ cm}^3$  irradié par une lampe UV dont le schéma est montré dans la figure 5.1.

#### 5.4. Méthodes analytiques

A des intervalles de temps donnés, on prélève un échantillon de  $5 \text{ cm}^3$  on le filtre à la température de la réaction à l'aide d'un filtre de  $0,45 \mu\text{m}$ , afin de séparer le catalyseur de la solution. La solution filtrée est immédiatement analysée en enregistrant la variation de l'intensité de la bande d'absorption à  $212 \text{ nm}$  qui représente le maximum d'absorption du TCP. Pour réaliser cette analyse, on a employé le spectrophotomètre type « U.V-Visible TECHCOMP-8500 », à double faisceau piloté par un ordinateur. Le graphe obtenu de la variation de la concentration en fonction de l'absorbance à  $212 \text{ nm}$  montre une excellente linéarité ( $R = 0,99676$ ).

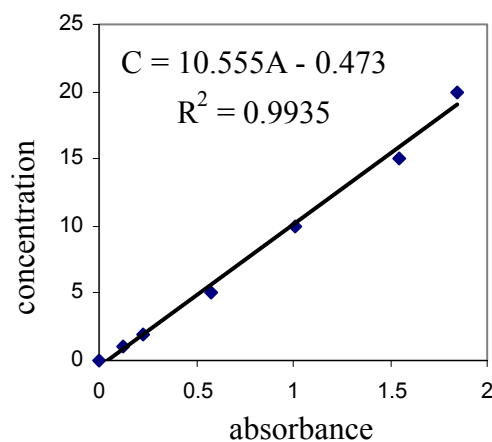


Figure5.2: Courbe d'étalonnage

#### 5.5. Sélection et gamme des variables expérimentales

Pour l'optimisation des conditions expérimentales, l'influence de telles variables, comme le temps (15-180 min), la température (25,  $70^\circ\text{C}$ ), le pH (3, 5), et les rapports molaires  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$  (2, 40) et  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  (1, 10), dans la gamme indiquée entre parenthèse, a été étudiée. La concentration du TCP a été maintenue à  $10,129 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  dans la totalité des expériences.

### 5.6. Traitement et purification de la bentonite

La bentonite utilisée dans cette étude a été obtenue auprès de L'E.N.O.F c'est la bentonite brute des gisements de Hammam Boughara (Maghnia). Ce choix a été fait en raison de la meilleure pureté et de l'excellente capacité d'échange de cette argile.

Le but de cette purification est d'éliminer les impuretés cristallines (quartz, feldspath et calcite) qui se trouvent dans la bentonite et de remplacer tous les cations échangeables par des cations tous identiques (le sodium) ce, pour obtenir une bentonite homoionique sodique.

L'argile brute (bentonite) est traitée pour récupérer, par sédimentation, la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  et dont la formule de la maille est  $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_2$ . Pour cela, elle est mise en suspension dans l'eau distillée sous agitation pendant 8 heures. Après décantation, l'eau de lavage est soutirée et remplacée par une solution de NaCl. Ainsi, ces échantillons sont rendus homoioniques sodiques (bentonite-Na) par quatre traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée. Elle est répétée jusqu'à ce que les particules d'argile ne décantent plus. Il est alors récupéré, par siphonage, une hauteur d'eau de 10 cm après 8 heures de décantation. La fraction récupérée est constituée de montmorillonites homoioniques sodiques. Elle sera séparée du liquide par centrifugation. Cette dernière opération peut contribuer à pousser le degré de pureté et ce, en récupérant seulement la fraction supérieure du précipité. Les sels résiduels présents sont essentiellement des chlorures qui sont éliminés par diffusion naturelle à travers une membrane poreuse : c'est la dialyse. La dialyse est réalisée en utilisant un film d'acétate de cellulose arrangé en sac, à l'intérieur duquel est placée la suspension de la montmorillonite récupérée. On plonge le sac dans un récipient d'eau distillée et on le laisse pendant 24 heures avant de changer l'eau du récipient. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) de l'eau utilisée soit négatif (pas de formation de précipité). La montmorillonite sodique, récupérée à la fin, contient une grande quantité d'eau qui est éliminée par chauffage à 30-40°C pendant 72 heures, température choisie exprès pour éviter l'élimination de l'eau interfolier. La montmorillonite sodique est indiquée ci-après comme Mont-Na (voir figure 5.3).

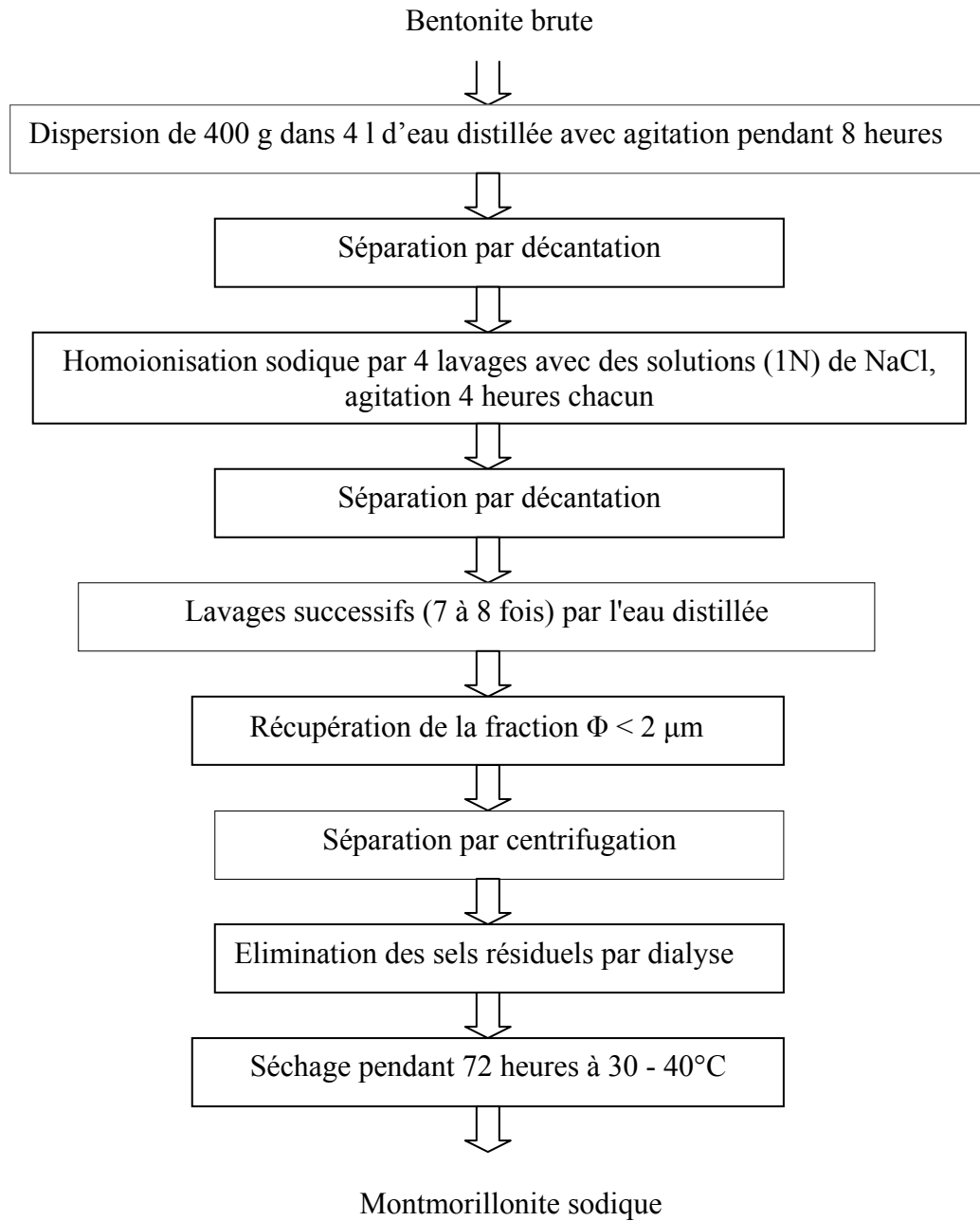


Figure 5.3 : Description schématique de la purification de la bentonite

## 5.7. Protocole d'intercalation

### 5.7.1. Préparation du poly cation hydroxy-ferrique (PCHF)

Le but de cette étape est de préparer le polymère cationique hydroxy-ferrique (PCHF) qui servira à ponter la montmorillonite.

#### ➤ Conditions opératoires

En tenant compte des travaux antérieurs [11], inhérents à la préparation de ces polymères, nous avons opté pour ces conditions opératoires :

- ❖ Le rapport molaire  $[\text{OH}]/[\text{Fe}] = 2$ .
- ❖ Une concentration finale des solutions PCHF en fer qui est de 0,2 M.
- ❖ Un temps de maturation (vieillissement) de la solution PCHF qui est de 14 jours, à la température ambiante.

La manipulation consiste à doser une solution de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (0,43 M) avec une solution choisie de NaOH (0,75 M). La titration se fait par ajout goutte à goutte à un débit de  $0,6 \text{ cm}^3/\text{min}$  à l'aide d'une pompe péristaltique, et sous une agitation violente pour homogénéiser le mélange. Cette dernière s'effectue à l'aide d'un agitateur mécanique à tige en verre pour éviter l'interaction entre la tige et la solution ferrique. L'intérêt de l'utilisation d'un débit faible et d'une agitation violente est d'éviter une surcalinité locale qui conduit à la formation d'un précipité de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . La solution de polymère est laissée séjourner durant 14 jours.

### 5.7.2. Insertion du polymère cationique dans l'espace interfolier de la montmorillonite

L'insertion du complexe polycationique hydroxy-ferrique dans l'espace interfolier de la montmorillonite est faite afin d'élargir, d'abord, et de maintenir, ensuite, l'espace de clivage entre les feuillets.

Cela aura pour effet, d'augmenter la stabilité thermique, la surface spécifique et la porosité de ces minéraux argileux expansibles. Aussi, par la même occasion, l'introduction de ces cales permet de créer de nouveaux sites actifs.

La procédure suivie dans la synthèse de ce complexe inorgano-argileux est la méthode d'échange direct « direct exchange method ». Elle est basée sur un phénomène d'échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution du complexe poly cationique qui remplacera les cations  $\text{Na}^+$  dans l'espace interfolier du minéral argileux.

➤ Conditions opératoires

Pour réaliser la préparation du catalyseur, nous avons fixé certaines conditions opératoires.

- Rapport Fe/Mont-Na = 4 mmol/g.
- Débit 2 ml/min.

D'abord, nous commençons par disperser, à l'aide d'un agitateur mécanique, la Mont-Na dans l'eau distillée et nous laissons notre suspension se disperser pendant 1 heure. La solution polymérique préparée est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique à la suspension de 1% (% massique) de Mont-Na. Le mélange est agité fortement avec une tige en verre. A la fin de la titration, le mélange est laissé sous agitation pendant 2-3 heures pour bien assurer l'insertion des poly cations dans l'espace interfolier de la montmorillonite. Après, nous soumettons le mélange à la filtration sous vide, suivie de plusieurs lavages avec l'eau distillée (10 fois), pour éliminer le polymère ferrique en excès. Le complexe inorgano-montmorillonite récupéré est séché à une température de 60°C pendant 24 heures. La moitié de ce complexe est calciné dans un four à une température de 400°C pendant 3 heures. L'autre moitié est calcinée au micro-ondes. Le composé résultant est indiqué ci-après comme Mont-Fe(OH). La figure 5.4 résume le protocole d'intercalation.

## 5.8. Techniques de caractérisation

### 5.8.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse propre aux produits cristallins. Pour ce genre de composés, elle fournit des renseignements importants sur l'identité minéralogique (quartz, calcite...) ainsi que la forme cristalline (dimensions de la maille, position des atomes...). Elle permet même la détermination quantitative des différentes phases minéralogiques.

Les échantillons analysés par cette technique sont ceux des produits : la bentonite brute, la Mont-Na, et les argiles pontées par le fer. Pour les deux premiers, la comparaison des diffractogrammes permet d'évaluer la validité de la procédure de purification et d'homoionisation. Par contre, la détermination de la distance basale  $d_{001}$  des argiles modifiées permet de dire si oui ou non, il y a eu insertion des espèces désirées dans l'espace interfolier de la montmorillonite.

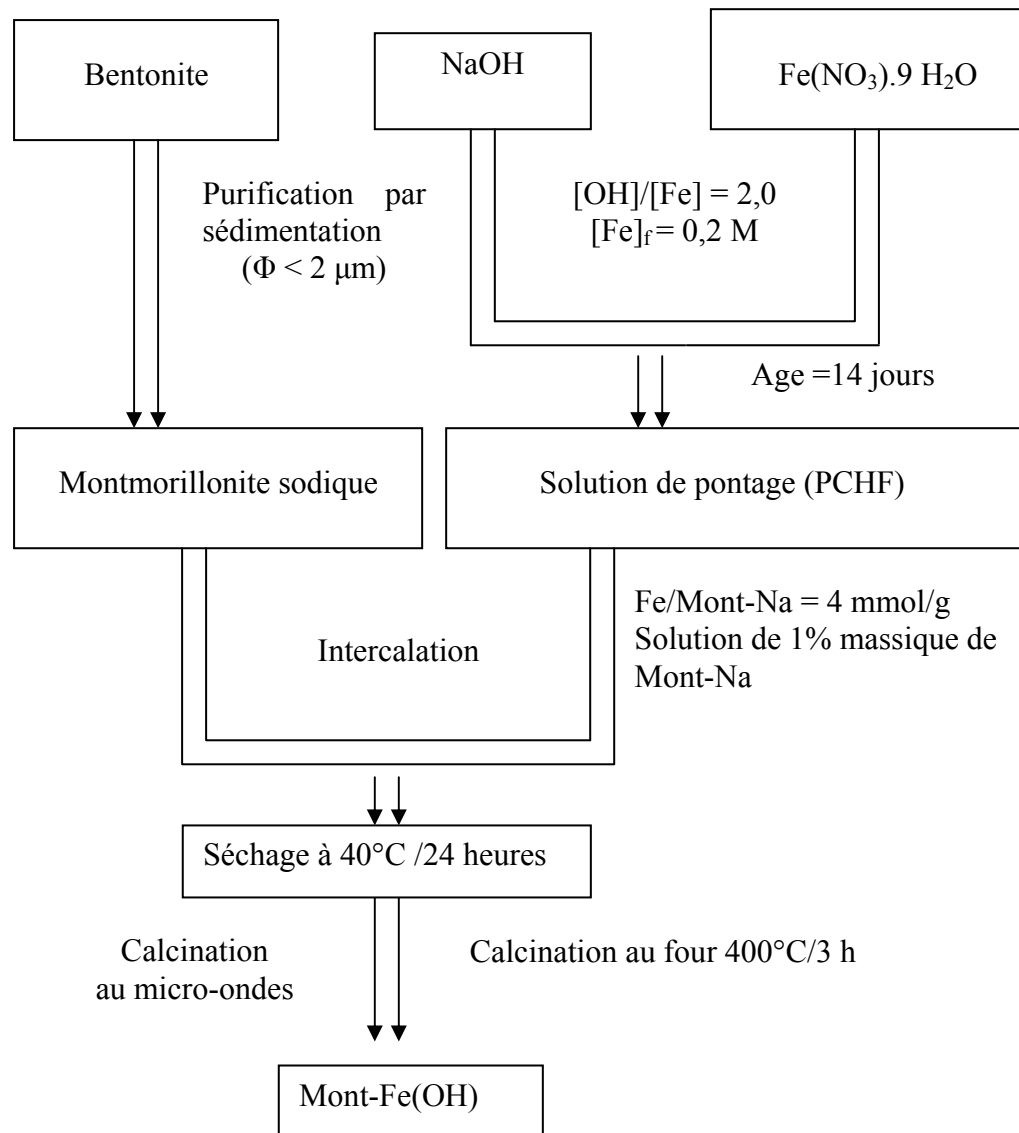


Figure 5.4 : Description schématique du protocole d'intercalation.

Cette distance est déterminée par la loi de BRAGG :  $\lambda = 2d\sin\theta$

$d$  : la distance basale,

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement (Å),

$\theta$  : l'angle de diffraction exprimé en degrés.

#### ➤ Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque « PHILIPS » de type X'Pert Pro-MPD, utilisant une anticathode en cuivre (radiation  $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ ) complètement piloté par ordinateur utilisant des logiciels d'analyse et d'identification.

➤ Préparation des échantillons

En suspension très diluée, la montmorillonite a tendance à sédimenter suivant une direction perpendiculaire aux plans basaux des feuillets, mettant ces derniers en positions parallèles. Cette caractéristique est mise à profit pour la préparation des échantillons pour l'analyse DRX ; c'est la méthode des agrégats orientés. Elle permet d'avoir une plus grande intensité des pics relatifs à la distance basale  $d_{001}$ . La méthode consiste à étaler quelques gouttes d'une suspension à 1% du produit sur des lames en verre. Après séchage à température ambiante et à l'abri des perturbations, on obtient une pellicule d'épaisseur uniforme collée à la lame.

5.8.2. Spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations très importantes sur les énergies de liaison des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons au squelette.

L'infrarouge analytique s'intéresse à l'étude des spectres d'absorption dans le domaine  $10.000\text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 10\text{ cm}^{-1}$ . La partie la plus accessible et la plus riche en information est celle du moyen infrarouge  $4.000\text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 400\text{ cm}^{-1}$ . Elle correspond au domaine des états d'énergie vibrationnelle et rotationnelle, qui constituent de véritables empreintes des liaisons

➤ Appareillage

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de FOURIER de marque Shimadzu type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats.

La plage balayée :  $4.000\text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 400\text{ cm}^{-1}$ .

➤ Préparation des échantillons

Les produits analysés sont la Mont-Na, le catalyseur calciné au four et le catalyseur calciné au micro-ondes. La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse prévue pour cet effet. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

## 5.9. Caractérisation des produits argileux

### 5.9.1. La diffraction de rayons X

La figure 5.5 représente le diffractogramme du produit brut utilisé comme étant la bentonite. Le spectre obtenu confirme l'identité présumée de ce produit, avec l'apparition des pics relatifs aux différents constituants habituels de cette argile. La présence de ces éléments est particulièrement mise en évidence par les raies  $d_{001}$  relatives à chacun d'eux.

On relève en premier, le pic typique de la montmorillonite calcique (Mont-Ca) situé à  $2\theta = 5,76^\circ$ , avec une distance basale égale à  $d_{001} = 15,343 \text{ \AA}$ . Ce pic est d'assez faible intensité à cause des impuretés, en particulier cristallines, qui étouffent la présence de cet élément, bien qu'il soit majoritaire.

On note aussi la présence, en tant qu'impuretés, de deux autres types de minéraux argileux. Le premier est la kaolinite  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , localisée avec un très faible pic vers  $2\theta = 12,40^\circ$ , avec une distance basale de  $d_{001} = 7,1382 \text{ \AA}$ . Le second est l'illite  $[\text{K}(\text{Al,Fe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , identifiée avec le pic situé à  $2\theta = 19,8^\circ$  avec  $d_{001} = 4,4839 \text{ \AA}$ .

De même que pour la Mont-Ca, ces minéraux argileux apparaissent avec des pics très atténués, à cause de leurs très faibles proportions et leurs moindre cristallinité (cristaux bidimensionnels), par rapport aux impuretés cristallines proprement dites. Parmi ces dernières, l'espèce la plus présente est bien le quartz ( $\text{SiO}_2$ ). Celui ci marque sa présence avec plusieurs pics très fins, le plus intense se situe à  $2\theta = 26,6^\circ$  correspondant à une distance basale de  $d_{001} = 3,3511 \text{ \AA}$ . Tel qu'il apparaît sur la figure 5.5, tous ces éléments font ressortir d'autres pics, de plus faibles intensités, attribués aux raies secondaires  $d_{002}$ ,  $d_{003}$ , etc.

Le diffractogramme présenté en figure 5.6, relatif au produit noté Mont-Na, fait valoir la qualité de la procédure d'homoionisation sodique et de purification de la bentonite brute. En effet, le pic relatif à la montmorillonite apparaît maintenant à  $2\theta = 6,8^\circ$ , ce qui correspond à une distance basale de  $d_{001} = 12,999 \text{ \AA}$ . Celle ci est typique de la montmorillonite sodique avec une seule couche moléculaire d'eau dans l'espace interfolier.



On observe des résidus de quartz et de kaolinite, très tenaces, persistent encore, mais avec un pic de moindre intensité pour le  $\text{SiO}_2$ . Par contre, celui de la kaolinite est plus intense que précédemment

La comparaison des diffractogrammes des argiles modifiées avec celui de la Mont-Na (le produit de départ) permet d'évaluer le degré d'expansion de ces nouveaux produits. Ce paramètre permettra de dire si oui ou non il y a eu insertion des espèces désirées dans l'espace interfolier du minéral.

Les diffractogrammes des argiles modifiées sont rapportés dans la figure 5.7. Les argiles pontées et calcinées au four et au micro-ondes présentent respectivement des distances basales égales à 18,41 Å et 19,378 Å. À traduire par des pics localisés à  $2\theta = 4,80^\circ$  et  $4,56^\circ$  respectivement. Il apparaît à l'évidence que les espacements basaux observés doivent résulter de l'insertion du polyhydroxy-ferrique dans l'espace interfolier. Cela prouve que ce dernier a trouvé les conditions propices à sa formation, et en quantité suffisante pour assurer son insertion dans l'espace interfolier du minéral.

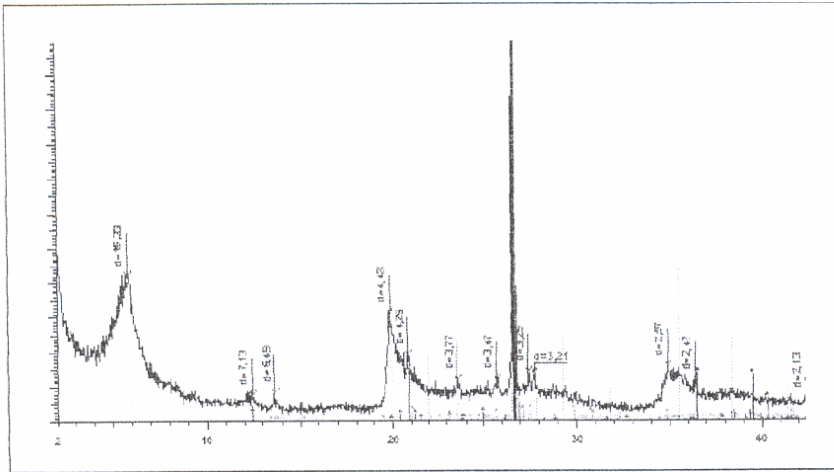


Figure 5.5 : Diffractogramme de la bentonite brute.

