

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. Mira - Bejaia
Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire présenté par :

M^{elle} AKKOUCHE Fadila

Et

M^{elle} ALOUI Katia

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En Génie Des Procédés

Option : Génie Chimique

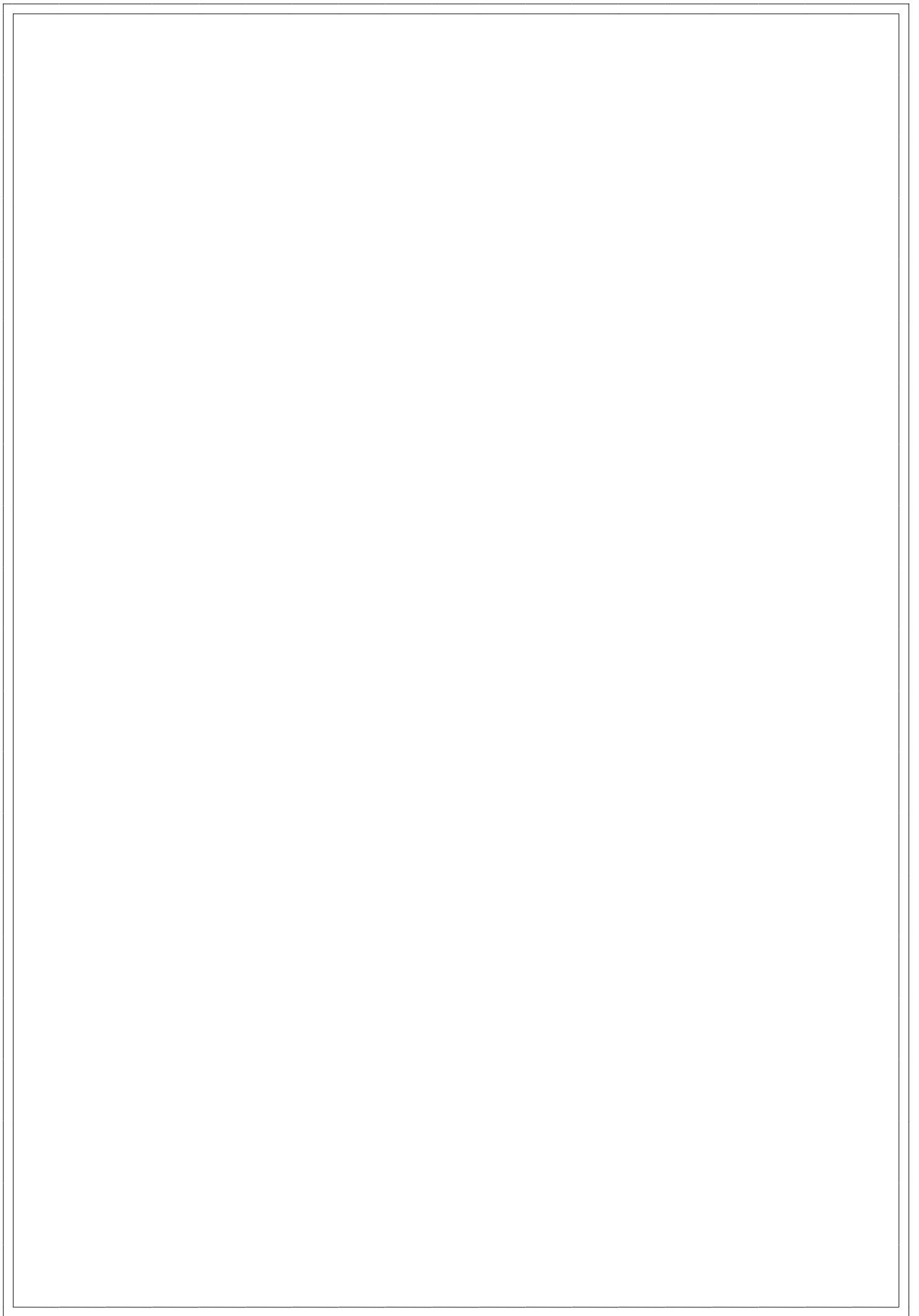
Thème

Synthèse de catalyseurs Bentonite-Cuivre pour
l'élimination de la Tétracycline par le procédé Fenton :
Modélisation et optimisation par les plans d'expériences

Devant le jury composé de :