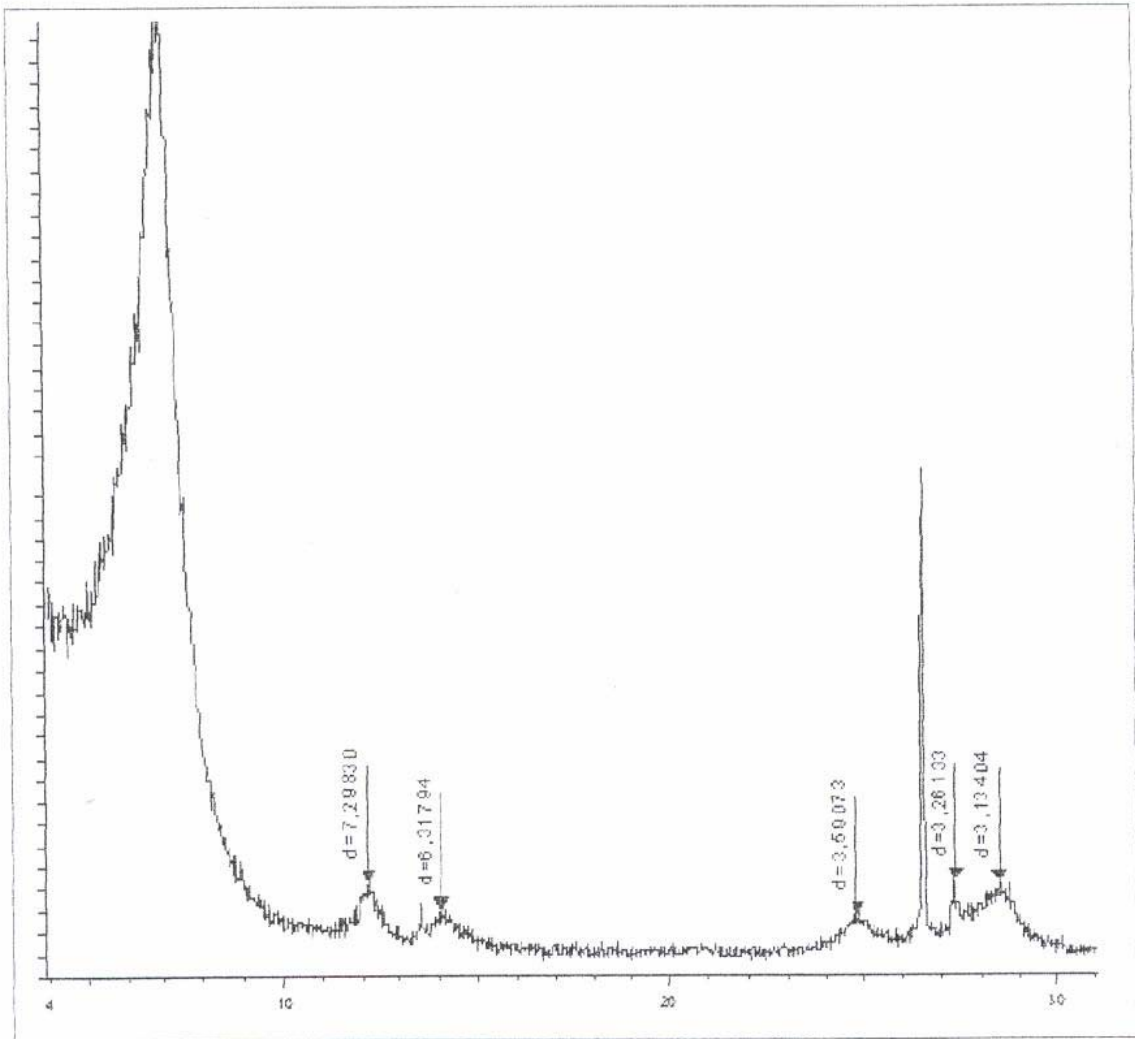


Figure 5.6 : Diffractogramme du produit Mont-Na.

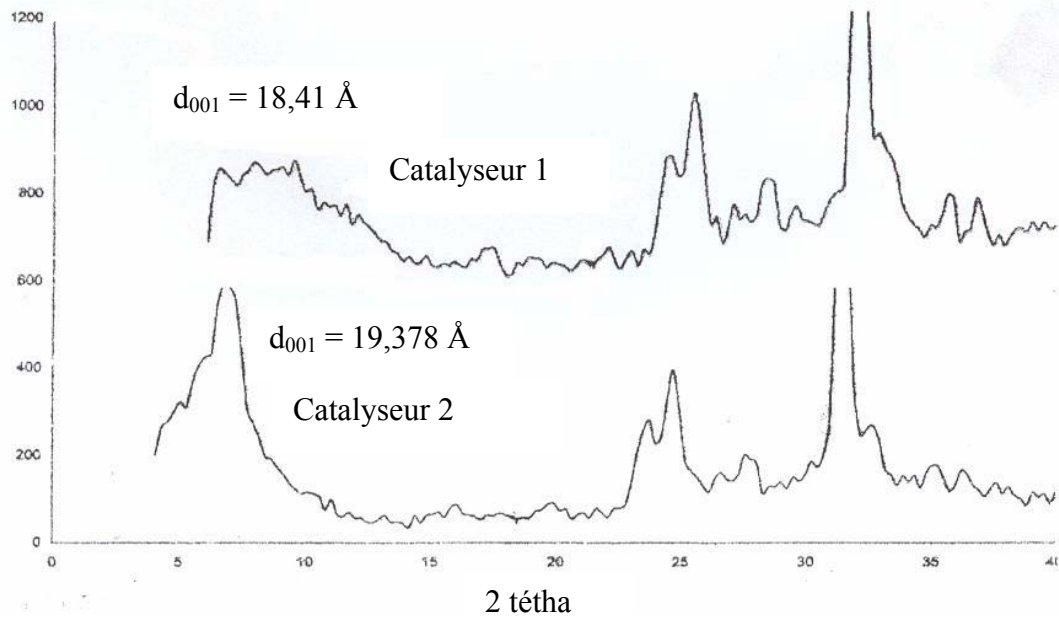


Figure 5.7 : Diffractogramme des deux catalyseurs.

### 6.3.2. La spectrophotométrie infrarouge

Dans les figures 5.8, 5.9 et 5.10 sont rapportés les spectres infrarouges respectivement de la Mont-Na, du catalyseur calciné au four et du catalyseur calciné au micro-ondes. Nous retrouvons dans le spectre relatif à la Mont-Na les bandes suivantes :  $3625,92 \text{ cm}^{-1}$  ;  $3452,34 \text{ cm}^{-1}$  ;  $1635,52 \text{ cm}^{-1}$  ;  $1033,77 \text{ cm}^{-1}$  ;  $914,20 \text{ cm}^{-1}$  ;  $520,74 \text{ cm}^{-1}$  ;  $466,74 \text{ cm}^{-1}$ . Les assignations que nous avons retenues sont celles proposées par DOMINIQUE PLEE [70].

La bande à  $3625,92 \text{ cm}^{-1}$  correspond à des vibrations des groupes hydroxyles de la couche octaédrique coordonnés à 2 Al. La bande à  $3452,34 \text{ cm}^{-1}$  provient des vibrations d'élongations des hydroxyles de l'eau interfolier et extraparticulaire. La vibration de déformation de l'eau est à  $1635,52 \text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations d'élongation Si-O-Si apparaissent à  $1033,77 \text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations de déformation OH se manifestent à  $914,20 \text{ cm}^{-1}$ . Elles concernent des modes de vibration dans le plan d'un OH coordonné à 2 Al<sup>3+</sup>. Les bandes restantes concernent essentiellement les vibrations de déformation. Si-O-Al apparaît à  $520,74 \text{ cm}^{-1}$  et Si-O- Mg à  $466,74 \text{ cm}^{-1}$ .

Comme il a été montré par la diffraction de rayons X, les bandes de vibrations dans le spectre IR relatives à la Mont-Na indiquent aussi le degré de pureté de ce produit résultant de l'opération de purification.

Nous retrouvons dans le spectre relatif au catalyseur calciné au four les bandes suivantes :

3421,48  $\text{cm}^{-1}$  ; 1631,67  $\text{cm}^{-1}$  ; 1049,20  $\text{cm}^{-1}$  ; 528,46  $\text{cm}^{-1}$  ; 470,60  $\text{cm}^{-1}$ .

Et dans le spectre relatif au catalyseur calciné par micro-ondes, nous retrouvons les bandes suivantes :

3625,92  $\text{cm}^{-1}$  ; 3421,48  $\text{cm}^{-1}$  ; 1635,52  $\text{cm}^{-1}$  ; 1037,63  $\text{cm}^{-1}$  ; 524,60  $\text{cm}^{-1}$  ; 466,74  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous n'avons pas observé de différences importantes entre les spectres I.R. de la Mont-Na et ceux des montmorillonites pontées. Nous constatons, que les spectres I.R. des montmorillonites pontées ne fournissent pas de renseignements exploitables. Les bandes d'absorption des hydroxyles liés au pilier sont noyées dans la bande très intense des hydroxyles octaédriques. Nous suggérons pour cette raison à enregistrer les spectres par la méthode différentielle (voir référence [70]).

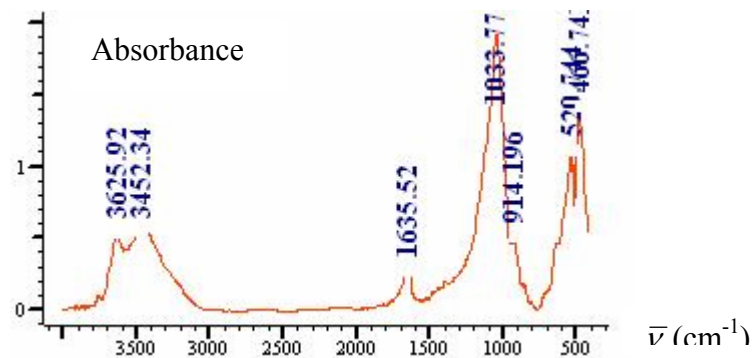


Figure 5.8 : Spectre infrarouge du produit Mont-Na.

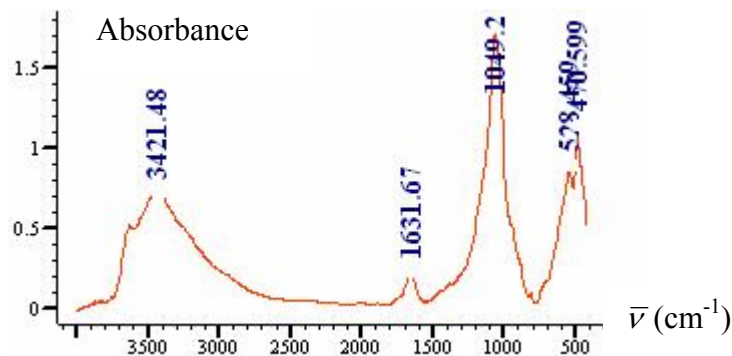


Figure 5.9 : Spectre infrarouge du catalyseur 1.

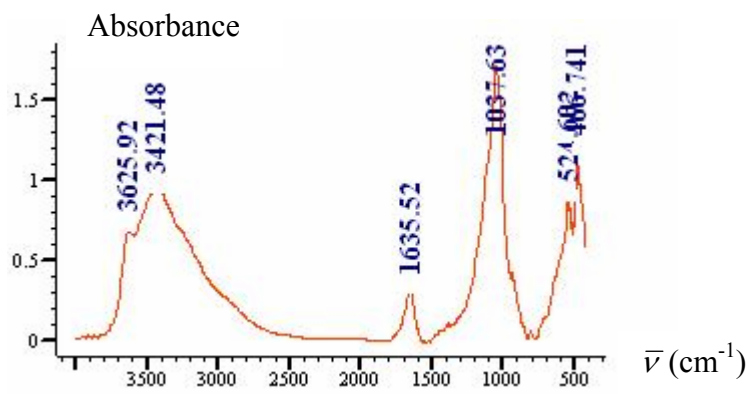


Figure 5.10 : Spectre infrarouge du catalyseur 2.

## **CHAPITRE 6**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

#### 6.1. Plan factoriel complet à cinq facteurs

##### 6.1.1. Introduction

Quand nous avons commencé nos recherches, et pour mettre en évidence l'importance prépondérante de l'étape « réflexion » nous avons décidé d'utiliser la Méthodologie de la Recherche Expérimentale. La Méthodologie désigne l'ensemble des méthodes et outils qui peuvent être utilisés pour poser le problème, diriger l'expérimentation et en exploiter les résultats. Dans notre étude, les questions se posent dans l'ordre suivant :

1. Parmi tous les facteurs susceptibles d'influer sur la concentration du TCP étudiée :
  - les quels ont une influence significative ?
  - que vaut cette influence ?
  - y-a-t-il des interactions entre les facteurs ?

Cette étape constitue le criblage des facteurs. Cette phase consiste à déterminer expérimentalement « le poids » de chaque facteur et de les classer tout en prenant en compte les interactions possibles entre les différents facteurs.

2. Une fois les facteurs influents identifiés et leur influence quantifiée, nous pouvons chercher la « forme » de cette influence : linéaire, ou courbe ; quelle équation permet de décrire les variations de la concentration du TCP avec les facteurs influents. Cette étape est appelée modélisation.
3. Enfin, nous pouvons chercher les conditions expérimentales (le réglage) qui donnent le meilleur résultat. Cette étape est appelée optimisation

##### 6.1.2. Objectifs de l'étude

L'une étude de criblage est une étude ayant pour but d'estimer le « poids » de chacune des variables étudiées. Nous pouvons, dans une deuxième étape, les étudier d'une façon plus fine. L'ancienne méthode qui consiste à étudier un facteur à la fois, en maintenant les autres constants, encore utilisée dans certains laboratoire, coûte très cher en expériences mais, en plus, ignore superbement les interactions

Pour ce type d'étude, les informations désirées sont bien spécifiées et les matrices d'expériences les plus utilisées sont les matrices d'expériences factorielles. Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples. Ils sont aussi les plus utiles car se sont eux qu'on utilise au début de toute étude. Ils permettent en effet de répondre de façon optimale aux questions :

- quels sont les facteurs qui influencent le plus sur la concentration étudiée ?
- si influence il y a, que vaut-elle ?
- y a t-il des interactions entre facteurs et quelle est l'importance relative de chacune d'elles ?

Les plans factoriels complets à deux niveaux permettent aussi d'étudier  $k$  facteurs à raison de deux niveaux par facteur. Ils renferment toutes les combinaisons des  $k$  facteurs à leurs deux niveaux, soit  $2^k$  combinaisons.

#### 6.1.3. Problème à résoudre

On doit améliorer le rendement de la réaction de dégradation du TCP. Après avoir introduit le catalyseur dans le milieu réactionnel, on a décidé d'étudier les facteurs pouvant influencer l'évaluation de la réaction.

#### 6.1.4. Choix de la réponse

La réponse choisie est la concentration finale du TCP.

#### 6.1.5. Choix des facteurs

Les paramètres susceptibles d'influer sur la réponse sont :

- facteur 1 : le temps de la réaction,
- facteur 2 : la température,
- facteur 3 : le pH de la solution,
- facteur 4 : le rapport molaire  $[H_2O_2]/[TCP]$ ,
- facteur 5 : le rapport molaire  $[Fe^{3+}]/[TCP]$ .

#### 6.1.6. Domaine d'étude

Le tableau 6.1 indique les niveaux hauts et bas de chaque facteur.

Tableau 6.1 : Dégradation du TCP. Domaine d'étude du plan 2<sup>5</sup>.

Facteur	Niveau (-1)	Niveau (+1)
Temps	15 minutes	180 minutes
Température	ambiante	70°C
pH	3	5
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[TCP]	2	40
[Fe <sup>3+</sup> ]/[TCP]	1	10

#### 6.1.7. Choix du plan expérimental

Il y a cinq facteurs et deux niveaux par facteur. Le plan retenu est un plan factoriel 2<sup>5</sup> complet ; les points expérimentaux ont pour coordonnées les niveaux haut et bas de chaque facteur. Ce plan a été choisi afin d'étudier plus particulièrement l'influence de chacun de ces facteurs ainsi que leur interaction.

#### 6.1.8. Le modèle

Le modèle mathématique est celui qui est associé aux plans factoriels, soit :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + \dots + a_5 x_5 + a_{12} x_1 x_2 + \dots + a_{123} x_1 x_2 x_3 + \dots + a_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 + \dots + a_{12345} x_1 x_2 x_3 x_4 x_5.$$

Où :

$y$  est la réponse,

$x_1, x_2, x_3, x_4$  et  $x_5$  sont les coordonnées des points expérimentaux exprimées en variables centrées réduites,  $x_i$

$a_0$  est la moyenne au centre du domaine expérimental,

$a_1 \dots a_5$  sont les effets des facteurs,

$a_{12} \dots a_{12345}$  sont les interactions deux à deux, trois à trois etc.... des différents facteurs.

Le modèle mathématique est adopté avant l'expérimentation, on l'appelle le modèle à priori ou le modèle postulé. Le modèle mathématique est du premier degré c'est un polynôme.

#### 6.1.9. Expérimentation

La matrice d'expérience du plan 2<sup>5</sup> résume l'ensemble des données de l'expérimentation et les résultats de chacun des 32 essais (tableaux 6.2 et 6.3).



Tableau 6.2 : la matrice d'expériences du plan  $2^5$  pour catalyseur calciné au four. Procédé FENTON.

Numéro d'essai	Facteur 1 temps (min)	Facteur 2 température (°C)	Facteur 3 pH	Facteur 4 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[TCP]	Facteur 5 [Fe <sup>3+</sup> ]/[TCP]	Réponse Concentration (ppm)
1	-1	-1	-1	-1	-1	14,0702
2	+1	-1	-1	-1	-1	11,1645
3	-1	+1	-1	-1	-1	13,2448
4	+1	+1	-1	-1	-1	7,8863
5	-1	-1	+1	-1	-1	15,7980
6	+1	-1	+1	-1	-1	14,9462
7	-1	+1	+1	-1	-1	19,9628
8	+1	+1	+1	-1	-1	13,9583
9	-1	-1	-1	+1	-1	15,6239
10	+1	-1	-1	+1	-1	12,9651
11	-1	+1	-1	+1	-1	11,7366
12	+1	+1	-1	+1	-1	4,5267
13	-1	-1	+1	+1	-1	17,3527
14	+1	-1	+1	+1	-1	15,5384
15	-1	+1	+1	+1	-1	19,2209
16	+1	+1	+1	+1	-1	17,1828
17	-1	-1	-1	-1	+1	12,4722
18	+1	-1	-1	-1	+1	8,9692
19	-1	+1	-1	-1	+1	12,830
20	+1	+1	-1	-1	+1	10,7191
21	-1	-1	+1	-1	+1	17,8055
22	+1	-1	+1	-1	+1	15,7642
23	-1	+1	+1	-1	+1	15,2122
24	+1	+1	+1	-1	+1	11,8295
25	-1	-1	-1	+1	+1	15,4698
26	+1	-1	-1	+1	+1	8,4889
27	-1	+1	-1	+1	+1	13,3346
28	+1	+1	-1	+1	+1	4,0581
29	-1	-1	+1	+1	+1	19,0741
30	+1	-1	+1	+1	+1	16,9368
31	-1	+1	+1	+1	+1	17,7559
32	+1	+1	+1	+1	+1	15,8297

Niveau -1	15	25	3	2	1
Niveau +1	180	70	5	40	10

Tableau 6.3 : la matrice d'expériences du plan  $2^5$  pour catalyseur calciné au micro-ondes.  
Procédé FENTON.

Numéro d'essai	Facteur 1 temps (min)	Facteur 2 température (°C)	Facteur 3 pH	Facteur 4 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[TCP]	Facteur 5 [Fe <sup>3+</sup> ]/[TCP]	Réponse Concentration (ppm)
1	-1	-1	-1	-1	-1	17,2904
2	+1	-1	-1	-1	-1	12,0406
3	-1	+1	-1	-1	-1	12,4902
4	+1	+1	-1	-1	-1	8,0193
5	-1	-1	+1	-1	-1	15,4476
6	+1	-1	+1	-1	-1	12,8501
7	-1	+1	+1	-1	-1	15,8814
8	+1	+1	+1	-1	-1	12,3044
9	-1	-1	-1	+1	-1	16,4693
10	+1	-1	-1	+1	-1	14,2718
11	-1	+1	-1	+1	-1	14,4196
12	+1	+1	-1	+1	-1	7,1443
13	-1	-1	+1	+1	-1	15,6967
14	+1	-1	+1	+1	-1	13,8042
15	-1	+1	+1	+1	-1	15,3125
16	+1	+1	+1	+1	-1	13,6924
17	-1	-1	-1	-1	+1	14,2623
18	+1	-1	-1	-1	+1	10,4426
19	-1	+1	-1	-1	+1	14,7140
20	+1	+1	-1	-1	+1	9,2267
21	-1	-1	+1	-1	+1	14,2992
22	+1	-1	+1	-1	+1	9,5718
23	-1	+1	+1	-1	+1	15,0402
24	+1	+1	+1	-1	+1	11,5888
25	-1	-1	-1	+1	+1	14,6518
26	+1	-1	-1	+1	+1	5,6603
27	-1	+1	-1	+1	+1	14,3098
28	+1	+1	-1	+1	+1	8,3169
29	-1	-1	+1	+1	+1	17,4361
30	+1	-1	+1	+1	+1	14,9315
31	-1	+1	+1	+1	+1	15,2122
32	+1	+1	+1	+1	+1	13,3937

Niveau -1	15	25	3	2	1
Niveau +1	180	70	5	40	10

### 6.1.10. Interprétation

L'interprétation se limitera au calcul des effets et des interactions. Le calcul habituel des effets, réalisé soit avec une calculatrice, soit avec un micro-ordinateur, permet d'établir le tableau des coefficients du modèle donnés par le logiciel STASTICA et ceux donnés par le logiciel HIDE 1. Nous avons utilisé pour désigner les différents coefficients, la notation de BOX. Les résultats sont consignés dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4 : Effets et interactions du plan 2<sup>5</sup>. Procédé FENTON.

Effets et interactions	Catalyseur calciné au four		Catalyseur calciné au micro-ondes	
	Logiciel STASTICA	Logiciel HIDE 1	Logiciel STASTICA	Logiciel HIDE 1
Moyenne	13,80398	13,8040 ± 0,35	13,13100	13,1310 ± 0,29
1	-1,88126	-1,8813 ± 0,35	-2,05231	-2,0523 ± 0,29
2	-0,723481	-0,7235 ± 0,35	-0,564381	-0,5644 ± 0,29
3	2,706495	2,7065 ± 0,35	1,022896	1,0229 ± 0,29
4	0,264436	0,2644 ± 0,35	0,289166	0,2892 ± 0,29
5	-0,269641	-0,2696 ± 0,35	-0,439905	-0,4399 ± 0,29
12	-0,450440	-0,4504 ± 0,35	-0,053535	-0,0535 ± 0,29
13	0,618999	0,6190 ± 0,35	0,665486	0,6655 ± 0,29
14	-0,246361	-0,2464 ± 0,35	0,033992	0,0340 ± 0,29
15	-0,078664	-0,0787 ± 0,35	-0,247277	-0,2473 ± 0,29
23	0,581996	0,5820 ± 0,35	0,463638	0,4636 ± 0,29
24	-0,389296	-0,3893 ± 0,35	-0,130651	-0,1306 ± 0,29
25	-0,114743	-0,1147 ± 0,35	0,598533	0,5985 ± 0,29
34	0,586473	0,5865 ± 0,35	0,491810	0,4918 ± 0,29
35	0,035123	0,0351 ± 0,35	0,220162	0,2202 ± 0,29
45	0,069683	0,0697 ± 0,35	0,008747	0,0087 ± 0,29
123	0,043767		0,131957	
124	0,021732		-0,16522	
125	0,323330		0,259340	
134	0,519134		0,373339	
135	0,154987		0,071337	
145	-0,333825		-0,147864	
234	0,666691		-0,300848	
235	-0,862932		-0,623279	
245	0,103604		-0,084412	
345	0,202534		0,519447	
1234	0,383358		0,057884	
1235	-0,057945		-0,092525	
1245	-0,155178		0,271272	
1345	0,231111		0,222466	
2345	0,131829		-0,299074	
12345	-0,055844		-0,386403	

L'analyse des effets des facteurs principaux (figures 6.1 et 6.2) montre que les deux facteurs les plus influents sont :

- facteur 1 : le temps de la réaction ;
- facteur 3 : le pH de la solution.

Les autres facteurs seront classés dans l'ordre décroissant suivant leur influence :

- facteur 2 : la température ;
- facteur 5 : le rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  ;
- facteur 4 : le rapport molaire  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$ .

L'effet du facteur pH est de signe positif, ce qui signifie que la concentration résiduelle en trichlorophénol augmente lorsque le pH augmente. Nous avons intérêt à avoir un pH le plus faible possible afin de diminuer la concentration du polluant. Nous choisirons donc un pH de 3, ce résultat est en accord avec celui donné en littérature. Même remarques pour le rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$ . Nous avons intérêt de fixer la valeur de ce rapport à son niveau le plus bas c'est à dire 2.

Les trois autres facteurs : temps de réaction, température et le rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  ont une influence négative. Ce qui signifie que lorsqu'ils augmentent, la concentration résiduelle en polluant diminue. Nous avons donc intérêt à augmenter la concentration du catalyseur, opérer à température la plus élevée possible et à prendre un temps de réaction suffisamment long.

Ceci est une première estimation, pour faire une étude plus rationnelle, nous choisirons de favoriser le temps c'est à dire que nous fixons  $x_1$  au niveau +1. Le facteur 2 (température du milieu réactionnel) peut être choisi au niveau +1 puisqu'il favorise la diminution de la concentration. Le facteur 3 (le pH du milieu) ne pose pas de problème et il doit être réglé au niveau bas. On aura ainsi une meilleure dégradation du TCP. Pour les facteurs 4 (rapport molaire  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$ ) et 5 (le rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$ ), il faut trouver le meilleur compromis.

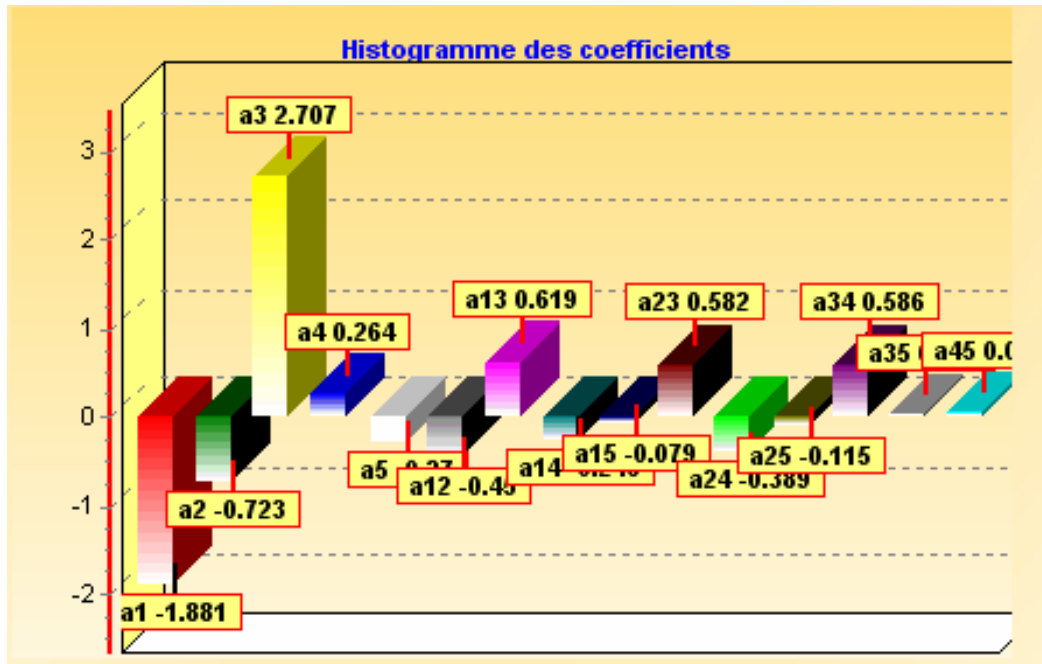


Figure 6.1 : Histogramme des effets et des interactions pour le plan 2<sup>5</sup>.  
Procédé FENTON. Catalyseur 1.

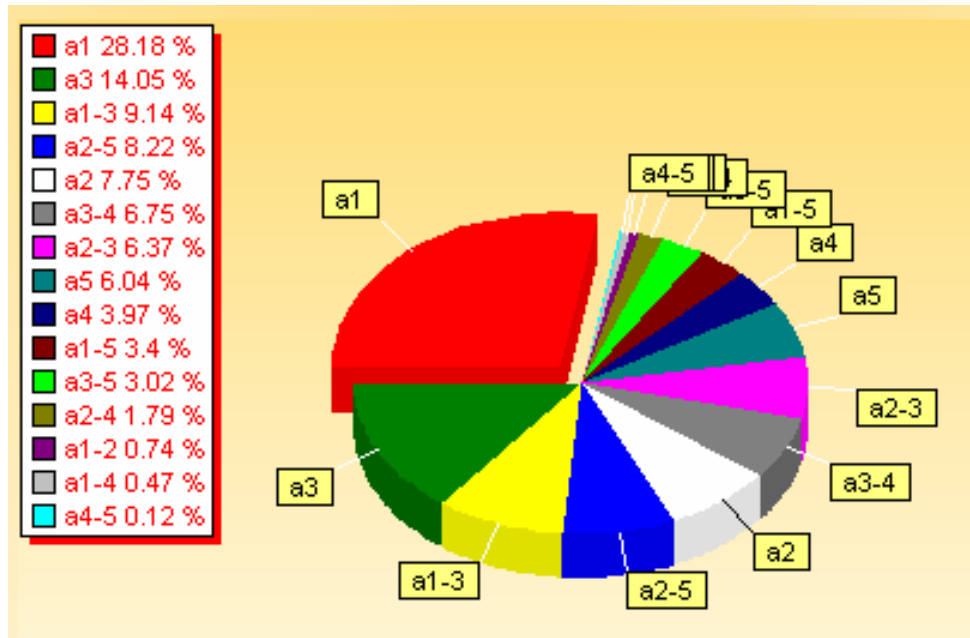


Figure 6.2 : Diagramme sectoriel des effets et des interactions pour le plan 2<sup>5</sup>. Procédé FENTON. Catalyseur 2.

### 6.1.11. Conclusion de l'étude

L'objectif principal de l'étude est d'obtenir une concentration en TCP la plus faible possible. On choisit donc d'abord les niveaux des facteurs ne posant pas de problème et qui conduisent à une faible concentration, soit :

- facteur 1 (temps) : niveau +1 ;
- facteur 2 (température) : niveau +1 ;
- facteur 3 (pH du milieu) : niveau -1.

D'après cette analyse le réglage des trois facteurs est imposé aux niveaux extrêmes. Les deux autres facteurs, le rapport molaire  $[H_2O_2]/[TCP]$  (facteur 4) et le rapport molaire  $[Fe^{3+}]/[TCP]$  (facteur 5), nous donnent le choix d'ajuster les réglages en fonction des impératifs de l'étude.

## 6.2. Plan de DOEHLERT pour 2 facteurs

### 6.2.1. Introduction

Nous connaissons les facteurs influant ainsi que l'importance des interactions. La suite logique consiste à rechercher l'optimum. En réalité, ce qui est intéressant, c'est de connaître en n'importe quel point du domaine expérimental la valeur de la réponse expérimentale. Connaissant ceci, il est très facile ensuite de déterminer la zone la plus intéressante. Nous cherchons à pouvoir prévoir en tout point intérieur au domaine expérimental la valeur de la réponse sans être obligé d'effectuer l'expérience. Pour cela, il faut trouver les relations existantes entre les facteurs et la réponse. Ceci est souvent obtenu en modélisant le phénomène, c'est-à-dire en le simplifiant sous la forme d'un modèle mathématique, on prend l'exemple du modèle de DOEHLERT.

DOEHLERT a proposé un plan qui nécessite seulement sept expériences. Il est donc très économique. Le premier facteur est à cinq niveaux et le second à trois niveaux et il est préférable de choisir la variable avec l'effet le plus grand comme le premier facteur. Ces plans ont été imaginés pour interpréter les réponses obtenues avec un modèle du second degré tout en effectuant un minimum d'essais.

Les calculs nécessaires à l'établissement du modèle du second degré et à l'utilisation des statistiques d'évaluation ne peuvent pas être réalisés à la main. L'usage

d'un ordinateur et d'un logiciel spécialisé est absolument indispensable. Nous avons tenu compte de cet aspect en incluant un cédérom de HIDE 1 et autre de STASTICA.

### 6.2.2. Préparation de l'expérience

L'objectif principal de l'étude est obtenir une concentration en TCP la plus faible possible. Les deux premiers facteurs sont fixés à leurs niveaux hauts, le troisième facteur est fixé à son niveau bas. Ces trois facteurs non étudiés, ont été optimisés par la première partie de l'étude. Dans cette deuxième partie de l'étude, on étudie l'influence des deux autres facteurs actifs dans le cas du procédé FENTON et dans le cas du procédé photo-FENTON, et on conduit les calculs en parallèle pour chacun des deux catalyseurs (catalyseur calciné au four (catalyseur1) et catalyseur calciné au micro-ondes (catalyseur2)).

### 6.2.3. Choix des facteurs

On retient les deux facteurs qui influencent la concentration en TCP :

- facteur 1 : le rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  ;
- facteur 2 : le rapport molaire  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$ .

### 6.2.4. Domaine d'étude

Le tableau 6.5 indique les niveaux hauts et bas de chaque facteur.

Tableau 6.5 : Dégradation du TCP. Domaine d'étude du plan de DOEHLERT

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
Rapport molaire $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$	1	10
Rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$	2	40

### 6.2.5. Choix de la réponse

La concentration en TCP.

### 6.2.6. Choix du plan expérimental

On décide de réaliser un plan du deuxième degré. On choisit un plan de DOEHLERT classique à deux facteurs.

### 6.2.7. Le modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique postulé des plans de DOEHLERT est, en général, un modèle du second degré avec interactions d'ordre deux, pour deux facteurs on a :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2$$

### 6.2.8. Expérimentation

Les deux facteurs, les rapports molaires  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$  sont étudiés. On maintient les autres facteurs inactifs. On prévoit trois points au centre, pour vérifier la reproductibilité. On répartit de manière régulière les points dans le domaine expérimental. Les points expérimentaux forment un hexagone régulier. Trois points au centre et six points expérimentaux aux sommets de l'hexagone.

Les résultats des essais sont rassemblés dans les tableaux 6.6, 6.7, 6.8 et 6.9. L'examen des résultats obtenus dans ces tableaux montre que la concentration de certains essais est proche de l'objectif et que la concentration de ces essais est inférieure à 2 ppm. On attaque l'interprétation avec optimisme.

Tableau 6.6 : la matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour catalyseur 1. Procédé FENTON.

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		Concentration (ppm)
	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$	
1	5,5	21	0	0	4,5362
2	10	21	+1	0	4,0170
3	7,75	37,454	+0,5	+0,866	4,9954
4	3,25	37,454	-0,5	+0,866	5,2445
5	1	21	-1	0	3,1599
6	3,25	4,546	-0,5	-0,866	8,3190
7	7,75	4,546	+0,5	-0,866	8,9280
8	5,5	21	0	0	4,6830
9	5,5	21	0	0	4,7505



Tableau 6.7 : la matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour catalyseur 2. Procédé FENTON.

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		Concentration (ppm)
	[Fe <sup>3+</sup> ]/[TCP]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[TCP]	[Fe <sup>3+</sup> ]/[TCP]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[TCP]	
1	5,5	21	0	0	6,9775
2	10	21	+1	0	5,8001
3	7,75	37,454	+0,5	+0,866	6,5617
4	3,25	37,454	-0,5	+0,866	7,0567
5	1	21	-1	0	5,1199
6	3,25	4,546	-0,5	-0,866	9,7831
7	7,75	4,546	+0,5	-0,866	9,4376
8	5,5	21	0	0	6,6683
9	5,5	21	0	0	6,5142

Tableau 6.8 : la matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour catalyseur 1. Procédé photo-FENTON.

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		Concentration (ppm)
	[Fe <sup>3+</sup> ]/[TCP]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[TCP]	[Fe <sup>3+</sup> ]/[TCP]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[TCP]	
1	5,5	21	0	0	4,2513
2	10	21	+1	0	3,2181
3	7,75	37,454	+0,5	+0,866	3,5082
4	3,25	37,454	-0,5	+0,866	4,9251
5	1	21	-1	0	8,6600
6	3,25	4,546	-0,5	-0,866	11,2977
7	7,75	4,546	+0,5	-0,866	8,0029
8	5,5	21	0	0	4,0291
9	5,5	21	0	0	4,3187

Tableau 6.9 : la matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour catalyseur 2. Procédé photo-FENTON.

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		Concentration (ppm)
	[Fe <sup>3+</sup> ]/[TCP]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[TCP]	[Fe <sup>3+</sup> ]/[TCP]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[TCP]	
1	5,5	21	0	0	1,9934
2	10	21	+1	0	2,9160
3	7,75	37,454	+0,5	+0,866	0,5435
4	3,25	37,454	-0,5	+0,866	4,8610
5	1	21	-1	0	9,2668
6	3,25	4,546	-0,5	-0,866	9,7708
7	7,75	4,546	+0,5	-0,866	10,1302
8	5,5	21	0	0	1,8635
9	5,5	21	0	0	1,8744

### 6.2.9. Modélisation

On étudie la concentration du TCP qui est la clef de la rentabilité du procédé. La modélisation mathématique et sa vérification sont menées selon le schéma suivant :

- ✓ calcul des coefficients et de leurs écarts-types ;
- ✓ tests statistiques (test de validité) : analyse de la variance, le R<sup>2</sup>, le R<sup>2</sup> ajusté et le F de FISHER, qui ont été précédemment définis et le diagramme de résidus ;
- ✓ tracé des surfaces de réponses et des courbes d'isoréponses ;
- ✓ tracé des courbes de niveau de la fonction d'erreur de prédiction.

### 6.2.10. Etablissement des modèles

La matrice de calcul est une matrice (9,6) puisqu'il y a 9 essais et 6 coefficients dans le modèle postulé. Les résultats des essais sont entrés dans l'ordinateur et celui-ci retourne les coefficients. Les figures 6.3, 6.4, 6.5 et 6.6 montrent l'effet de chaque coefficient. Ces coefficients permettent d'établir les modèles prédictifs du second degré. Les erreurs expérimentales commises sur les réponses mesurées se transmettent aux coefficients du modèle et aux réponses calculées. Les tableaux 6.10 et 6.11 rassemblent les valeurs des coefficients et des écarts-types des coefficients.

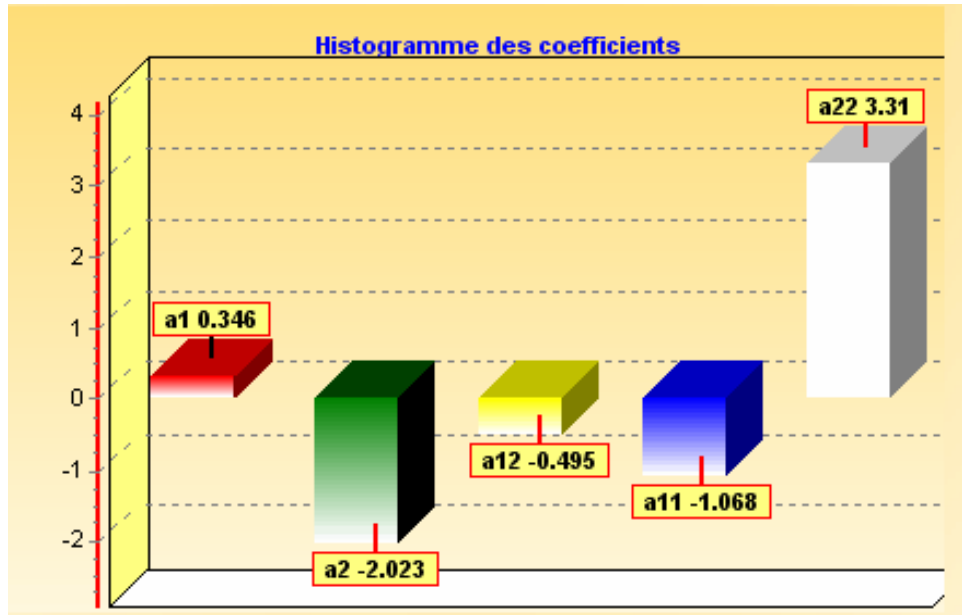


Figure 6.3 : Histogramme des effets et des interactions du plan DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1.

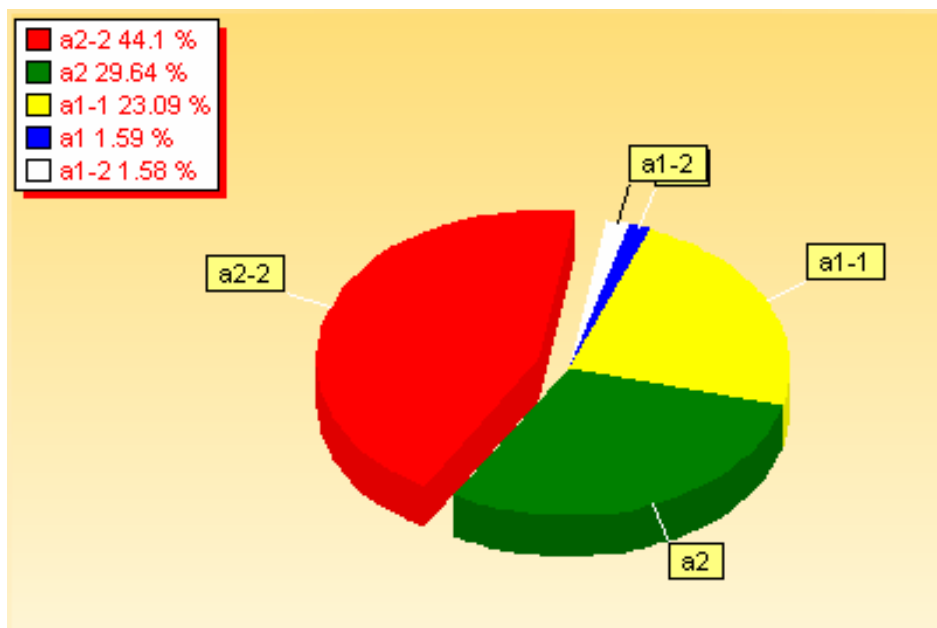


Figure 6.4 : Diagramme sectoriel des effets et des interactions du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2.

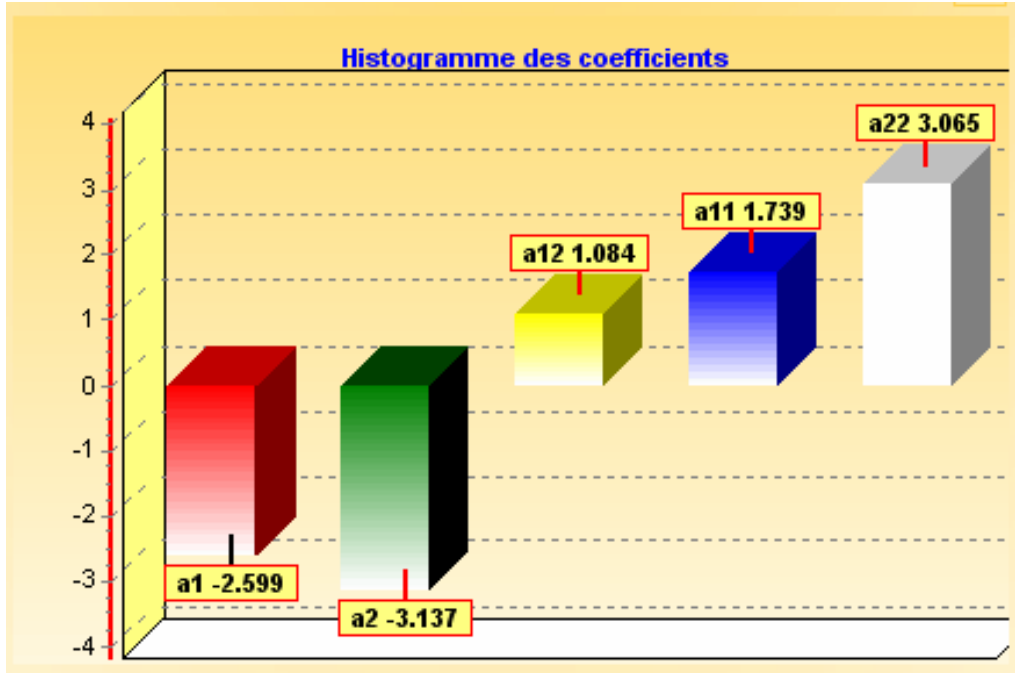


Figure 6.5 : Histogramme des effets et des interactions du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1.

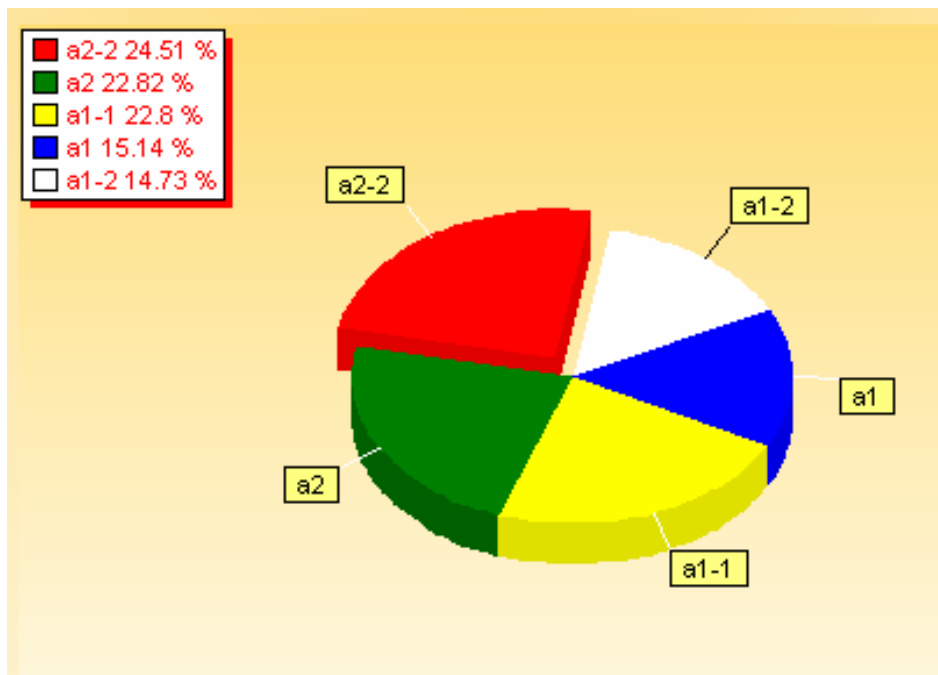


Figure 6.6 : Diagramme sectoriel des effets et des interactions du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2.

Tableau 6.10 : Coefficients et écart-type des coefficients. Le procédé FENTON.

Coefficients	Catalyseur 1	Catalyseur 2
$a_0$	$4,6566 \pm 0,09$	$6,7200 \pm 0,23$
$a_1$	$0,3457 \pm 0,09$	$0,0866 \pm 0,23$
$a_2$	$-2,0228 \pm 0,09$	$-1,6173 \pm 0,23$
$a_{12}$	$-0,4954 \pm 0,17$	$-0,0863 \pm 0,47$
$a_{11}$	$-1,0681 \pm 0,13$	$-1,2600 \pm 0,37$
$a_{22}$	$3,3098 \pm 0,13$	$2,4065 \pm 0,37$

Tableau 6.11 : Coefficients et écart-type des coefficients. Le procédé photo- Fenton.

Coefficients	Catalyseur 1	Catalyseur 2
$a_0$	$4,1997 \pm 0,12$	$1,9104 \pm 0,33$
$a_1$	$-2,5992 \pm 0,12$	$-2,7766 \pm 0,33$
$a_2$	$-3,1372 \pm 0,12$	$-4,1849 \pm 0,33$
$a_{12}$	$1,0842 \pm 0,24$	$-2,7003 \pm 0,65$
$a_{11}$	$1,7394 \pm 0,19$	$4,1810 \pm 0,52$
$a_{22}$	$3,0654 \pm 0,19$	$4,4945 \pm 0,52$

### 6.2.11. Evaluation des modèles

#### 6.2.11.1. Analyse des variances

Cette analyse consiste à évaluer les trois variances : la variance résiduelle, la variance totale et la variance expliquée et à les comparer entre elles.