YAHIAOUI I.	Maître de Conférences (U.A.M.B)	Président
FATMI S.	Maître Assistant (U.A.M.B)	Examineur
SMADI L.	Maître Assistant (U.A.M.B)	Examineur
BOUDRAHEM F.	Maître de Conférences (U.A.M.B)	Encadreur
AISSANI F.	Professeur (U.A.M.B)	Co-Encadreur

Session : 2012-2013



Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail d'abord à l'âme de mon petit cœur
cousin RIDHA que dieu l'accueille en son vaste paradis.*

*En premier lieu à mes très chers parents, pour leurs soutiens, leurs
encouragements, leurs sacrifices, eux qui m'ont guidé durant
toutes mes années d'études vers le chemin de la réussite
« Papa, maman merci pour tout, je vous aime »*

A mon unique et cher frère: Yanis

A mes cousins et cousines surtout Lina, Malek & Rania

A toute ma famille, voisins et voisines

A mes très chères amies :Zineb, Wassila, Katia,

*Je remercie dieu d'avoir rencontré : Wassila je te remercie
pour notre si grande complicité.*

*Et à toute la promotion 2013 de Génie des procédés, à qui je
souhaite un bon parcours.*

A tous ceux qui m'ont souhaité la réussite.

Katia

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail d'abord à l'âme de mes grands parents que dieu les accueille en son vaste paradis.

A mes très chers parents que j'affectionne de toute mon âme, lesquels qui n'ont jamais failli à leurs sens du devoir.

Combien sacrés pour moi leurs précieux conseils. Leurs soutiens moraux ont été pour moi la source de mon énergie et de ma persévérance à aller de l'avant.

A mes beaux parents

A ma petite sœur Nawel

A mes frères Massi, Moumouh et à mon beau frère Bilal

A mes belles sœurs Souhila, Wawa et Rabia

A mon petit chouchou Amir

A mes oncles et tantes, cousins, cousines et surtout à lili et sylvia

A Yema NINI et mon grand père

A mon amie, ma Katia pour toutes les épreuves partagées, tous les moments si difficiles, je te remercie pour notre si grande complicité

A tous mes amis (es) Katia, Fazia, Samia, Wassim, Kamel, Nassima, Maha. À mes très chères copines de chambre Wazna et Soraya

*Les mots me manquent pour remercier, à sa juste valeur, mon fiancé, **Mouloud***

FADILA

Remerciements

*Nous remercions tout d'abord le **bon Dieu**, Tout Puissant, qui nous a permis de réaliser ce travail.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à Mme **F. AISSANI** et Mr **F. BOUDRAHEM**, pour avoir accepté de nous encadrer. Nous les remercions vivement pour leurs entières disponibilités durant la réalisation de cette étude, leurs rigueurs et leurs conseils avisés.*

*Nos remerciements s'adressent également à tous les **enseignants** qui ont participé à notre formation tout au long de notre cursus.*

*On tient à adresser nos vifs remerciements à tous les membres du laboratoire (LGE), on pense plus particulièrement à Mr **I. YAHIAOUI**, Mmes **N. BOUDRAHEM** et **K. MADI**, ainsi que l'ensemble des ingénieurs et techniciens des départements de Génie des procédés et des Sciences exactes, sans oublier un ami «**Salim** », qui nous a vraiment soutenu durant la réalisation de ce travail.*

*Nous ne pouvons pas oublier de remercier tous les membres de nos **familles** pour leurs soutiens et leurs encouragements.*

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les effluents de l'industrie pharmaceutique	3
I.1.1. Les Tétracyclines	4
I.1.2. Classification de la tétracycline	5
I.1.3. Impact sur les êtres vivants et l'environnement	6
I.1.3.1 Effets potentiels sur la faune et la flore.....	6
I.1.3.2. Effets potentiels sur l'homme et l'environnement.....	6
I.1.4. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux	6
I.1.4 .1. Les procédés classiques	6
a- Les procédés biologiques	6
b- Procédés physiques et physico-chimiques	7
c- L'incinération.....	7
d- Comparaison des procédés	7
e- Les procédés d'oxydation avancés	8
I.2. Procédés de Fenton	9
I.2.1. Facteurs influents sur le phénomène de Fenton	10
a- Effet du pH.....	10
b- Effet de température.....	11
c- Influence de la concentration en catalyseur	12
d- Effet du rapport $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$	12
e- Effet de chargement du support catalytique par le métal actif	13
f- Effet de la concentration du polluant.....	13
I. 3. Généralités sur la bentonite	14
I.3.1. Aperçu sur la bentonite	15
I.3.2. Structure et la composition de la bentonite	15
I.3.3. Propriétés de la Bentonite	16
I.3.4. Application de la bentonite	17
I.3.5. Usage d'une bentonite modifiée	18
I.3.5.1 Purification de la bentonite	18
I.3.5.2. Activation de la bentonite	18
I.3.5.3. Fixation du catalyseur par imprégnation de la bentonite	18