Par définition la variance de la population est obtenue en divisant la somme des carrés des écarts par le nombre de degrés de liberté de l'échantillon. Les figures 6.7, 6.8, 6.9 et 6.10 donnent un résumé de l'analyse des variances. Effectuons l'analyse de la variance et les tests statistiques pour les résultats expérimentaux obtenus par le procédé FENTON en utilisant le catalyseur calciné au four. Les calculs se feront de la même manière dans les trois autres cas.

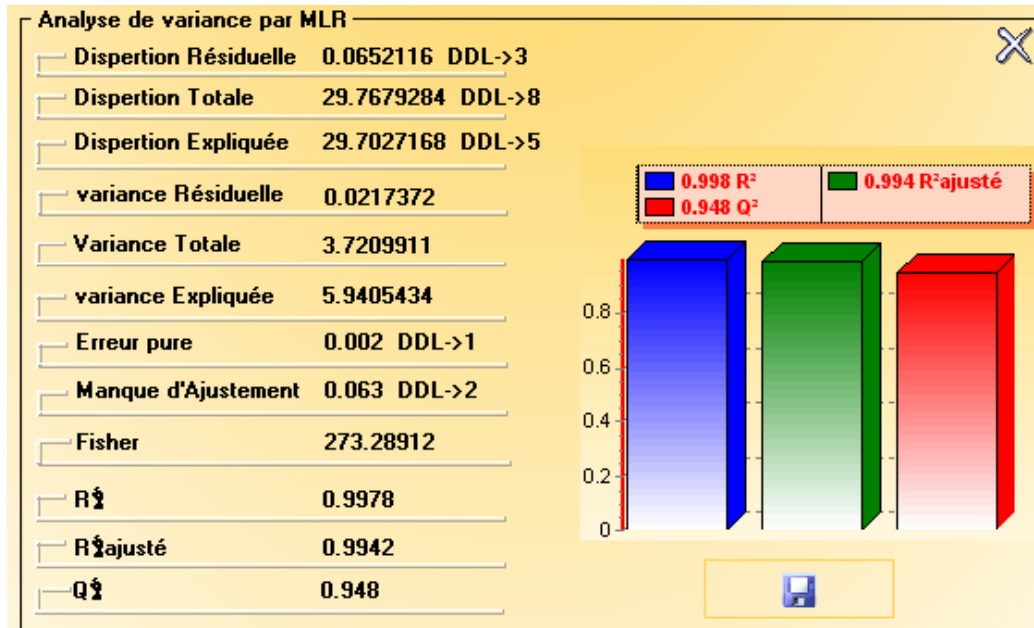


Figure 6.7 : Analyse des variances du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1.

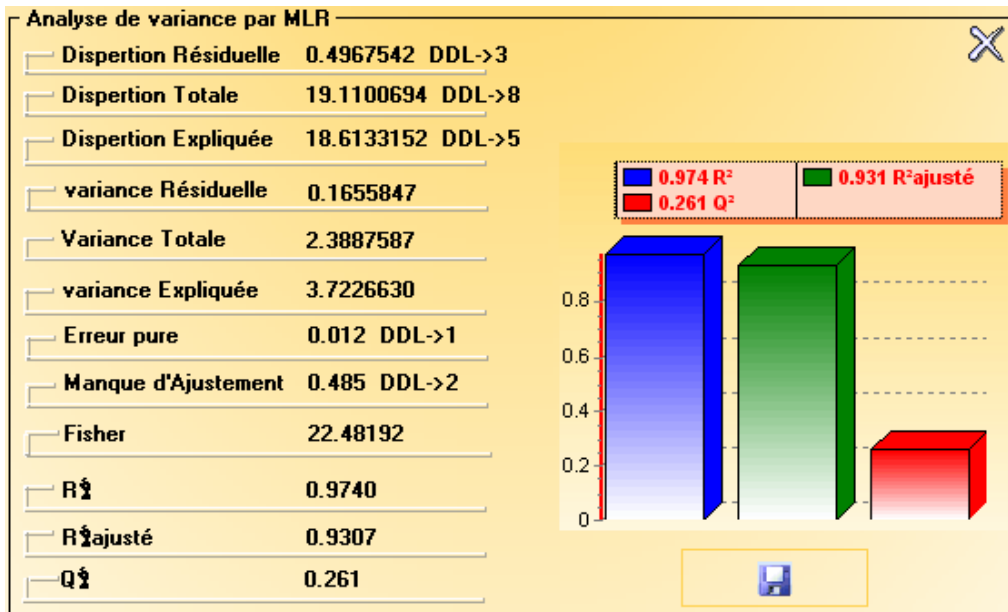


Figure 6.8 : Analyse des variances du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2.

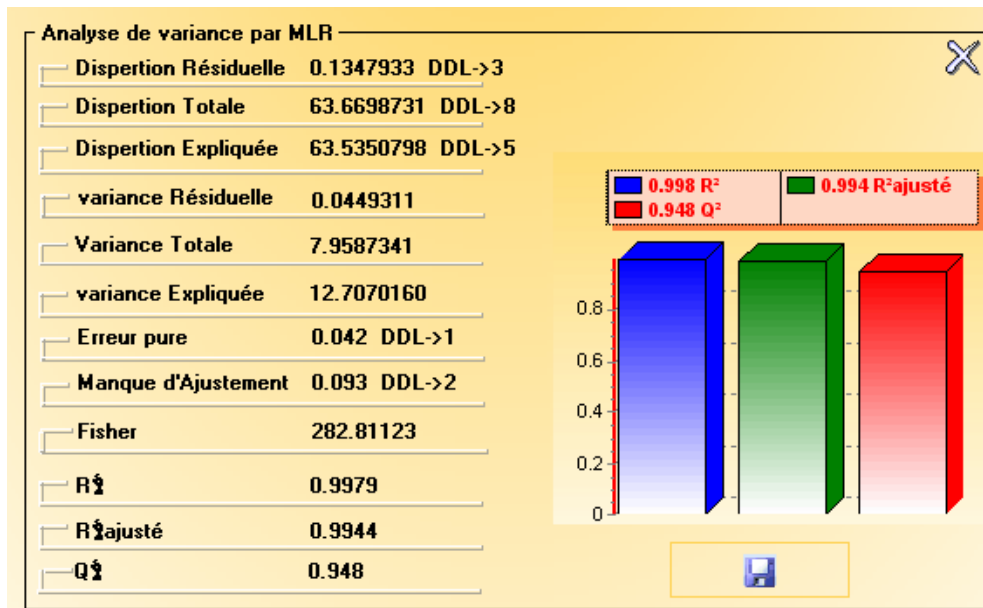


Figure 6.9 : Analyse des variances du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1.

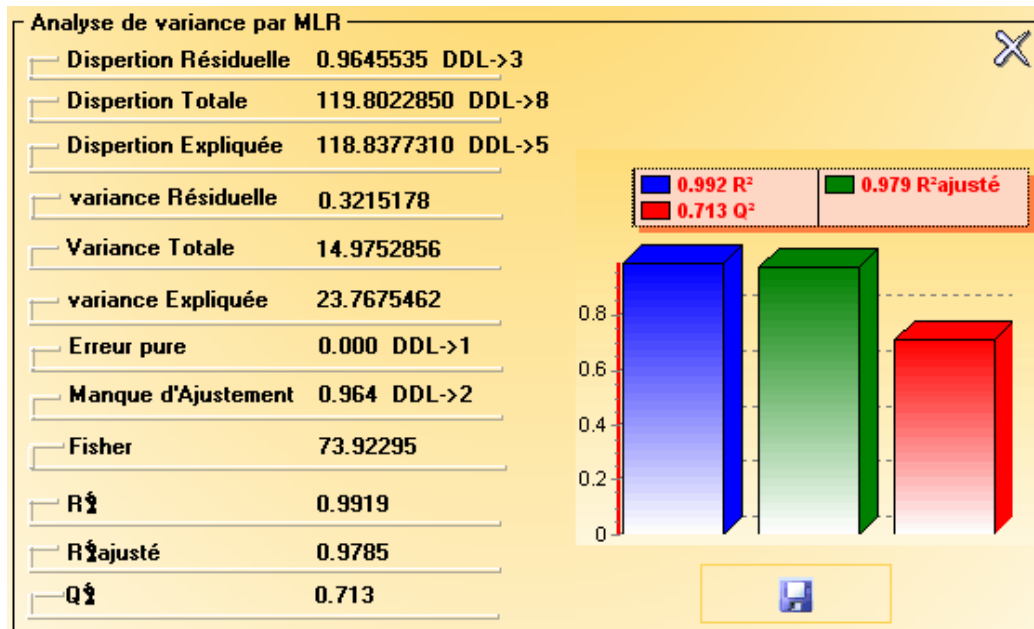


Figure 6.10 : Analyse des variances du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2.

➤ Calcul de la variance totale

Les  $N$  résultats expérimentaux  $y_i$  ont la moyenne générale  $\bar{y}$ . La dispersion de  $y_i$  autour de leur moyenne, appelée dispersion totale est égale à 29,768. Pour calculer la variance, il faut connaître le nombre de degrés de liberté (ou en abrégé, DDL). On a calculé  $N$  carrés des réponses mesurées et une moyenne estimée avec les réponses mesurées. Il y a donc  $N - 1$  ( $9 - 1$ ) degrés de liberté. La variance totale est donc égale à  $29,768/8 = 3,721$ .

➤ Calcul de la variance expliquée

La dispersion de  $\hat{y}_i$  autour de leur moyenne correspond à la dispersion expliquée par le modèle. La dispersion expliquée est égale à 29,703. Elle est obtenue avec les réponses prédites qui dépendent de 6 ( $q + 1$ ) coefficients calculés avec les réponses mesurées liées par une moyenne. Il y a donc  $(q + 1) - 1 = 5$  degrés de liberté. La variance expliquée est égale à  $29,703/5 = 5,9406$ .

➤ Calcul de la variance résiduelle

C'est la variance des résidus. On opère comme pour les autres variances précédemment calculées. On calcule la somme des carrés des résidus. Pour cela il est nécessaire de calculer les réponses prédites à l'aide de la relation qui a été établie. Chaque résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse prédite. La somme des carrés des résidus est égale à 0,065. La somme des carrés des résidus est obtenue avec 9 réponses mesurées et 9 réponses prédites. Les réponses mesurées sont indépendantes. Les réponses prédites dépendent de 6 coefficients calculés avec les réponses mesurées. Il y a donc  $9 - 6 = 3$  résidus indépendants, soit 3 degrés de liberté. La variance des résidus est égale à la somme des carrés des écarts des résidus divisée par 3, soit : variance des résidus =  $0,065/3 = 0,0217$ .

On vérifie que la dispersion totale est égale à la somme de la dispersion expliquée augmentée de la somme des carrés des résidus :  $29,768 = 29,703 + 0,065$ . On vérifie aussi que le nombre de degrés de liberté de la dispersion totale est égal au nombre de degrés des carrés des écarts des résidus augmenté du nombre de degrés de liberté de la dispersion expliquée :  $8 = 5 + 3$ .



Effectuons les tests statistiques qui ont été définis par les relations ((4.8)-(4.11) ). Le  $R^2$ , le  $R^2$  ajusté, F de FISHER et  $Q^2$ . C'est l'ordinateur qui donne directement ces valeurs.

Le R carré est égal à 0,9978, cela signifie que le modèle explique bien les résultats.

Le R carré ajusté est égal à 0,9942. Cette valeur confirme que le modèle explique bien les résultats.

Le F est égal à 273,2812 supérieurs à  $F_{1-\alpha, v_1, v_2} = F_{0,95, 5, 3} = 9,01$  donc le modèle sera déclaré globalement significatif.

$Q^2$  est égal à 0,948 supérieurs à 0,7, cela signifie que l'ajustement est d'une bonne qualité. Le modèle est donc bien ajusté.

#### 6.2.11.2. Analyse des résidus

Pour se convaincre que le modèle du second degré peut être accepté, traçons les diagrammes des résidus.

Sur des graphiques, on porte la valeur des résidus en fonction des réponses prédites (figures 6.11, 6.12, 6.13 et 6.14). Les valeurs des résidus sont faibles et leur dispersion ne présente pas vraiment de tendance particulière. Nous considérons que rien de spécial n'apparaît sur ces graphiques et que les résidus sont bien répartis au hasard. Ces modèles expliquent convenablement les résultats expérimentaux.

#### 6.2.11.3 Tracé des surfaces de réponses et des courbes d'isoreponses.

Les quatre modèles, que nous avons déterminé précédemment nous permettent de tracer les surfaces de réponses (logiciel STATISTICA) et les courbes d'isoreponses (logiciel HIDE1).

La figure 6.15 montre que l'on peut obtenir une concentration inférieure à 3,609. Il faut choisir un rapport molaire  $[Fe^{3+}]/[TCP]$  et un rapport molaire  $[H_2O_2]/[TCP]$  de manière à se trouver dans la bonne zone. La concentration la plus faible est atteinte pour (figure 6.16) :

$$x_1 = -1 \text{ soit en unité normale } [Fe^{3+}]/[TCP] = 1;$$

$$x_2 = 0,24 \text{ soit en unité normale } [H_2O_2]/[TCP] = 25,560 ;$$

$$y = 3,067 \text{ ppm (la réponse prédite).}$$

De mêmes pour les figures représentant les courbes des surfaces des réponses et les figures d'isoréponses [(6.17 et 6.18), (6.19 et 6.20) et (6.21 et 6.22)], on obtient les optimums suivants :

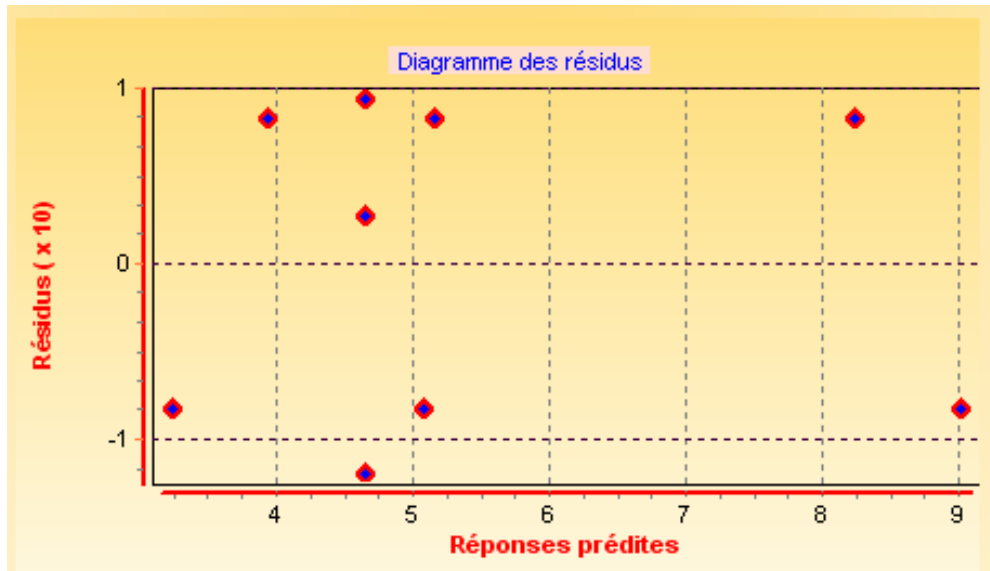


Figure 6.11 : Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1

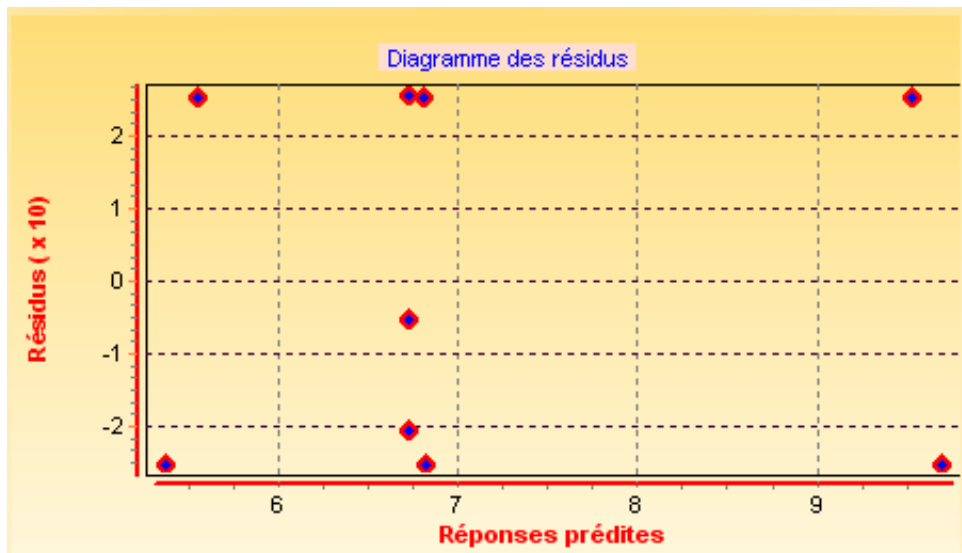


Figure 6.12 : Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2.

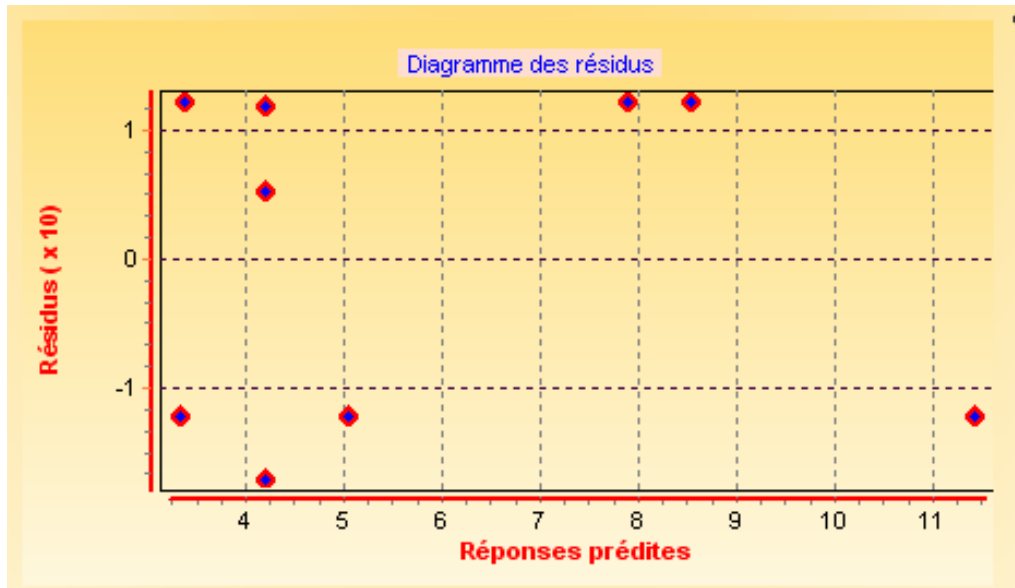


Figure 6.13 : Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1.

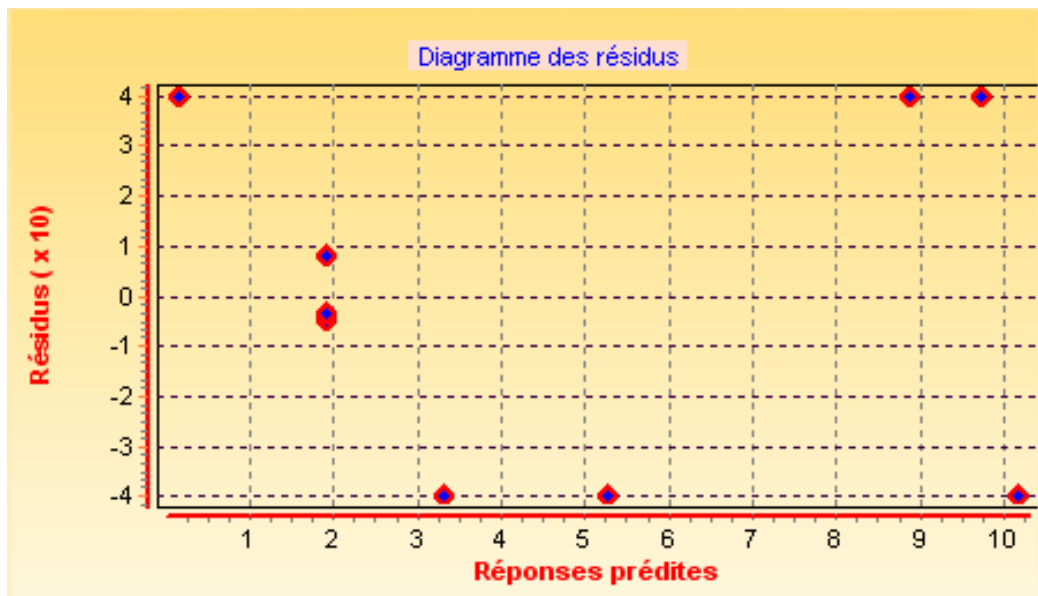


Figure 6.14 : Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2

Figure 6.18 :

$x_1 = -1$  soit en unité normale  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}] = 1$

$x_2 = 0,31$  soit en unité normale  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 26,890$

La réponse est alors égale à  $y = 5,130$  ppm.

Figure 6.20:

$x_1 = 0,6$  soit en unité normale  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}] = 8,200$

$x_2 = 0,4$  soit en unité normale  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 28,600$

La réponse est alors égale à  $y = 2,762$  ppm.

Figure 6.22 :

En choisissant :

$x_1 = 0,36$  soit en unité normale  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}] = 7,120$

$x_2 = 0,65$  soit en unité normale  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 33,350$

On peut espérer obtenir une concentration égale à  $y = 0,000$  ppm.

Ces résultats sont très satisfaisants puisqu'on trouve de faibles valeurs de concentrations qui sont prédites par ces modèles. L'objectif de l'étude est largement atteint.

6.2.11.4. Tracé des courbes de niveaux de la fonction d'erreur de prédiction

On peut tracer les courbes d'égale erreur de prédiction dans le plan le rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}] \times$  le rapport molaire  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$  pour les valeurs retenues des trois autres facteurs. La fonction d'erreur de prédiction indique le gain ou la perte de précision de la réponse par rapport à la réponse mesurée. Les figures 6.23, 6.24, 6.25 et 6.26 donnent un aperçu de la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude.

On constate que les courbes de niveau de la fonction d'erreur de prédiction sont des cercles dont le centre est situé à l'origine des axes de coordonnées. L'erreur de prédiction est la même pour des points situés à égale distance du centre du domaine d'étude. On constate aussi que la précision sur les réponses calculées est meilleure au centre que sur les sommets du domaine d'étude. On évite donc de faire des prévisions dans les régions où la fonction d'erreur de prédiction est supérieure à l'unité.

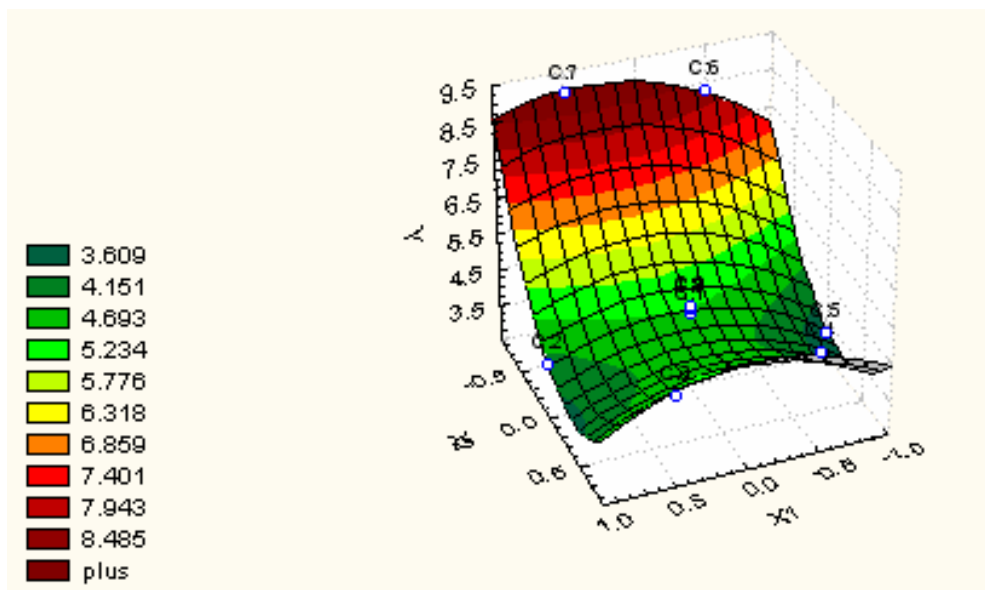


Figure 6.15 : Surface de réponse du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1.

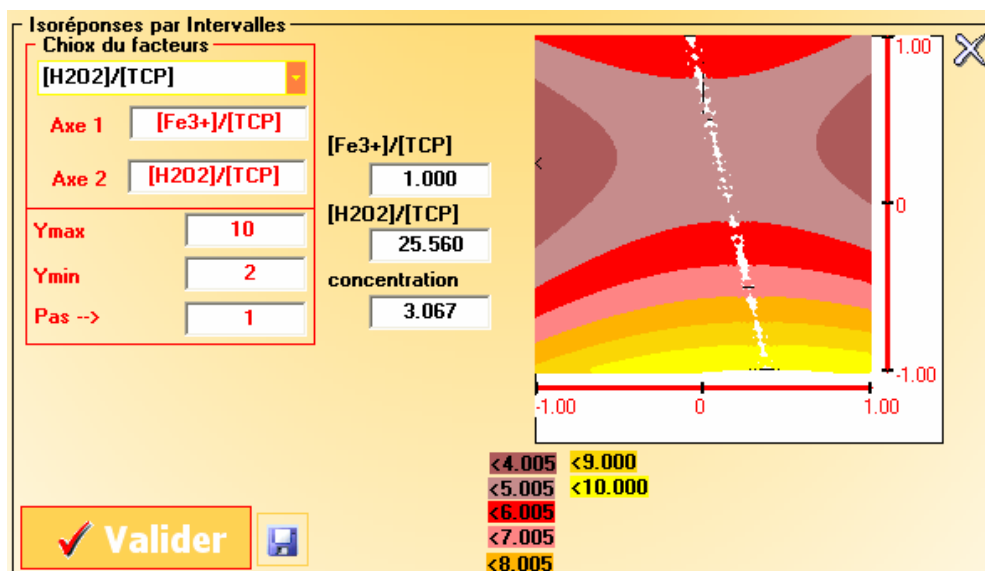


Figure 6.16 : Courbes d'isoréponses du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 1.

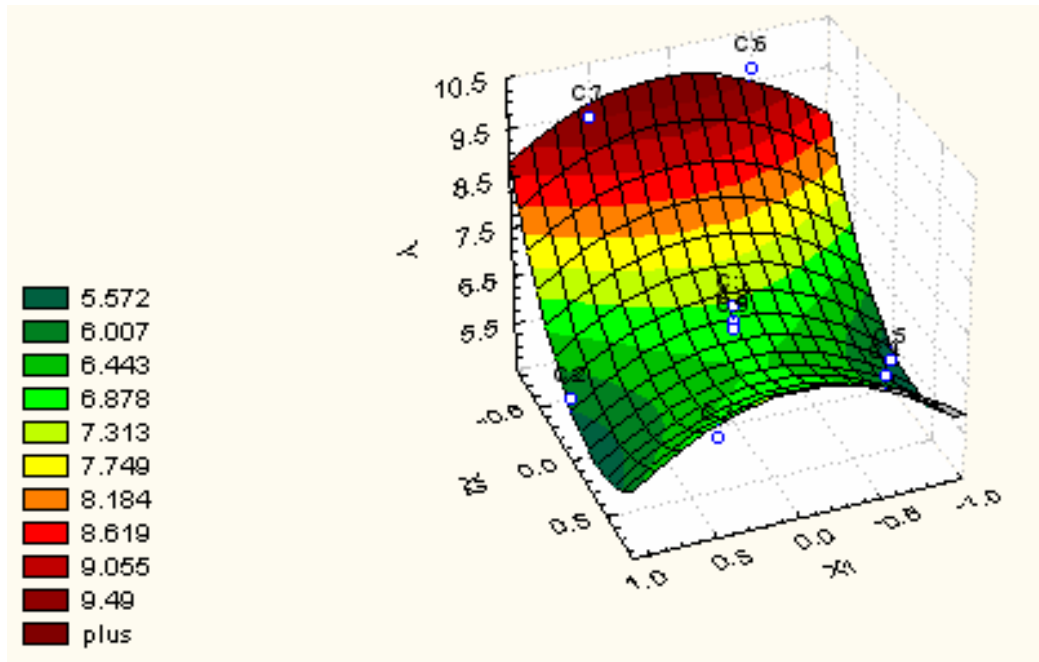


Figure 6.17 : Surface de réponses du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2

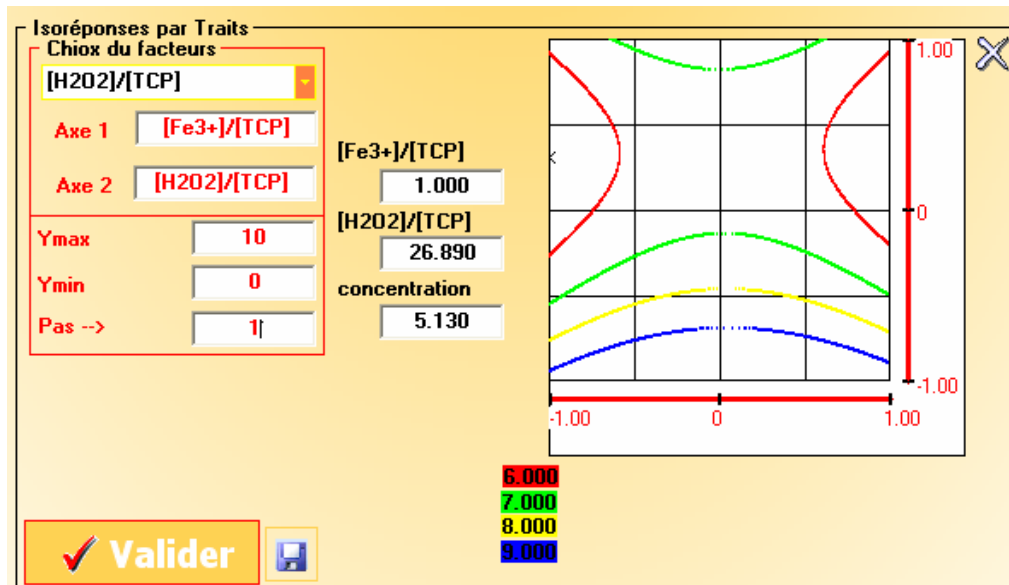


Figure 6.18 : Courbes d'isoréponses du plan de DOEHLERT. Procédé FENTON. Catalyseur 2.

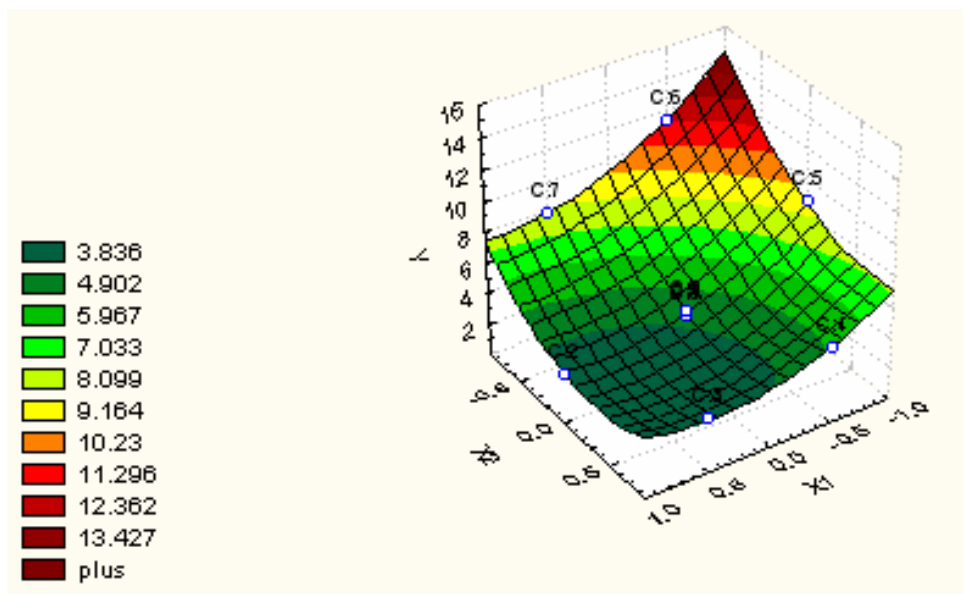


Figure 6.19 : Surface de réponse du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1.

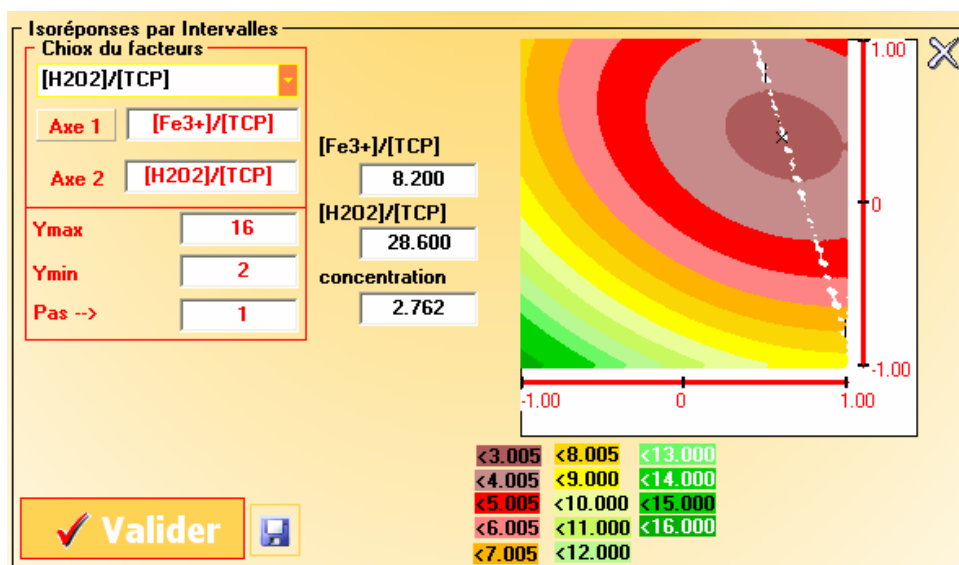


Figure 6.20 : Courbes d'isoréponses du plan de DOEHLERT. Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1.

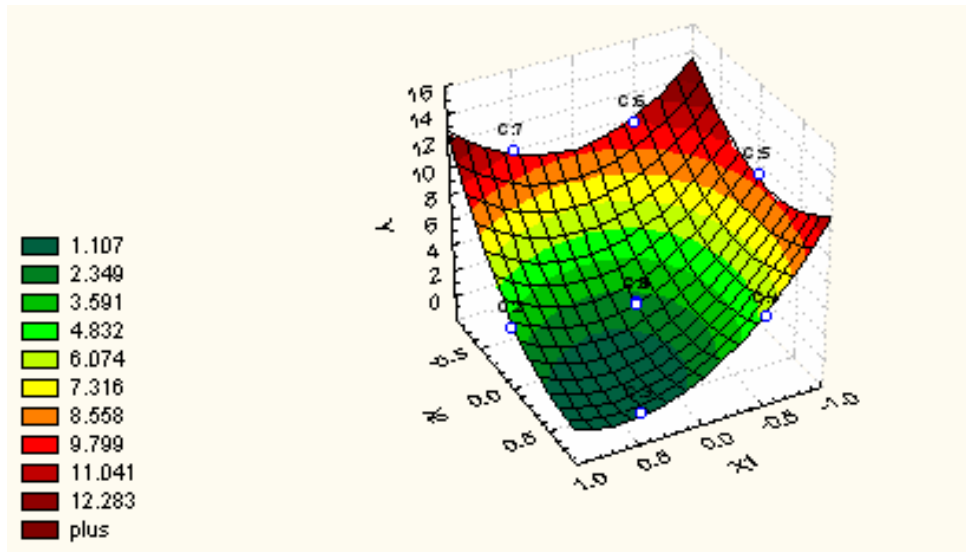


Figure 6.21 : Surface d'isoréponses pour le plan de DOEHLERT.  
Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2.

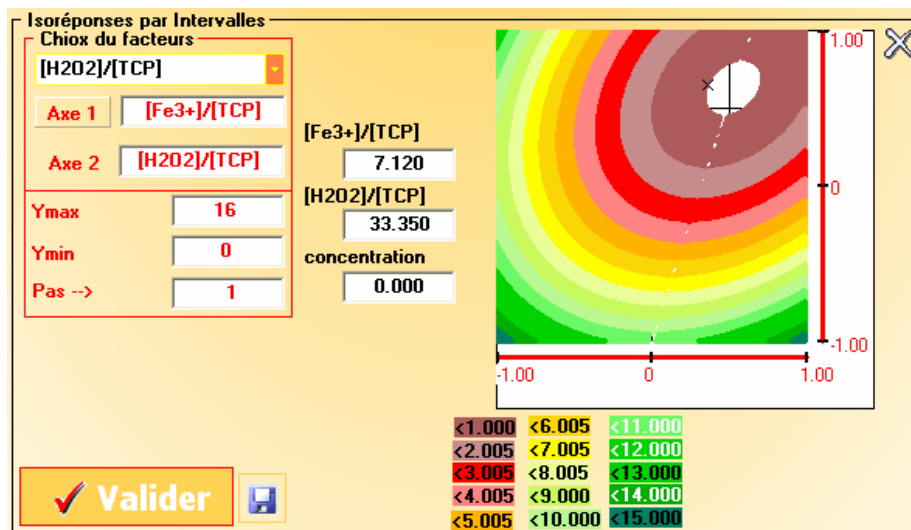


Figure 6.22 : Courbes d'isoréponses du plan de DOEHLERT.  
Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2.



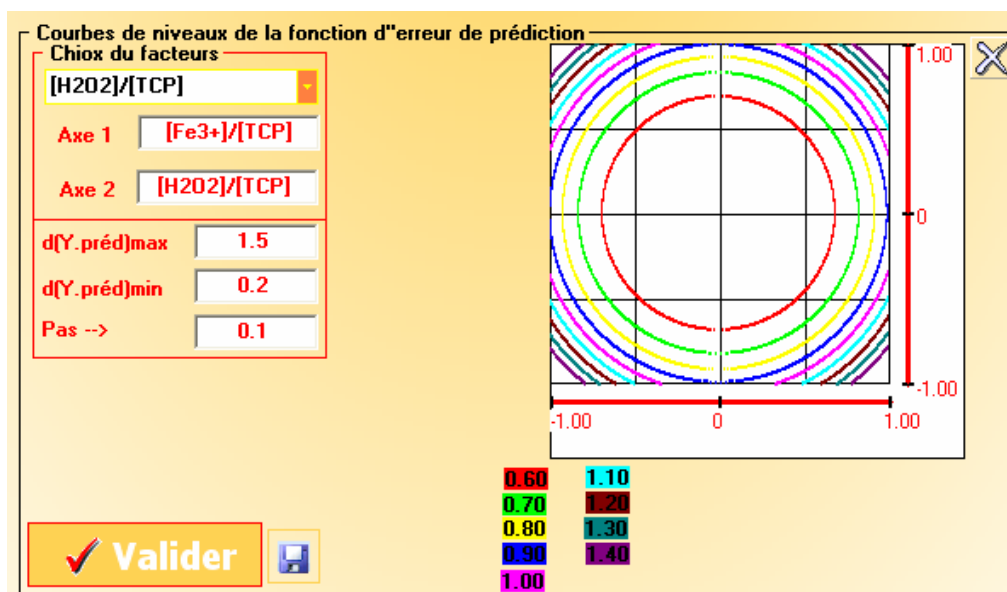


Figure 6.23 : Courbes d'égalité d'erreur de prédiction du plan de DOEHLERT.  
Procédé FENTON. Catalyseur 1.

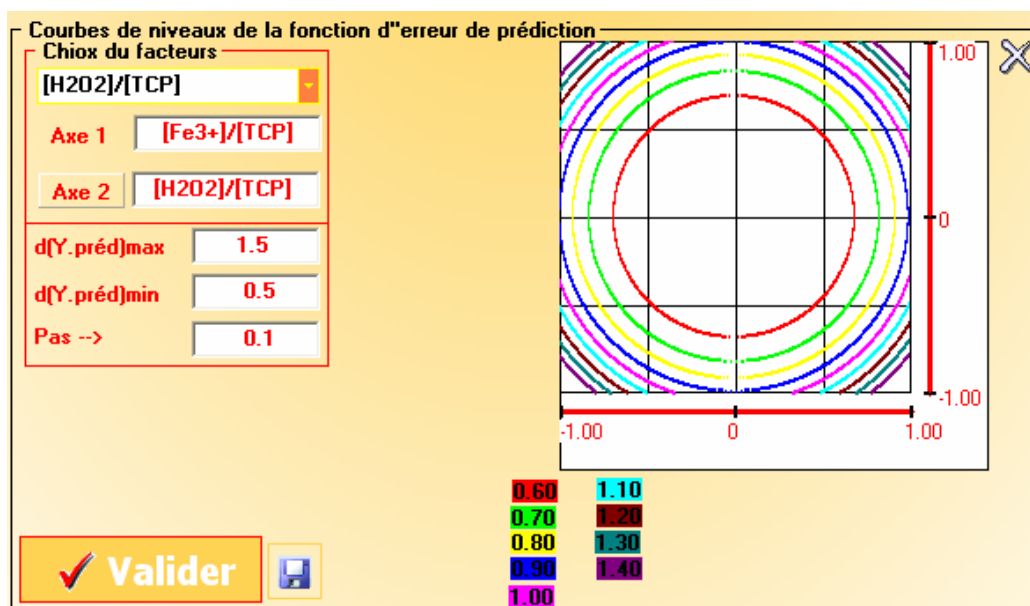


Figure 6.24 : Courbes d'égalité d'erreur de prédiction du plan de DOEHLERT.  
Procédé FENTON. Catalyseur 2.

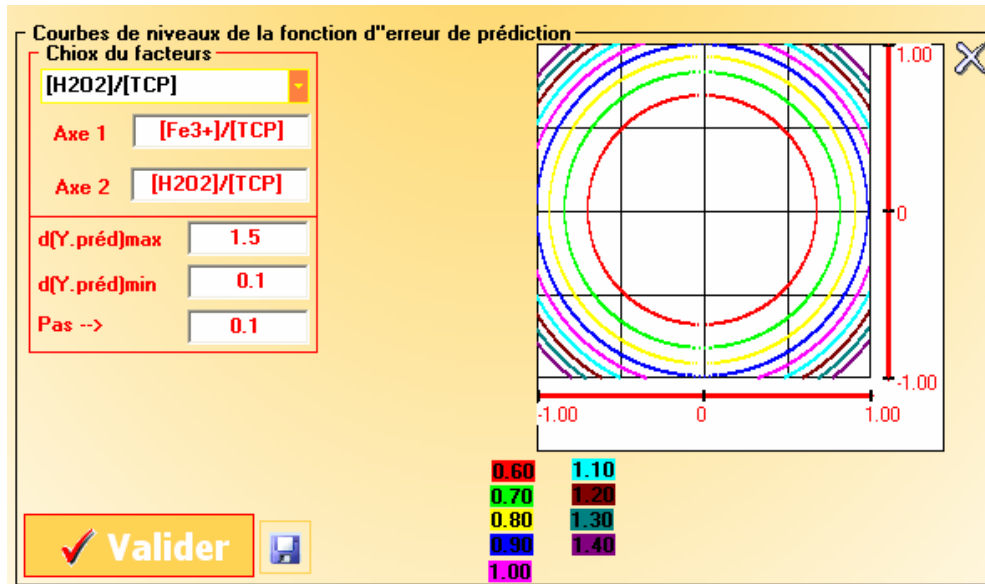


Figure 6.25 : Courbes d'égale erreur de prédiction du plan de DOEHLERT.  
 Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1.

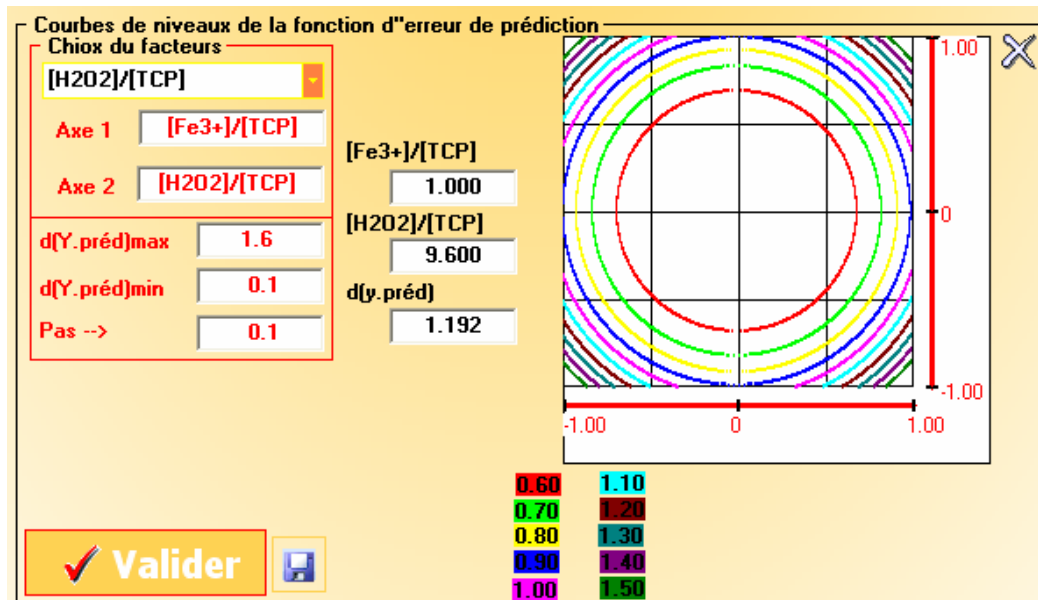


Figure 2.26 : Courbes d'égale erreur de prédiction du plan de DOEHLERT.  
 Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2.

#### 6.2.11.5. Conclusion de l'étude

En conclusion, les tests statistiques et les diagrammes de résidus permettent de considérer le modèle du second degré comme un bon modèle pour représenter les résultats expérimentaux et de faire des prévisions dans le domaine d'étude. Pour pouvoir espérer obtenir de faibles concentrations en TCP, il faudra respecter les conditions déterminées précédemment.