I.3.5.4. Calcination	19
Références bibliographiques	

CHAPITRE II : PLANS D'EXPERIENCES

II.1. Introduction.....	20
II.2. Formules de codage	21
II.3. Modélisation par les plans d'expériences	22
II.3.1. Plans factoriels complets à deux niveaux	23
II.3.1.1. Calcul des coefficients du modèle	23
II.3.1.2. Analyse statistique.....	24
II.3.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients	24
a- Cas ou chaque essai est répété m fois	24
b- cas ou l'essai au centre est répété n_0 fois	24
II.3.1.2.2. Validation du modèle.....	25
a- Recherche de biais du modèle.....	25
b- Test de signification de la régression.....	26
II.3.1.2.3. Coefficient de détermination	26
II.3.1.2.4. Analyse des résidus	27
II.3.2. Plans d'expériences pour surfaces de réponses	27
II.3.2.1. Plan central composite	27
II.3.2.2. Propriétés des plans composites	28
a- Modèle mathématique postulé	28
b- La matrice de calcul	28
c- Critère d'optimalité	29
Conclusion.....	31
Références bibliographiques	

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Préparation des catalyseurs.....	32
- Origine de la bentonite	32
- Broyage	32
- Activation de la bentonite.....	32
- Fixation du cuivre sur la bentonite par imprégnation et calcination	33
III.2. Méthodes de caractérisations.....	33
- Diffraction des rayons X (DRX)	34
- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	34
III.3. Protocole expérimental de la dégradation de Tétracycline	35
III.3.1. Préparation des solutions	35
III.3.2. Procédure expérimentale	35
III.3.3. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible	36

**CHAPITRE IV : Caractérisation des catalyseurs et Cinétique de dégradation de la
Tétracycline**

IV.1. Caractérisation.....	37
IV.1.1. Analyse par spectroscopie IRTF	37
IV.1.2. Analyse par DRX des catalyseurs préparés.....	40
- Analyse par DRX de la bentonite brute.....	40
- Analyse par DRX de la bentonite purifiée	41
- Analyse par DRX des catalyseurs préparés.....	42
IV.2. Etude cinétique de dégradation de la Tétracycline par le phénomène de Fenton	44
IV.2.1. Influence de la modification sur la perte de masse	44
IV.2.2. Influence des paramètres opératoires	45
IV.2. 2.1. Influence de [H ₂ O ₂]	45
IV.2.2.2. Influence du rapport mCu/mB	50
IV.2.2.3. Influence de la concentration initiale en Tétracycline.....	53

CHAPITRE V : MODELISATION ET OPTIMISATION

V.1. Modélisation du procédé de Fenton pour un rapport massique Bentonite/ H ₂ SO ₄ = 0,2	57
V.1.1. Plan d'expérimentation.....	57
V.1.2. Elaboration du modèle de premier degré.....	59
V.1. 2.1. Calcul des coefficients du modèle	60
V.1.2.2. analyse statistique de l'Equation de régression	60
V.1.2.2.1. vérification de la signification des coefficients	60
V.1. 2.2.2. Test de validation de l'équation de régression	61
V.1.3. Elaboration du modèle de second degré	64
V.1.3.1. Calcul des coefficients du modèle	65
V.1.3.2. analyse statistique de l'Equation de régression	66
V.2. Modélisation du processus de Fenton pour un rapport massique Bentonite/H ₂ SO ₄ = 0,1 et Bentonite/H ₂ SO ₄ = 0,4	68
V.3. Optimisation	70
V.3.1. Résolution de l'équation du modèle	70
V.3.2. Surfaces de réponses et courbes iso-réponses	71
Conclusion générale	73
Annexe	

Introduction générale

Introduction générale

Le développement de l'industrie, de l'agriculture et la croissance de la population conduit à l'utilisation de nombreuses substances chimiques. Avec l'amélioration de la surveillance et les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale, la présence d'un bon nombre de ces composés chimiques dits « polluants émergents » est mise en évidence dans différentes matrices (air, eau et sol). Ainsi, certaines classes de ces polluants ont été constituées selon leurs origines. Parmi ces classes, on distingue les médicaments et résidus de médicaments, les hormones naturelles et certains produits chimiques issus de l'activité humaine et industrielle dont la consommation est de plus en plus croissante à cause du rôle important joué dans l'amélioration de l'espérance de vie des populations au cours de ces derniers siècles. Ces polluants qui ont fait l'objet de recherches ces dernières années ont montré des effets nuisibles sur l'environnement et l'homme même à faibles concentrations.