#### 6.3. Effet du peroxyde d'hydrogène

Il est important de déterminer la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire pour l'obtention de la meilleure efficacité des procédés FENTON et photo-FENTON. Les figures 6.27, 6.28, 6.29 et 6.30 montrent l'existence d'une valeur optimale de la concentration de  $H_2O_2$  pour laquelle la concentration en TCP est minimale. Comme prévu, une augmentation significative de la dégradation a été enregistrée suite à l'augmentation de la concentration de  $H_2O_2$ . Ceci est justifié par la formation supplémentaire des radicaux hydroxyles [30]. Ensuite, on constate une diminution du taux d'oxydation en conséquence à l'augmentation progressive de la concentration de  $H_2O_2$ . De ce fait, on peut interpréter la valeur optimale de la concentration de  $H_2O_2$  comme suit : à faibles concentrations en  $H_2O_2$  les radicaux hydroxyle attaquent de manière préférentielle le polluant. Cependant, à des concentrations élevées en  $H_2O_2$  il y a concurrence entre le substrat et le  $H_2O_2$ , et diminuant de ce fait la concentration d'état d'équilibre et la vitesse d'oxydation du polluant [27]. En d'autres termes, quand la concentration de  $H_2O_2$  est élevée, le  $H_2O_2$  agit en tant qu'éboueur des radicaux  $OH^\cdot$  pour produire le radical  $HO_2^\cdot$  (Eq.(2.6)), ce dernier est plutôt neutre envers l'acte redox, parce qu'il représente des possibilités d'oxydation plus inférieures que celles offertes par l' $OH^\cdot$  [25].



L'effet néfaste de la diminution de l'efficacité de l'oxydation quand la concentration de  $H_2O_2$  augmente est probablement dû aussi à l'auto décomposition du  $H_2O_2$  en oxygène et en eau (Eq.(6.1)) et la recombinaison du radical  $OH^\cdot$  (Eq.(6.2)) comme suit [20,21,30] :



La bibliographie indique que la concentration en peroxyde d'hydrogène a une valeur optimale [20, 21, 25, 30, 96]. Par exemple, MOON et coll. (1991) ont constaté que lorsque  $[\text{FeCl}_3] = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] < 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , la vitesse de la réaction s'accélère avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Mais quand  $[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , la vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation en peroxyde d'hydrogène. KHAN et WATTS (1996) ont également rapporté qu'en employant la goethite comme catalyseur et les concentrations initiales de peroxyde d'hydrogène 0,15, 2,5, 10, 20 et 30 mM, la vitesse de la réaction est la plus élevée pour la concentration initiale de 10 mM [104].

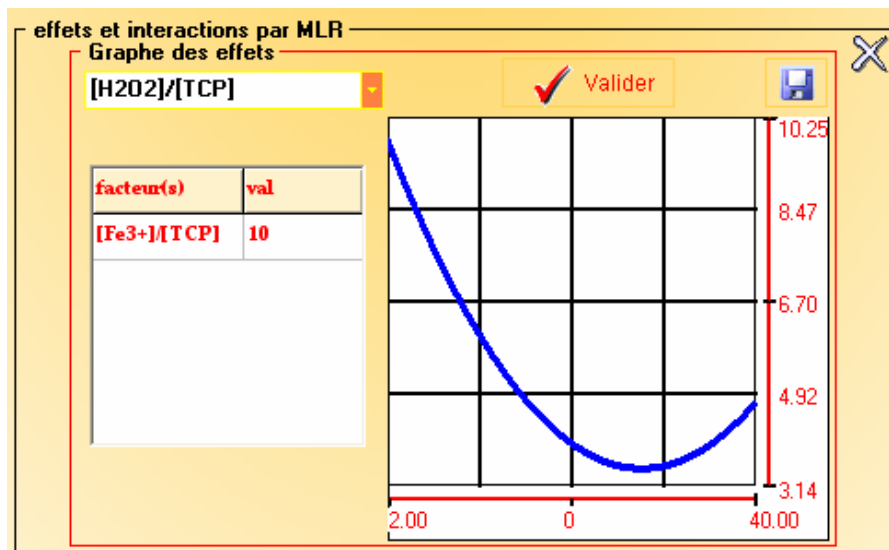


Figure 6.27 : Effet du rapport molaire  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}]$  sur la concentration du TCP. Le rapport  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}] = 10$ . Procédé FENTON. Catalyseur 1.

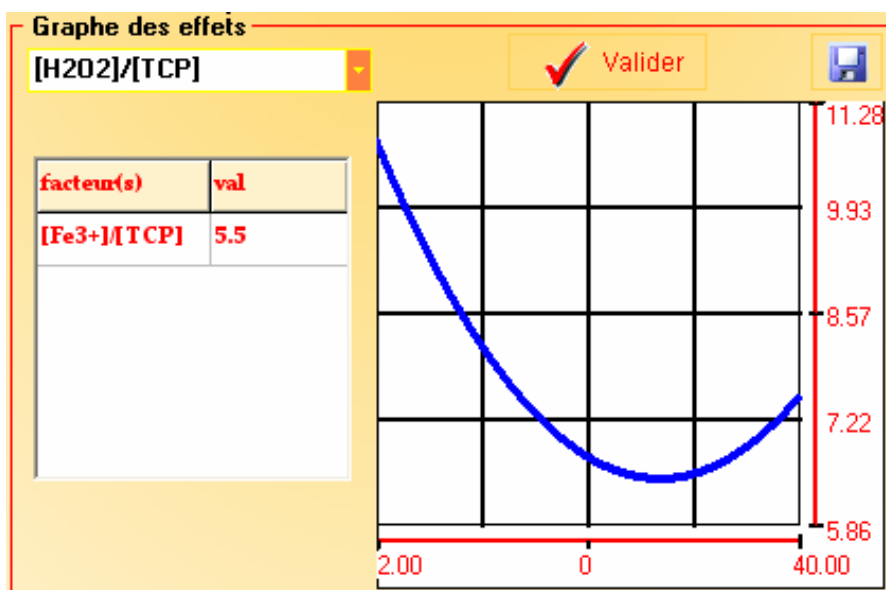


Figure 6.28 : Effet du rapport molaire  $[H_2O_2]/[TCP]$  sur la concentration du TCP. Le rapport  $[Fe^{3+}]/[TCP] = 5,5$ . Procédé FENTON. Catalyseur 2.

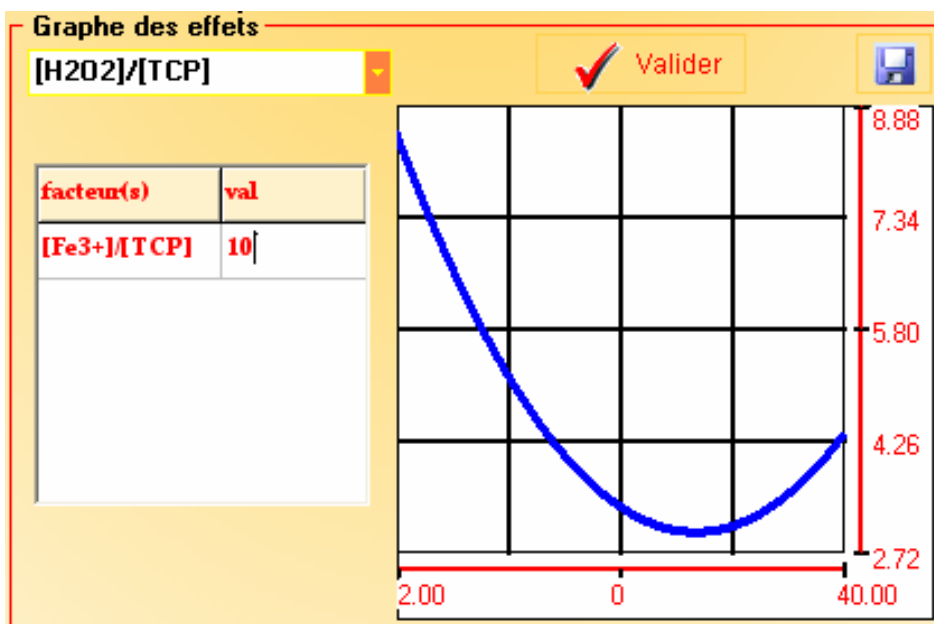


Figure 6.29 : Effet du rapport molaire  $[H_2O_2]/[TCP]$  sur la concentration du TCP. Le rapport  $[Fe^{3+}]/[TCP] = 10$ . Procédé photo- FENTON. Catalyseur 1.

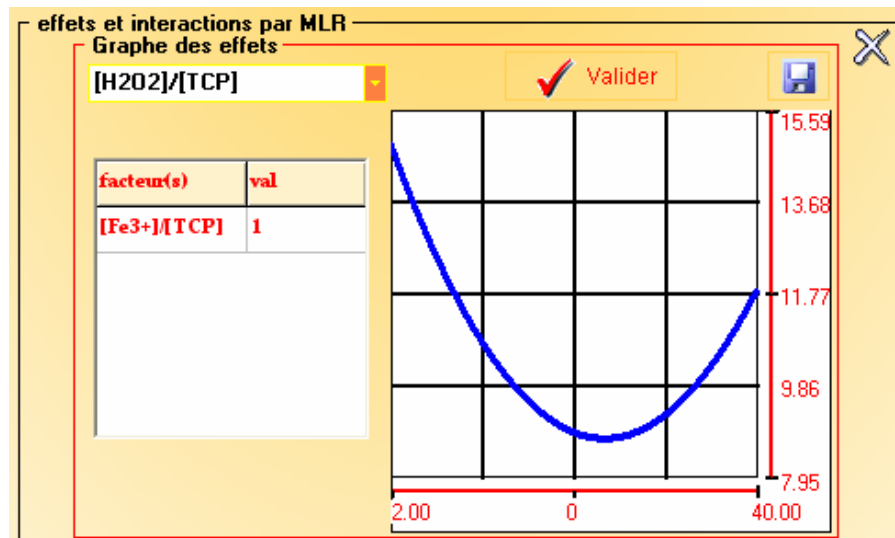


Figure 6.30 : Effet du rapport molaire  $[H_2O_2]/[TCP]$  sur la concentration du TCP. Le rapport  $[Fe^{3+}]/[TCP] = 1$ . Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2.

#### 6.4. Effet de la quantité de catalyseur

La quantité de catalyseur nécessaire pour la réaction d'oxydation est un facteur important pour obtenir un meilleur traitement. Des expériences ont été exécutées pour deux différentes quantités de catalyseur calciné au four (0,0284 g/l et 0,156 g/l) avec des concentrations initiales de  $H_2O_2$  et TCP fixées à  $21,271 \cdot 10^{-4}$  mol/l et  $10,129 \cdot 10^{-5}$  mol/l respectivement. En comparant ces résultats, après 3 heures de traitement, on a constaté que le taux de dégradation a augmenté de 75% à 90% (tableau 6.12 et figure 6.31). Néanmoins les figures 6.32 - 6.35 montrent qu'il existe une concentration optimale du catalyseur pour la quelle le taux de dégradation est le plus élevé.

Dans le cas du procédé FENTON, ce résultat peut être expliqué [20, 22, 30] par le fait que le catalyseur devient comme une source d'ions ferriques. La dissolution du fer dans la solution contribue à la formation excessive d'ions de  $Fe^{2+}$  (Eq.(2.2) ) qui peuvent concurrencer le TCP concernant la réaction avec les radicaux  $OH^\cdot$  (Eq.(2.7)). Dans ce cas, le  $Fe^{2+}$  réagit avec les radicaux  $OH^\cdot$  comme ébouer :

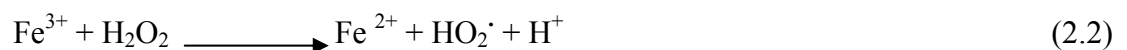


Tableau 6.12 : Effet du rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  sur la concentration du TCP.

Temps de réaction (min)	Concentration du TCP (ppm)	
	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}] = 1$	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}] = 5,5$
0	20	20
30	11,3587	9,5592
60	9,1528	5,5083
90	6,0318	3,4460
120	5,7627	2,9899
150	5,1199	2,4137
180	5,0123	2,0120

Dans le cas du procédé photo-FENTON, il y a en plus une production importante de  $\text{Fe}^{2+}$  selon l'équation (6.3). Ces ions peuvent concurrencer le TCP vis à vis de la réaction avec les radicaux hydroxyles [20, 22, 30] :



Aussi, l'augmentation de la turbidité brune pendant la réaction photo-FENTON gêne l'absorption de la lumière exigée pendant ce processus. Bien que le fer obtenu par lixiviation du catalyseur puisse augmenter la dégradation du substrat, il pourrait aussi précipiter sur la surface du catalyseur et réduire l'activité de transfert d'électrons sur la surface [41].

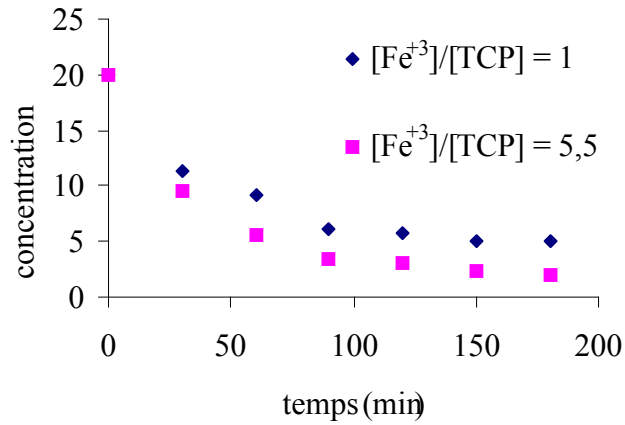


Figure 6.31 : Influence du rapport  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 21$ , température  $70^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 3$ . Procédé FENTON. Catalyseur 1.

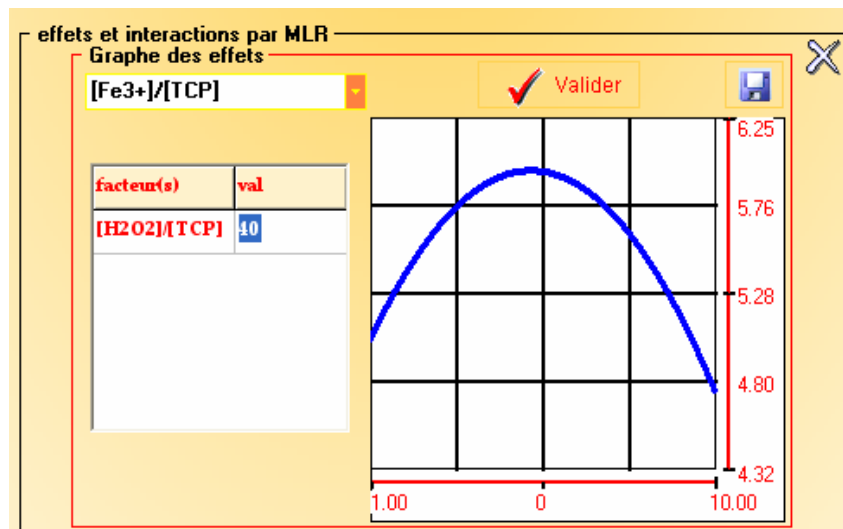


Figure 6.32 : Effet du rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  sur la concentration du TCP. Le rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 40$ . Procédé FENTON. Catalyseur 1.



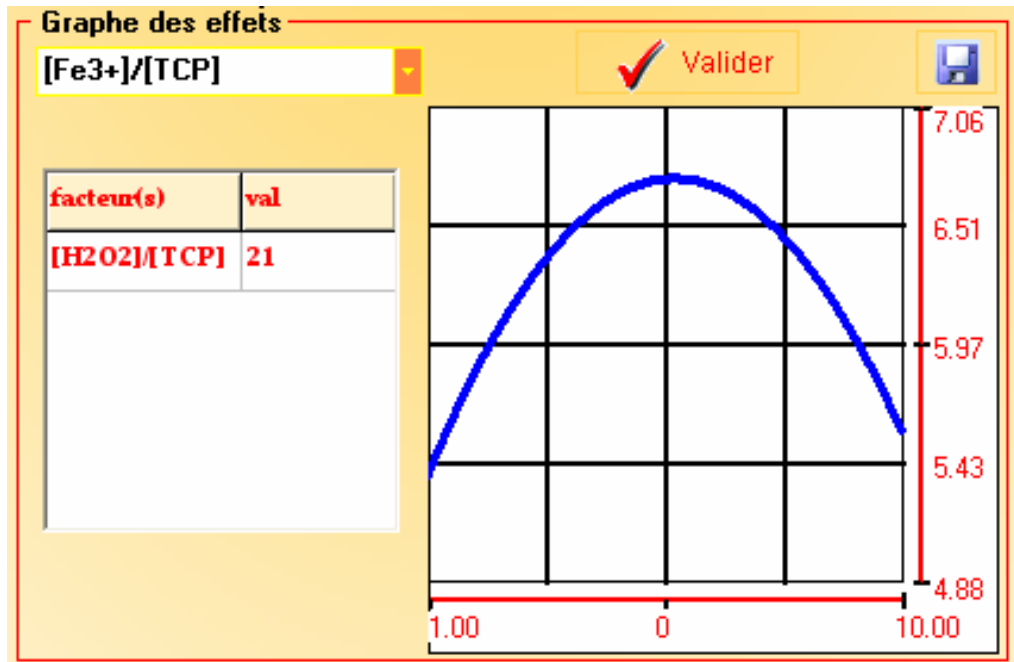


Figure 6.33 : Effet du rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  sur la concentration du TCP. Le rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 21$ . Procédé FENTON. Catalyseur 2.

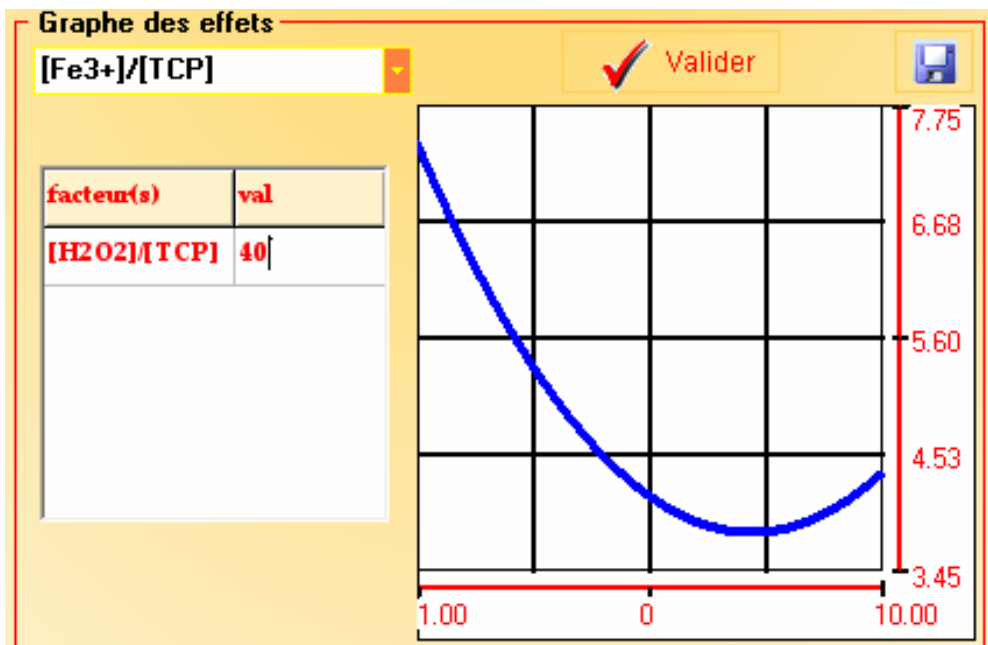


Figure 6.34 : Effet du rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  sur la concentration du TCP. Le rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 40$ . Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1.

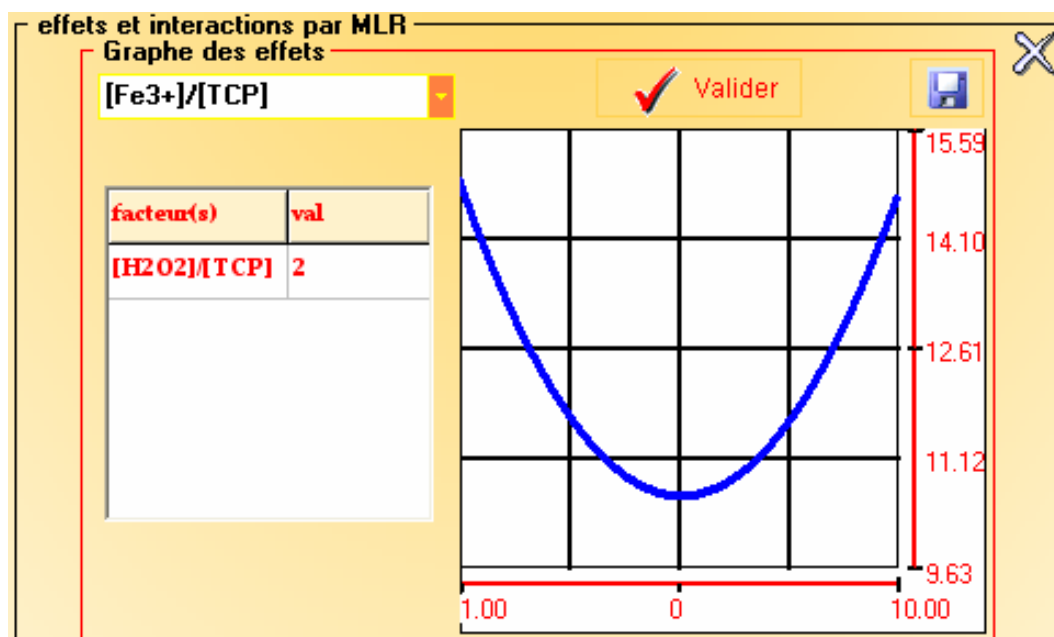


Figure 6.35 : Effet du rapport molaire  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}]$  sur la concentration du TCP. Le rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 2$ . Procédé photo-FENTON. Catalyseur 2.

### 6.5. Effet de la température

Les résultats de l'oxydation FENTON du TCP à la température ambiante et 70°C sont rapportés dans les tableaux 6.2 et 6.3. La température 70 °C a été choisie en se basant sur les travaux de FAJERWERG et DEBELLEFONTAINE (1996) qui ont trouvé que 70°C est la température optimale pour la réaction d'oxydation du phénol par la combinaison du peroxyde d'hydrogène et le catalyseur Fe/ZSM5. Pour des températures plus élevées, la décomposition de peroxyde d'hydrogène devient dominante [34]. Normalement, le processus photo-FENTON se déroule à des températures ambiantes. Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. Néanmoins, si on considère que les eaux rejetées par l'industrie textile par exemple ont une température entre 60 et 90°C [20], on estime que c'est très important d'évaluer l'effet de la température sur le taux de dégradation.

Comme le montrent les tableaux 6.2 et 6.3 (les essais numéro 10 et 12), une amélioration significative d'efficacité de l'oxydation a été constatée quand la température augmente. Les essais 10 et 12 montrent que lorsque la réaction de dégradation se déroule à des températures ambiantes et 70°C, les taux de dégradation sont 35,17 % et 77,37 % respectivement pour le catalyseur calciné au four et 28,64 % et 64,28 % respectivement

pour le catalyseur calciné au micro-ondes. Donc, la température exerce un grand effet sur le taux de dégradation du TCP.

Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C proche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique du polluant est défavorisée ; menant ainsi à une diminution de l'activité, et, par conséquent, à une réduction de la vitesse de la réaction [105]. Aussi les hautes températures entraînent la décomposition du peroxyde d'hydrogène et provoquant ainsi la diminution de sa concentration nécessaire pour produire le radical hydroxyle [25].

#### 6.6. Effet du pH

Les valeurs de pH influencent l'oxydation des substances organiques d'une manière directe et indirecte à la fois. La valeur du pH a un effet décisif sur le potentiel d'oxydation ceci est dû à la relation inversement proportionnelle qui existe entre le potentiel d'oxydation des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  et la valeur du pH. Egalement, le pH influence la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [53].

Les travaux de HUANG et coll. [61] ont mis en évidence l'influence du pH sur l'activité des réactions utilisant les oxydes de fer comme catalyseur. L'effet de la valeur initiale du pH sur le taux de dégradation du TCP est montré dans les tableaux 6.2 et 6.3. D'après la littérature, diverses substances organiques présentent un taux maximal de la dégradation pour une valeur initiale de pH égale à 3 [6, 12, 54, 56]. Conformément à ces données de la littérature, on a observé une activité de dégradation maximale autour d'un pH égal à 3. En employant le réactif FENTON homogène, BASU et WEI (1988) ont trouvé une valeur optimale de pH se situant dans l'intervalle 2,0-3,5 pour l'oxydation du 2,4,6-trichlorophénol [96].

#### 6.7. Effet du temps de calcination micro-ondes

Les méthodes de micro-ondes ont récemment trouvé diverses applications par exemple le séchage des céramiques. Le présent travail s'intéresse à la possibilité de séchage et de calcination de la montmorillonite pontée par micro-ondes, dans le but d'obtenir des structures poreuses, une stabilité thermique et une surface spécifique importante.

Comme le présentent le tableau 6.13 et la figure 6.36, le temps de calcination par micro-ondes influence légèrement la cinétique de la dégradation. Après 3 heures de traitement, on a presque le même taux de dégradation pour les 3 temps de calcination : 10, 20 et 30 minutes. Pour des raisons économiques, on a choisi un temps de calcination de 10 minutes.

Tableau 6.13 : Effet du temps de la calcination micro-ondes sur la concentration du TCP.

Temps de réaction (min)	Concentration du TCP (ppm)		
	Temps de calcination au micro-ondes		
	10 minutes	20 minutes	30 minutes
0	20	20	20
30	9,6373	11,6817	9,6499
60	6,7580	8,7697	7,7702
90	6,2936	8,5586	7,4020
120	6,2915	7,3955	7,0725
150	6,0501	7,1168	6,4023
180	5,9685	6,2334	6,1629

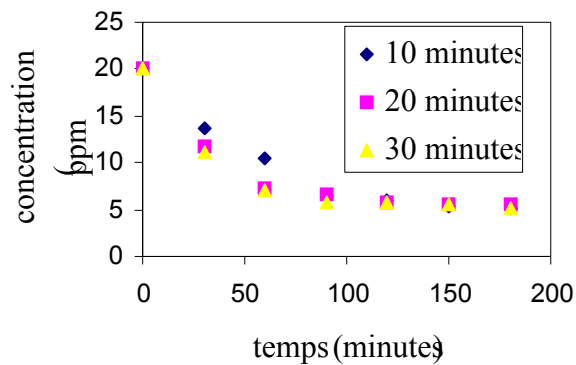


Figure 6.36 : Influence du temps de la calcination micro-ondes. Procédé FENTON,  $[Fe^{3+}]/[TCP] = 1$ ,  $[H_2O_2]/[TCP] = 21$ , température  $70^\circ C$  et  $pH = 3$ .

### 6.8. Etude de la cinétique des procédés FENTON et photo- FENTON

Selon les données de la littérature, une nette amélioration du taux d'oxydation a été atteinte grâce à l'introduction des rayons UV [54]. Des solutions aqueuse de TCP ont été traitées par le système UV/argile pontée au fer/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (light reaction) et par le système argile pontée au fer/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (dark reaction). Les résultats des essais sont rassemblés dans les tableaux 6.14 et 6.15. L'efficacité de traitement de ces deux processus est représentée sur les figures 6.37 et 6.38. Ces résultats indiquent que le catalyseur en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sous la lumière UV est efficace pour la dégradation du TCP pendant des périodes cinétiquement acceptables. Comme le montrent les figures 6.37 et 6.38, le taux de dégradation pour le processus photo-FENTON est deux fois plus élevé que celui obtenu par le processus FENTON et ce pour un temps de traitement fixé à trois heures. On observe également une dégradation accélérée pendant les 30 premières minutes : un taux de dégradation de 35% et 37% est atteint par les deux procédés FENTON et photo-FENTON respectivement. Les courbes peuvent être divisées en deux phases distinctes : dans les 30 premières minutes, la réaction se déroule rapidement, ensuite elle se produit lentement. Pour la totalité des expériences réalisées dans notre étude, le meilleur taux de dégradation est égal à 98,48%.

Tableau 6.14 : Résultats de l'étude cinétique de la dégradation du TCP. Le procédé FENTON.

Temps de réaction (min)	Concentration du TCP (ppm)		
	Calcination four	Calcination au micro-ondes (10 min)	Calcination au micro-ondes (20 min)
0	20	20	20
30	12,8417	12,7667	12,1883
60	12,6443	12,4374	11,3345
90	11,8010	11,7851	10,6442
120	11,7989	11,4590	10,4067
150	11,4917	11,2010	10,1302
180	11,3967	11,0199	9,9001
210	11,2616	11,0003	9,5096
240	11,0410	9,8040	9,3439

Tableau 6.15 : Résultats de l'étude cinétique de la dégradation du TCP. Le procédé photo-FENTON.

Temps de réaction (min)	Concentration du TCP (ppm)			
	Calcination four	Calcination au micro-ondes (10 min)	Calcination au micro-ondes (20 min)	Calcination au micro-ondes (30 min)
0	20	20	20	20
30	12,9979	12,5387	11,0685	11,2616
60	10,3107	8,3116	8,0171	7,8113
90	7,4472	4,1953	2,8074	5,0122
120	3,6433	2,4338	2,7705	2,1001
150	2,7061	1,6833	1,4712	1,2865
180	1,9694	1,5102	1,2005	1,0024
210	1,6707	1,2590	1,0590	0,9846
240		1,1809	0,9276	0,3049
270		1,0790		

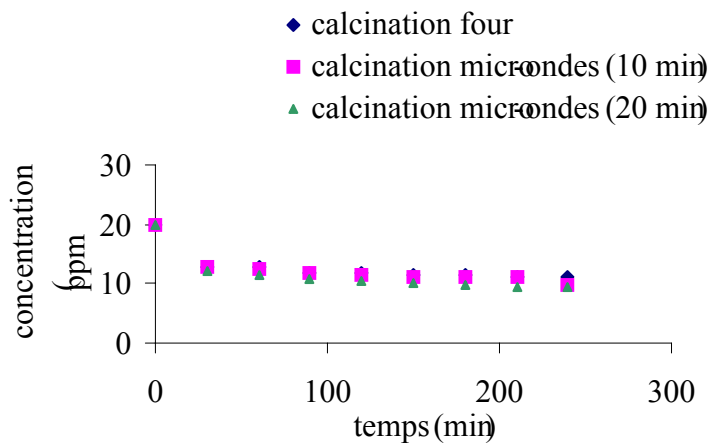


Figure 6.37 : Concentration du TCP en fonction du temps. Procédé FENTON.  $[Fe^{3+}]/[TCP] = 10$ ,  $[H_2O_2]/[TCP] = 21$ , température ambiante et  $pH = 3$ .

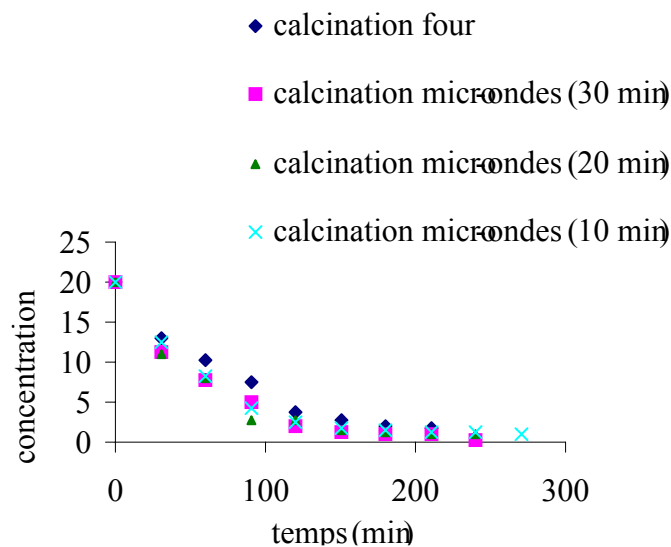


Figure 6.38 : Concentration du TCP en fonction du temps. Procédé photo-FENTON.  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}] = 10$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 21$ , température ambiante et  $\text{pH} = 3$ .

### 6.9. Les essais de lixiviation

Des essais ont été réalisés afin d'étudier le comportement catalytique du catalyseur utilisé dans notre étude. Après 30 minutes de déroulement de la réaction, on sépare le catalyseur de la phase liquide, et on étudie l'évolution du taux de dégradation en fonction du temps comme le montrent le tableau 6.16 et la figure 6.39. Ces résultats indiquent clairement que la réaction d'oxydation n'est pas due seulement à la présence du catalyseur solide. La contribution possible des ions de fer résultant de la lixiviation du catalyseur étant non négligeable. Par conséquent, on peut conclure que les oxydations homogènes et hétérogènes sont étroitement liées. Ceci est en accord avec les données de la littérature [57, 59].

SHANSHAN CHOU et coll.(1998) [57, 59] ont mis au point un nouveau catalyseur identifié comme  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Ce catalyseur oxyde d'une manière efficace l'acide benzoïque. Cette oxydation se fait en deux parties : dans la première partie, l'oxydation a lieu sur la surface du catalyseur, et dans la deuxième partie la réaction se produit dans le milieu aqueux homogène. Ces auteurs suggèrent que ces résultats soient attribuables à la réaction de dissolution de  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Tableau 6.16 : Résultats des essais de lixiviation des catalyseurs

Temps de réaction (min)	Concentration du TCP (ppm)	
	Calcination four	Calcination au micro-ondes (10 min)
0	13,5868	13,4000
85	12,1503	
90		12,1630
120	11,5213	11,3017
160	10,4669	
180		10,4035
190	10,1260	
210		9,4009
220	9,5824	
240		8,7169
250	9,0367	
270		7,9148
280	8,3781	
300		7,1485
330		6,2978

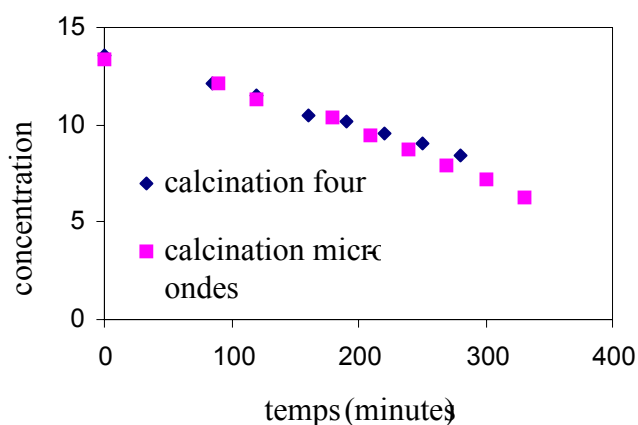


Figure 6.39 : Concentration du TCP en fonction du temps après enlèvement du catalyseur. Procédé FENTON,  $[Fe^{3+}]/[TCP] = 10$ ,  $[H_2O_2]/[TCP] = 21$ , température ambiante et  $pH = 3$



### 6.10. La cinétique

Pour l'analyse cinétique des données expérimentales de la dégradation de TCP, nous avons introduit l'équation de LANGMUIR-HINSHAW. En adoptant le modèle L-H, et en se basant sur des données expérimentales des droites sont obtenues par le principe de linéarité des équations. Dans le but d'estimer les paramètres, il est usuel d'écrire l'équation (2.38) comme suit [63] :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (2.42)$$

Cette méthode est appelée la méthode des vitesses initiales. Pour estimer les paramètres de l'équation (2.42), une série d'expériences concentration en fonction du temps est effectuée en utilisant des conditions initiales différentes. Pour chaque essai réalisé, on extrapole au point zéro, la courbe obtenue de la variation de la concentration en fonction du temps, et ce dans le but d'estimer la vitesse initiale de la réaction. Ainsi, les différentes valeurs de  $r_0$  et  $C_0$  sont déterminées. Les résultats sont consignés dans le tableau 6.17. La droite obtenue de la variation de  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$  est tracée et les paramètres cinétiques sont estimés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine par la méthode de la régression linéaire [63]. D'après les figures 6.40 et 6.41, les tracés de  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$  sont linéaires, il est clair que la décomposition photocatalytique du TCP obéit à la cinétique L-H, les valeurs cinétiques résultantes sont :

Catalyseur calciné au four :

$$k_r = 33,7638 \mu\text{M}/\text{min} \text{ et } K = 0,0110 (\mu\text{M})^{-1},$$

Catalyseur calciné aux micro-ondes

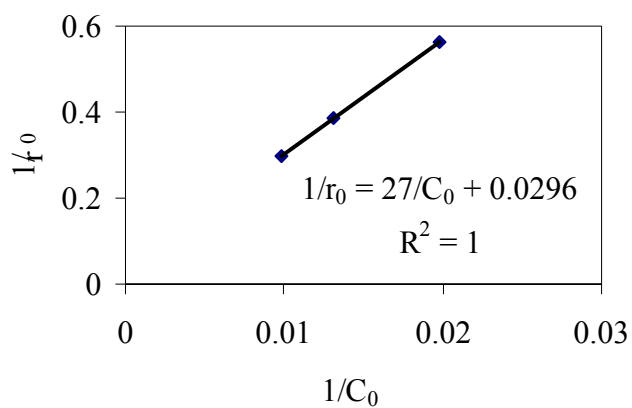
$$k_r = 48,0704 \mu\text{M}/\text{min} \text{ et } K = 0,0009 (\mu\text{M})^{-1}.$$

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par TURCHI (1990) [63] et qui sont comme suit :

$$k_r = 34 \mu\text{M}/\text{min} \text{ et } K = 0,0086 (\mu\text{M})^{-1}.$$

Tableau 6.17 : Résultats des essais de la cinétique du modèle L-H.

$1/C_0$ ( $\mu\text{M}^{-1}$ )	$1/r_0$ ( $\mu\text{M}^{-1}$ ).min Calcination four	$1/r_0$ ( $\mu\text{M}^{-1}$ ).min Calcination au micro-ondes (10 min)
0,0098725	0,296175	0,2468125
0,01316333	0,3850275	0,296175
0,019745	0,5627325	0,45907125

Figure 6.40 : Tracé linéaire de  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$ . Catalyseur 1.

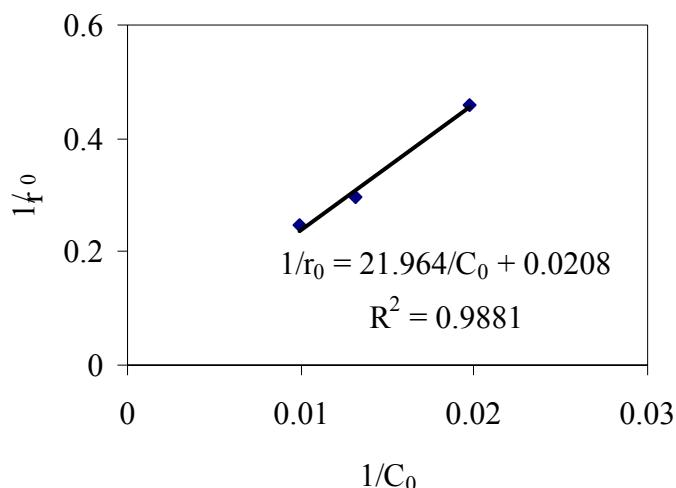


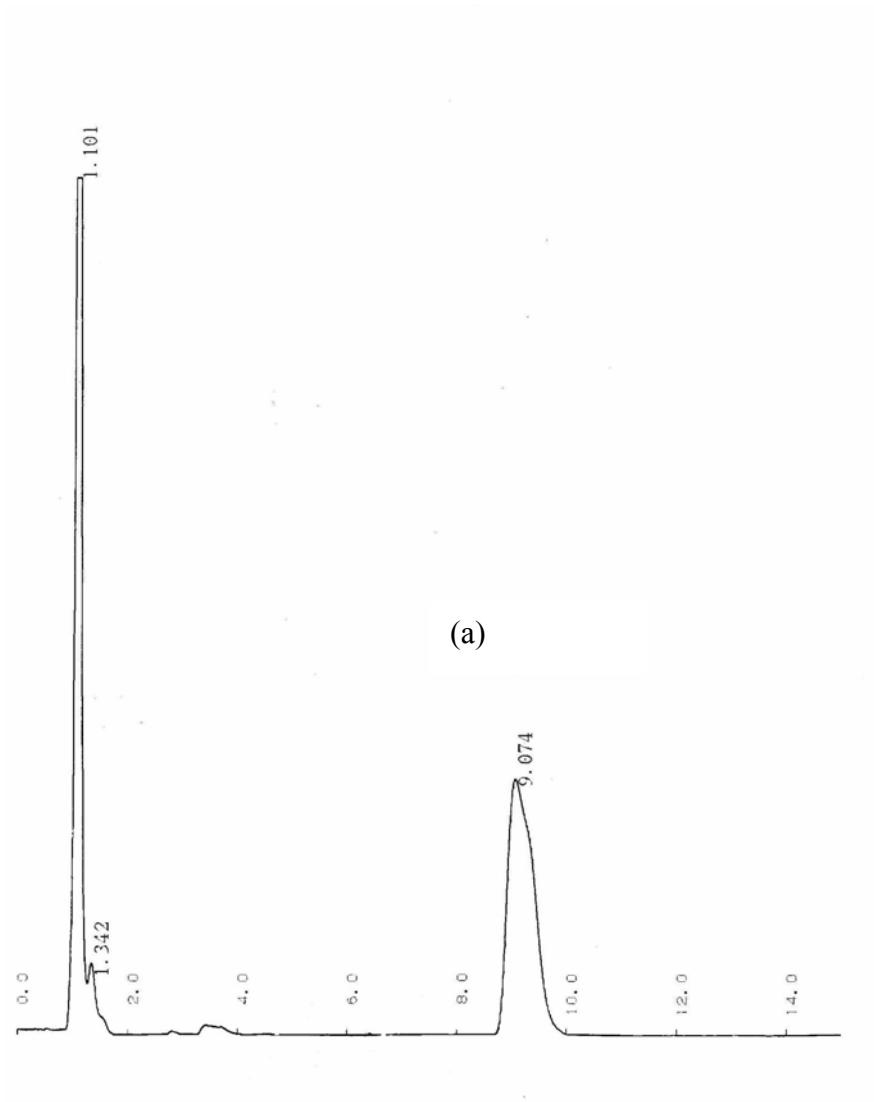
Figure 6.41 : Tracé linéaire de  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$ .  
Catalyseur 2.

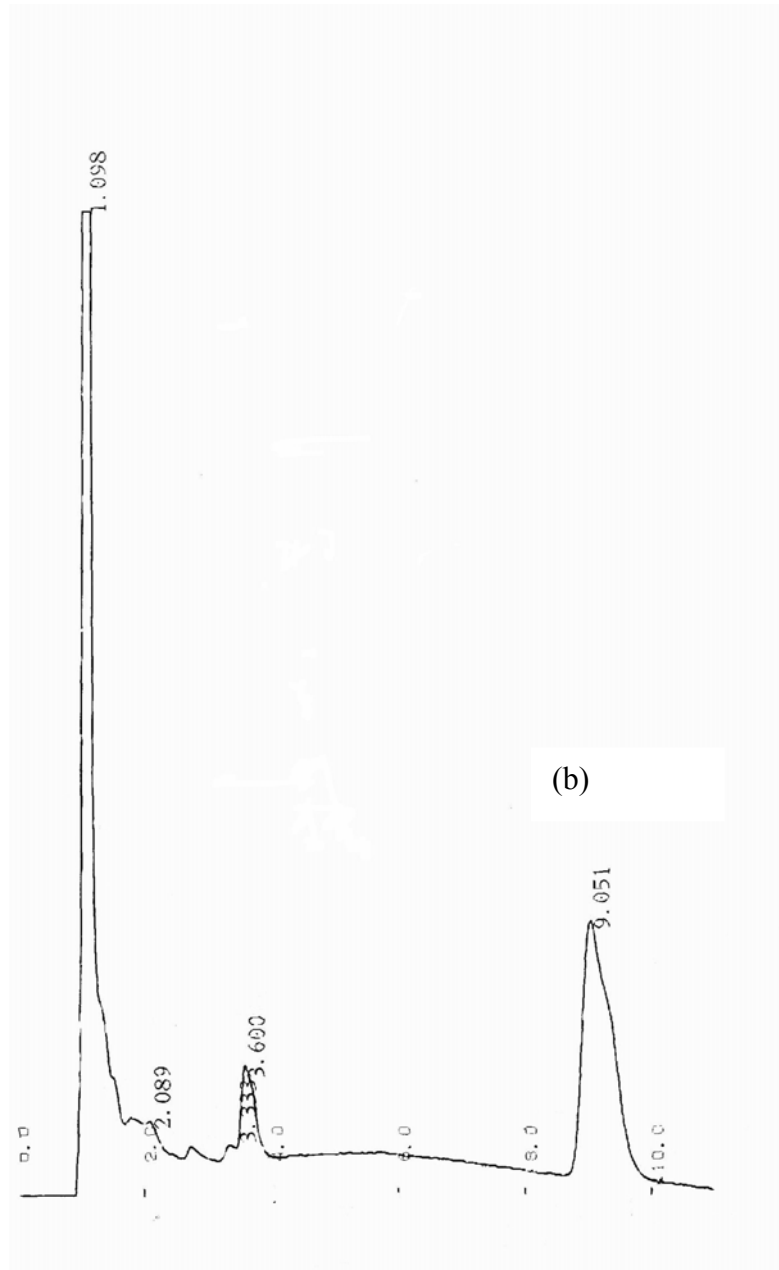
### 6.11. Analyse par HPLC

Dans le but de connaître l'éventuelle existence des produits intermédiaires de la réaction du TCP, on a procédé par l'analyse de la quantité de TCP restante à des intervalles de temps de réaction fixés au préalable, par la méthode de chromatographie liquide à haute pression. L'appareil utilisé de marque Shimadzu est constitué de quatre parties : le dégazeur, le chromatographe liquide, le détecteur et l'intégrateur, équipé d'une colonne Nucleosil 100-5 C18 ( $125 \times 4,6 \text{ mm}^2$ ). La phase mobile est constituée d'un mélange de : 47% acetonitrile, 1% acide acétique et 52% eau distillée. La longueur d'onde du maximum d'absorption est de 292 nm, déterminée par le spectrophotomètre UV – visible de marque TECHCOMP-8500. Le débit de la phase mobile est réglé à 1,2 ml/min.

Les chromatogrammes (figure 6.42) obtenus après un temps de réaction de 30, 60, 120 minutes révèlent l'existence de deux intermédiaires caractérisés par un temps de rétention 2,09 et 3,60 minutes, tandis que les pics relatifs au TCP et  $\text{H}_2\text{O}_2$  apparaissent à 9 et 1,1 minutes respectivement.