La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés dans le monde. Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et biologiquement réfractaires. Ces procédés reposent sur la formation *in situ* de radicaux hydroxyles (OH°), qui possèdent un pouvoir oxydant nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou la quasi-totalité de la plupart des composés organiques et organométalliques. Les POA incluent: (1) des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène, comme le $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), etc.; (2) des procédés photochimiques, comme l'irradiation UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}/\text{UV}$ (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène).

Cette étude a pour centre d'intérêt principal la valorisation d'une d'agile locale (bentonite Algérienne) très abondante. Pour ce faire, nous avons d'abord procédé à sa

modification puis utilisée comme support catalytique en vue de dégrader un antibiotique en l'occurrence la Tétracycline.

Le manuscrit comporte cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les antibiotiques, la réaction de Fenton, la bentonite, et un aperçu sur quelques travaux de la littérature relatifs à la dégradation des molécules organiques par le procédé de Fenton.

Le second chapitre est consacré à la présentation des notions fondamentales relatives aux plans d'expériences. Nous nous sommes focalisés sur les plans factoriels complets pour l'élaboration du modèle de premier degré et sur les plans composites centrés pour l'élaboration du modèle de second degré.

Le troisième chapitre quant à lui, est consacré à la présentation du dispositif et du protocole expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation et d'analyse.

Le quatrième chapitre est réservé aux résultats obtenus concernant la caractérisation des différents catalyseurs préparés et les interprétations des expériences qui concernent la cinétique de dégradation catalytique de la Tétracycline.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons présenté les modèles de premier et second degré simulant la dégradation chimique de la Tétracycline en fonction des paramètres opératoires (rapport entre la masse du cuivre et la masse de la bentonite, concentration en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et concentration en tétracycline) et leurs interprétations. Une représentation des surfaces de réponses et des courbes iso-réponse terminent ce chapitre.

Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et la présentation de quelques perspectives clôture cette étude.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Nous allons consacrer le premier chapitre de ce mémoire, à une synthèse bibliographique ou nous présenterons des généralités sur les antibiotiques, le phénomène de Fenton, la bentonite, et un aperçu sur quelques travaux de la littérature relatifs à la dégradation des molécules organiques par la réaction de Fenton.

I.1 Les effluents de l'industrie pharmaceutique

Des études récentes font état de la présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Les eaux usées des agglomérations (rejets domestiques et rejets hospitaliers) ainsi que les déchets provenant de l'agriculture et de l'aquaculture sont les principales sources de ces composés organiques. Parmi ces derniers, on peut mentionner les classes suivantes: antibiotiques, analgésiques, anti-inflammatoires, antidépresseurs, hormones naturelles et synthétiques... Certaines de ces molécules pourraient exercer des effets sur la santé des espèces animales ou sur la santé humaine par une exposition prolongée à de faibles concentrations. Parmi les effets préoccupants, figurent les troubles au niveau du développement et de la reproduction ainsi que l'apparition de résistance de certaines bactéries aux antibiotiques [1].

Les antibiotiques sont des médicaments à usage humain et vétérinaire. Après ingestion, la plupart des antibiotiques ne sont pas complètement assimilés dans l'organisme. Ils peuvent ainsi se retrouver dans les urines ou les selles en molécule -mère ou sous une forme métabolisée. Les antibiotiques utilisés pour les animaux de rente sont rejetés directement dans le sol lorsque les animaux sont en pâturage. Ensuite, les eaux de ruissellement font office de source de propagation et de contamination. La quantité d'antibiotique excrétée par les animaux dépend de la nature de l'antibiotique, de la dose administrée, de l'animal et de la fréquence d'utilisation de l'antibiotique. En 1999, la quantité d'antibiotiques utilisée en Europe a été estimée à 13288 tonnes dont 29% de ce chiffre représentent les médicaments utilisés en élevage soit environ 4000 tonnes [2]. Une classification des antibiotiques à usage vétérinaire les plus utilisés en 2000 en Angleterre a été faite par Sarmah et al. [3] (tableau I.1) (les données étant tirées des Statistiques Internationales des Médicaments (IMS)). Selon cette étude, les antibiotiques les plus vendus étaient : les tétracyclines, les sulfamides, les β -lactams, les macrolides, les aminoglycosides

et les fluoroquinolones [3]. Les tétracyclines sont encore les antibiotiques les plus utilisés puisqu'elles constituent plus de la moitié des ventes (Chevance et Moulin) [4]. Du fait de leur grande utilisation, les tétracyclines se retrouvent donc dans l'environnement [5].