Bien que l'expérience ait démontré que 2 heures de traitement sont largement suffisantes pour dégrader complètement les deux intermédiaires, il est nécessaire de continuer le traitement pour une durée plus longue pour aboutir à la dégradation totale du TCP





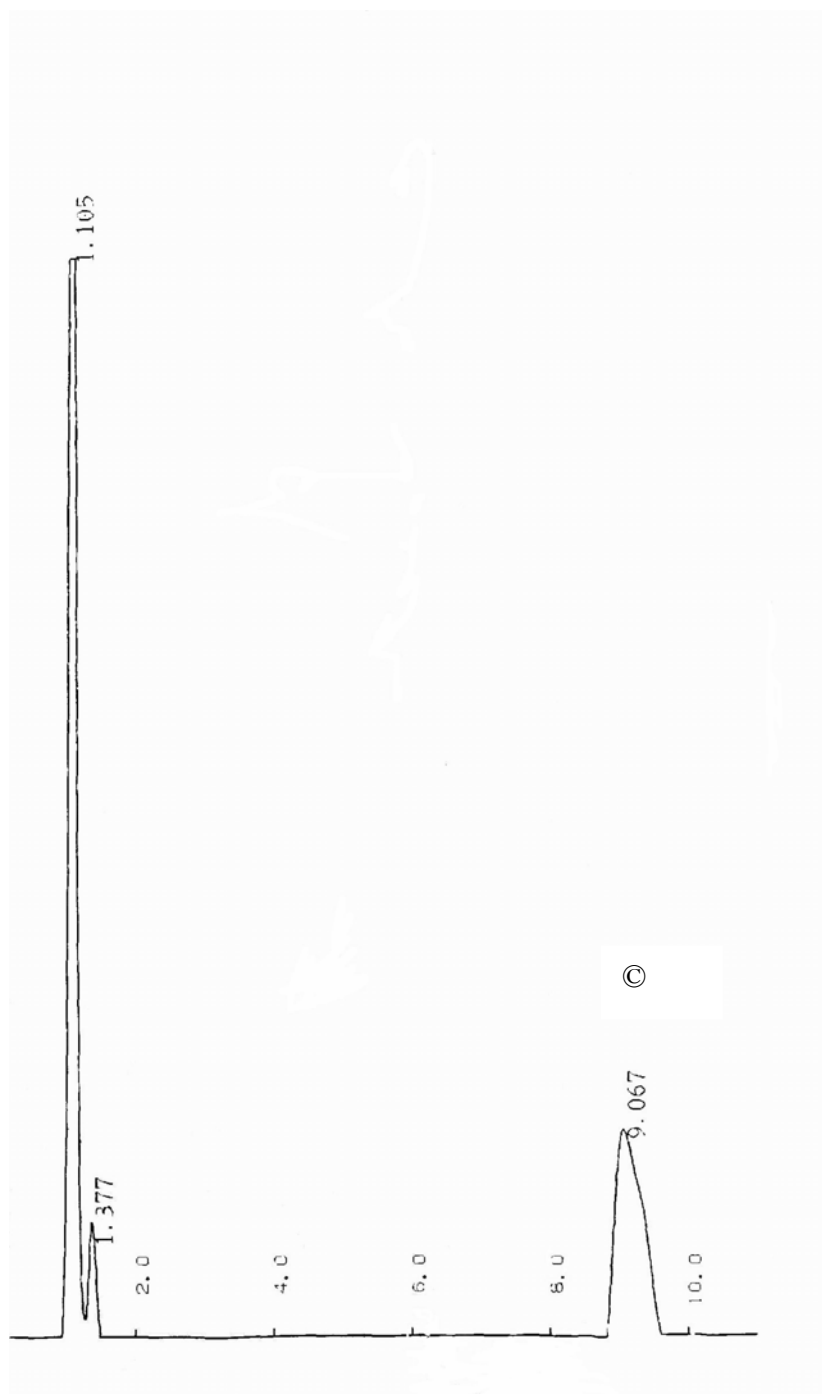


Figure 6.42 : Chromatogrammes de la dégradation du TCP après un temps de traitement de 30 min (a), 60 min (b) et 120 min (c). Procédé photo-FENTON. Catalyseur 1.  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{TCP}] = 10$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TCP}] = 21$ , température ambiante et  $\text{pH} = 3$ .

## CONCLUSION

Au début de cette étude, on s'est fixé comme objectif, la fabrication à partir de la bentonite issue de l'Ouest Algérien (région de Maghnia), des catalyseurs solides.

L'analyse par DRX a pu confirmer le succès de la méthode de traitement de la bentonite et mettre en évidence les modifications opérées sur la Mont-Na lors de la synthèse du catalyseur. Les catalyseurs calciné au four et calciné au micro-ondes ont donné respectivement des distances basales  $d_{001}$  de l'ordre 18,41 Å et 19,378 Å montrant l'expansion de la structure initiale.

Afin d'optimiser les paramètres influençant le processus de dégradation, plusieurs paramètres sont testés : il s'agit du temps de la réaction, la température, la valeur du pH, le rapport molaire  $[H_2O_2]/[TCP]$  et le rapport molaire  $[Fe^{3+}]/[TCP]$ . Pour atteindre l'objectif poursuivi, à savoir l'optimisation des paramètres cités ci-dessus, nous avons décidé d'utiliser la méthodologie de la recherche expérimentale.

L'expérimentation a pour but de déterminer la forme des relations entre les facteurs et la réponse et rechercher l'optimum de la réponse. On s'attend à des variations de la réponse correspondant à un modèle du second degré ; on retient un plan de DOHLERT qui permet d'établir le modèle désiré et nécessite qu'un nombre restreint d'essais. L'évaluation de la qualité du modèle postulé permet de savoir que le modèle de DOHLERT résume bien les résultats des essais du plan d'expériences. Le modèle sera utilisé pour faire des prévisions dans le domaine d'étude. Les tracés des courbes isoréponses permettent de déterminer les optimums de la réponse, ainsi l'objectif tracé au départ est entièrement satisfait.

L'oxydation des polluants organiques par le système argile pontée au fer/peroxyde d'hydrogène/UV est une technologie naissante dans le traitement des eaux. Dans cette étude, on constate que le 2,4,6-trichlorophénol est efficacement oxydé. Ainsi de bons

résultats sont obtenus par le système Mont-Fe(OH)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. En effet, on a trouvé que le taux de dégradation pour le processus photo-FENTON est deux fois plus élevé que celui obtenu par le processus FENTON et ce pour un temps de traitement fixé à trois heures. La majeure partie de la quantité initiale du TCP est dégradée dans le système photo-FENTON en 3 heures sous des conditions de températures et de pressions douces.

Il faut souligner l'apport de l'application de la méthode des plans d'expériences, qui a permis d'affiner l'approche expérimentale, d'optimiser le choix des essais, d'organiser leur exécution, de mieux exploiter les résultats expérimentaux et de juger la qualité des modèles estimés, on espère, par l'utilisation de cette méthode, avoir contribué à sa diffusion et au développement d'une stratégie de travail plus fiable et plus judicieuse.

Mêmes si la compréhension de tous les mécanismes impliqués dans le phénomène de dégradation n'est pas encore bien établie, le processus argile pontée au fer/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a démontré sa faisabilité. Cependant, il est impératif de développer ce processus afin de réduire le taux de lixiviation des ions de fer.

Une perspective est envisageable pour poursuivre notre étude qui est l'utilisation des ligands afin d'opérer dans une gamme de pH neutre. Enfin, le développement de procédés de traitements des eaux tels que celui traité dans ce travail présente un avenir certain de par l'intérêt croissant des industries et du renforcement de la législation en matière de pollution.





## REFERENCES

1. La Voie verte, site Web d'Environnement Canada.
2. Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S., Maletzky, P., "The photo-fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment – novel developments", *Catalysis Today*, V. 53, (1999), 131-144.
3. Journal de liberté (juin 2003).
4. Agence de l'eau Rhin – Meuse (2001).
5. Levec, J., Pintar, A., "Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters", *Catalysis Today*, V. 24, (1995), 51-58.
6. Cuzzola, A., Bernini, M., Salvadori, P., "A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Applied Catalysis B: Environmental*, V.36, (2002), 231-237.
7. Ben Abderazik, N., Al Momani, F., Rodriguez, M., Azmani, A., Sans, C., Esplugas, S., "Biodegradability Improvement by Photo Fenton Reaction" *Afinidad*, V. 59 (500), (2002), 391-398.
8. Namkung, K.C., "Fenton and photo-Fenton Oxidation Processes for Treatment of Aqueous Wastes", *GCRN Oxidation Meeting*, (September 2002).
9. Sanderson, W.R., "Cleaner Industrial Processes using Hydrogen Peroxide- a review of major current research themes", *GCRN Oxidation Meeting*, (September 2002).
10. Yue, P.L., "Degradation of organic pollutants by advanced oxidation", *Trans I Chem E*, V. 70, Part B, (august 1992), 145-148.
11. Bouras, O., Houari, M., and Khalaf, H., "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream", *Environmental Technology*, V. 22, (2001), 69-74.
12. Carriazo, J.G., Guelou, E., Barrault, J., Tatibouet, J.M., Moreno, S., "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays", *Applied Clay Science*, V. 22, (2003), 303-308.

13. Marco, A., Romero, D. and Esplugas, S., "Combination of Fenton reagent and biotreatment for treatment of toxic wastewater. Example of 4-chlorophenol", universit  de Barcelone.
14. Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M., "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation ", Water Research, V. 36, (2002), 1034-1042.
15. Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J. and Acero, J.L., "Treatments of wastewaters from olive oil mills by UV radiation and by combined ozone-UV radiation", Toxicological and Environmental Chemistry, V.61, (1997), 173-185.
16. Jeyong, Y., university of North Carolina at Chapel Hill, USA, Department of Environmental Science and Engineering, 1990.
17. Huston, P.L. and Pignatello, J.J., "Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulation in water by the photo-assisted Fenton reaction", Water Research, V.33, n  5, (1999), 1238-1246.
18. Joseph, J.M., Luke, T.L., Aravind, U.K., Aravindakumar, C., "Photochemical production of hydroxyl radical from aqueous iron(III)-hydroxy complex: Determination of its reaction rate constants with some substituted benzenes using...", Water Environment Research, V. 73, (2001), 243-248.
19. Spacek, W., Bauer, R., Heisler, G., "Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment-comparison between photodegradation with TiO<sub>2</sub> and the photo-Fenton reaction", Chemosphere, V. 30, n  3, (1995), 477-484.
20. Rodriguez, M., Sarria, V., Esplugas, S., Pulgarin, C., "Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V.151, (2002), 129-135.
21. Sarria, V., Kenfack, S., Guillod, O., Pulgarin, C., "An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (2003).
22. Parra, S., Sarria, V., Malato, S., P ringer, P., Pulgarin, C., "Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides : metobromuron and isoproturon", Applied Catalysis B: Environmental, V. 27, (2000), 153-168.
23. Parra, S., Malato, S., Blanco, J., P ringer, P. and Pulgarin, C., "Concentrating versus non-concentrating reactors for scale photocatalytic degradation of p-

- nitrotoluene-o-sulfonic acid”, *Water Science and Technology*, V. 44, n° 5, (2001), 219-227.
24. Contreras, S., Rodriguez, M., Chamarro, E., Esplugas, S. and Cassado, J., “Oxidation of nitrobenzene by O<sub>3</sub>/UV: the influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III) experiences in a pilot plant”
  25. Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B., “Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton –like reaction”, *Journal of Hazardous Materials*, B84, (2001), 57-71.
  26. Wink, D.A., Wink, C.B., Nims, R.W. and Ford, P.C., “Oxidizing intermediates generated in the Fenton Reagent: kinetic arguments Against the intermediacy of the hydroxyl radical”, *Environmental Health Perspectives*, V. 102, (1994), 11-15.
  27. Rodriguez, M.L., Timokhin, V.I., Contreras, S., Chamarro, E., Esplugas, S., “Rate equation for the degradation of nitrobenzene by ‘Fenton-like’ reagent”, *Advances in Environmental Research*, V.7, (2003), 583-595.
  28. Li, Z.M., Shea, P.J., Comfort, S.D., “Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation”, *Chemosphere*, V.36, n° 8, (1998), 1849-1865.
  29. Li, Z.M., Comfort, S.D., Shea, P.J., “Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation”, *J. Environ. Qual.*, V. 26, (1997), 480-487.
  30. Ghaly, M.Y., Hartel, G., Mayer, R., Haseneder, R., “Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study”, *Waste Management*, V. 21, (2001), 41-47.
  31. Waite, T.D., “Challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment”, *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*, V.1, (2002), 9-15.
  32. Gallard, H., De Laat, J., “Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III)”, *Chemosphere*, V. 42, (2001), 405-413.
  33. Chen, F., Xie, Y., He, J., Zhao, J., “Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation”, *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 138, (2001), 139-146.
  34. Centi, G., Perathoner, S., Torre, T., Verduna, M.G., “Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts”, *Catalysis Today*, V. 55, (2000), 61-69.

35. Fukushima, M. and Tatsumi, K., "Degradation Pathways of Pentachlorophenol by Photo-Fenton Systems in the Presence of Iron (III), Humic Acid, and Hydrogen Peroxide", *Environ. Sci. Technol.*, V. 35, (2001), 1771-1778.
36. Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sanchez, L., Peral, J., Domènech, X., Casado, J., "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 16, (1998), 31-42.
37. Wu, K., Xie, Y., Zhao, J., Hidaka, H., "Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 144, (1999), 77-84.
38. De Heredia, J.B., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A., "Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent", *Chemosphere*, V. 45, (2001), 85-90.
39. Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. and Kaul, S.N., "A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent", *Wat. Res.*, V. 35, n° 9, (2001), 2129-2136.
40. Hess, T.F., Schrader, P.S., "Coupled abiotic-biotic mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)", *Journal of Environmental Quality*, V. 31, n° 3, (2002), 736-743.
41. Kong, S.H., Watts, R.H. and Choi, J.H., "Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide", *Chemosphere*, V. 37, n° 8, (1998), 1473-1482.
42. Ertas, T.T., Gurol, M.D., "Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified Fenton processes", *Chemosphere*, V. 47, (2002), 293-301.
43. Lunar, L., Sicilia, D., Rubio, S., Bendito, D.P. and Nickel, U., "Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation", *Wat. Res.*, V. 34, n° 6, (2000), 1791-1802.
44. Kuo, C.Y. and Lo, S.L., "Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process", *Chemosphere*, V. 38, n° 9, (1999), 2041-2051.
45. Lu, M.C., Chen, J.N., Chang, C.P., "Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, B65, (1999), 277-288.

46. Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., Nadim., F., Woody, B.A., Dobbs, G.M., "The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials*, B87, (2001), 171-186.
47. Chamarro, E., Marco, A. and Esplugas, S., "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability", *Wat. Res.*, V. 35, n° 4, (2001), 1047-1051.
48. Herrera, F., Pulgarin, C., Nadtochenko, V., Kiwi, J., "Accelerated photo-oxidation of concentrated p-coumaric acid in homogeneous solution. Mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 17, (1998), 141-156.
49. Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J., "Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides", *Catalysis Today*, V. 54, (1999), 309-319.
50. Xu, Y., "Comparative studies of the Fe<sup>3+/2+</sup>-UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV, TiO<sub>2</sub>-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water", *Chemosphere*, V. 43, (2001), 1103-1107.
51. Rodriguez, M., Timokhin, V., Michl, F., Contreras, S., Gimenez, J., Esplugas, S., "The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene", *catalysis Today*, V. 76, (2002), 291-300.
52. Wadley, S. and Waite, T.D., "Photo-Fenton oxidation of pesticides", *Water Supply*, V. 2, n° 5-6, (2002), 249-256.
53. Kim, S.M., Geissen, S.U. and Vogelpohl, A., "Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction", *Wat. Sci. Tech.*, V. 35, n° 4, (1997), 239-248.
54. Sabhi, S. and Kiwi, j., "Degradation of 2,4 dichlorophenol by immobilized iron catalysts", *Wat. Res.*, V. 35, n° 8, (2001), 1994-2002.
55. Rodriguez, M., Ben Abderrazik, N., Contreras, S., Chamarro, E., Gimenez, J., Esplugas, S., "Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 37, (2002), 131-137.
56. Barrault, J., Abdellaoui, M., Bouchoule, C., Majesté, A., Tatibouet, J.M., Louloudi, A., Papayannakos, N., Gangas, N.H., "Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 27, (2000), L225-L230.
57. Chou, S. and Huang, C., "Effect of Fe<sup>2+</sup> on catalytic oxidation in a Fluidized Bed reactor", *Chemosphere*, V. 39, (1999), 1997-2006.

58. Lu, M.C., "Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite", *Chemosphere*, V. 40, (2000), 125-130.
59. Chou, S. and Huang, C., "Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of Benzoic acid by hydrogen peroxide", *Chemosphere*, V.38, n° 12, (1999), 2719-2731.
60. Huang, H.H., Lu, M.C. and Chen, J.N., "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides", *Wat. Res.*, V. 35, n° 9, (2001), 2291-2299.
61. Lee, B.D. and Hosomi, M., "Fenton oxidation of ethanol-washed distillation-concentrated benzo(a)pyrene: reaction product identification and biodegradability", *Wat. Res.*, V. 35, n° 9, (2001), 2314-2319.
62. Kormann.
63. Mehrvar, M., Anderson, W.A., Young, M.M., Reilly, P.M., "Non-linear parameter estimation for a dynamic model in photocatalytic reaction engineering", *Chemical Engineering Science*, V. 55, (2000), 4885-4891.
64. Rincon, A.G., "Désinfection solaire de l'eau potable. Effet du rayonnement solaire sur des substances présentes dans l'eau ainsi que sur les sous-produits toxiques (THM's) formés lors de la désinfection chimique de l'eau potable", (Mars 1999).
65. McGinnis, B.D., Adams, V.D. and Middlebrooks E.J., "Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems", *Wat. Res.*, V. 34, n° 8, (2000), 2346-2354.
66. Mokrini, A., Oussi, D., Chamarro, E., Esplugas, S., "Comparison of different advanced oxidation processes for the treatment of phenol in aqueous solution", *Aiche Annual meeting (Los Angeles)*, (1997).
67. Esplugas, S., Chamarro, E., Mokrini, A., "Degradation of phenol in aqueous solution using  $Fe^{3+}$  and UV radiation", *ECCE2- Second European Congress of Chemical Engineering- Montpellier*, (1999).
68. Joachim, S., Lefèvre, J.P., Malleret, L., Oberson, D., Tissot, S., "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : 2,4,6 trichlorophénol", *INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Version n° 1-1, (juin 2003)*.
69. US. EPA, "Chlorophenols", *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*

70. Plee, D., "Synthèse et caractérisation des composés d'insertion de smectites", Thèse de doctorat, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées (1984), Université d'Orléans.
71. Issaadi, R., "Comportement catalytique du Palladium associé à des supports acides : Utilisation de la montmorillonite pontée à l'aluminium et au zirconium comme supports", Thèse de doctorat d'état, (2001), Département de génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique.
72. Cheng, S., "From layer compounds to catalytic materials", *Catalysis Today*, V. 49, (1999), 303-312.
73. Bouchenefa, N., "Argile intercalée au Zirconium : préparation, caractérisation et application catalytique dans la réaction d'hydroisomérisation des n-alcanes légers", Thèse de Magister, (1998), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb (Blida).
74. Grim, R.E., "Applied Clay Mineralogy", McGraw-Hill book company, INC., New York Toronto London, (1962), 1-47.
75. Ming-Shin, T., "Clay catalysts pillared by metal hydroxy polymers", U.M.I Dissertation Information Service, (1983).
76. Bouras, O., "Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes", Thèse de Magister, (1992), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb (Blida).
77. Bariand, P., Cesbron, F., Geffroy, J., "« Les minéraux » leurs gisements, leurs associations", Tome 1, édition du BRGM.
78. Michot, L.J. and Pinnavaia, T.J., "Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays", *Clays and Clays Minerals*, V. 39, n° 6, (1991), 634-641.
79. Luca, V., Kukkadapu, R. and Kevan, L., "Studies of the Oxidation State and Location of Palladium Species in Al<sub>13</sub>-Pillared Montmorillonite", *J.CHEM. SOC. FARADAY TRANS.*, V. 87, n° 18, (1991), 3083-3089.
80. Michot, L.J., Villieras, F., Lambert, J.F., Bergaoui, L., Grillet, Y. and Robert, J.L., "Surface Heterogeneity in Micropores of pillared Clays : The Limits of Classical Pore-Filling Mechanisms", *J. Phys. Chem. B*, V. 102, n° 18, (1998), 3466-3476.
81. Ocelli, M.L., "New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalysts", *Journal of Molecular Catalysis*, V. 35, (1986), 377-389.



82. Zubkov, S.A., Kustov, M., Kazansky, V.B., Fetter, G., Tichit, D. and Figueras, F., "Study of the nature of acid sites of montmorillonites pillared with aluminium and oligosilsesouioxane complex cautions. 1. Bronsted acidity", *Clays and Clays Minerals*, V. 42, n° 4, (1994), 421-427.
83. Lambert, J.F. and Poncelet, G., "Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations", *Topics in Catalysis*, V. 4, (1997), 43-56.
84. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite", *Microporous Materials*, V. 8, (1997), 141-150.
85. Gil, A., Massinon, A., Grange, P., "Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays", *Microporous Materials*, V. 4, (1995), 369-378.
86. Moreno, S., Sun Kou, R. and Poncelet, G., "Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites. A comparative study", *Journal of Catalysis*, V. 126, n° 277, (1996), 198-208.
87. Mishra, T., Parida, K., "Transition metal oxide pillared clay: 5. Synthesis, characterization and catalytic activity of iron-chromium mixed oxide pillared montmorillonite", *Applied Catalysis A: General*, V. 174, (1998), 91-98.
88. Warriar, K.G.K., Mukundan, P., Ghosh, S.K., Sivakumar, S., "Microwave drying of boehmite sol intercalated smectites", *Journal of Materials Science*, V. 29, (1994), 3415-3418.
89. Rutherford, D.W., Chiou, C.T. and Eberl, D.D., "Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite", *Clays and Clay Minerals*, V. 45, n° 4, (1997), 534-543.
90. Lahodny-Sarc, O., Khalaf, H., "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-Pillared clays", *Applied Clay Science*, V. 8, (1994), 405-415.
91. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezig, A. et Ghribi, D., "Synthèse, caractérisation et Application d'une Montmorillonite Pontée à Base de Polycations de Titane et de Tensioactif", *J. Soc. Alger. Chim.*, V. 8, n° 1, (1998), 57-66.
92. Khalaf, H., Bouras, O. et Houari. M., "Adsorption of Phenolic Compounds by Surfactant Modified Al-Pillared Bentonite", *Toxicol. & Environmental Chemistry*, V. 70, (1999), 221-229.

93. Bouras, O., Houari, M. and Khalaf, H., "Using of Surfactant Modified Fe-Pillared Bentonite For The Removal Of Pentachlorophenol From Aqueous Stream", *Environmental Technology*, V. 22, n° 1, (2001), 69-75.
94. Bouras, O., Chami, T., Houari, M., Khalaf, H., Bollinger, J.C. and Baudu, M., "Removal of Sulfacid Pink from an Aqueous Stream by Adsorption onto Surfactant Modified Ti-pillared Montmorillonite", *Environmental Technology*, V. 23, (2002), 405-411.
95. \*\*\*\*Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, D., Houari, M., Saidi, M., "Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air", *Environmental Chemistry Letters*, V. 2
96. Bouchenafa-Sayeb, N., Issaadi, R., Grange, P., "Hydroconversion of n-heptane: a comparative study of catalytic properties of Pd/sulfated Zr-pillared montmorillonite, Pd/sulfated zirconia and Pd/alumina", *Applied Catalysis A: General*, V. 259, (2004), 9-15.
97. Issaadi, R., Garin, F., Chitour, C.E., Maire, G., "Catalytic behavior of combined palladium-acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports. I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons", *Applied Catalysis A: General*, V. 207, (2001), 323-332.
98. Houari, M., "Absorption de certain composés organiques secondaires de désinfection sur bentonite pontées modifiées", Thèse de Magister, (1999), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb (Blida).
99. Hadj Khelifa, L., "Application de la photodégradation catalytique sur l'oxydation des polluants phénoliques en présence de TiO<sub>2</sub> et Ti-Bentonite pontée", Thèse de Magister, (2002), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb (Blida)
100. Benazzouk, S., "Formulation, étude et modélisation des paramètres rhéologiques de boues de forage à base de bentonite algérienne modifiée : application de la méthode des plans d'expériences", Thèse de Magister, (2004), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb (Blida).
101. Goupy, J., "Plans d'expériences pour surface de réponse", Dunod, Paris, (1999), 409 p.
102. Sado, G. et Sado, M.C., "Les plans d'expériences", AFNOR, Paris, (2000), 405 p.

103. El Mossaoui, H., "Proposition de plans d'expériences dans la méthodologie de la recherche expérimentale : étude et programmation", Thèse de Magister, (2004), Département de mathématiques, Université Saad Dahleb (Blida).
104. Gogate, P.R., Pandit, A.B., "A Review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", Advances in Environmental Research, V. 8, (2004), 501-551.