Tableau I.1: Quantité d'antibiotiques vendue en Angleterre en 2000 [3]

Groupes	Composés	Quantité vendue (Kg)
Tétracyclines	Oxytétracycline	8495
	Chlorotétracycline	6256
	Tétracycline	1517
Sulfamides	Sulfadiazine	1422
	Sulfadimidine	4933
	Formosulphathiazole	859
	sulfadoxine	545
β -lactams	Amoxicilline	1743
	Procaïne pénicilline	7223
	Acide clavulique	2194
	Ampicilline	487
	Benzylpénicilline	1273
	Cloxacilline	1324
Aminoglycosides	Ihydrostreptomycine	59789
	Néomycine	107
	Apramycine	466
Macrolides	tylosine	5144
fluroquinolones	Enrofloxacin	799
2,4-Diaminopyrimidine	Triméthoprime	2955
Pleuromitilines	Tiamuline	1435
Lincosamides	Lincomycine	721
	Clyndamicine	688

I.1.1 Les Tétracyclines

Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques, elles pénètrent bien dans les cellules [6]. Découverte en 1948, la tétracycline est produite par une bactérie du genre Streptomyces. Elle agit en empêchant la fixation de l'aminocyl-ARNt sur l'accepteur

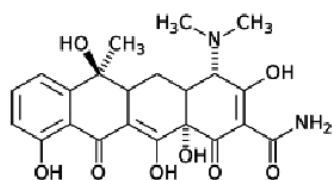
constitué par le complexe ARNm-ribosome, ce qui arrête la synthèse protéique [7], et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication [8].

Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires [8].

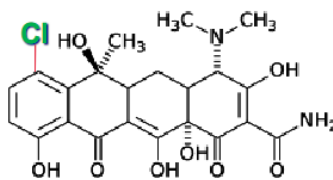
En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxytétracycline et de chlortétracycline sont administrés aux élevages agricoles pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails [8].

I.1.2 Classification de la tétracycline

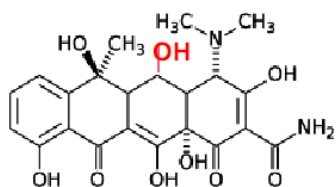
La famille des tétracyclines contient 4 molécules d'antibiotiques principales : la chlortétracycline (CTC), la tétracycline (TC), l'oxytétracycline (OTC) et la doxycycline (DC). Famille des tétracyclines (TCs).



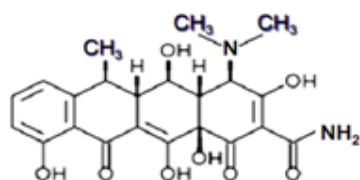
Tétracycline



Chlortétracycline



Oxytétracycline



Doxycycline

I.1.3 Impact sur les êtres vivants et l'environnement**I.1.3.1 Effets potentiels sur la faune et la flore**

Aujourd'hui, aucune donnée n'est disponible concernant la contamination par les antibiotiques de la faune sauvage par contre des données en milieu aquatique existent. Des études expérimentales ont montré la non contamination des huitres placées dans une eau de mer contenant de la tétracycline [9, 10, 11]. Cependant, d'autres travaux plus récents ont mis en évidence la capacité qu'ont les huitres et les moules à accumuler des résidus d'antibiotiques [9, 12].

I.1.3.2 Effets potentiels sur l'homme et l'environnement

Les produits phytosanitaires, les solvants chlorés non biodégradables, les phénols substitués ainsi que les agents tensioactifs ont été, de tout temps, répertoriés comme polluants. Par la suite, d'autres substances comme les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels et en particulier, les perturbateurs endocriniens ont été classés comme contaminants naissants. De nos jours, toutes ces substances peuvent agir sur la santé de l'homme ou sur l'environnement et leurs impacts restent toujours peu connus [13].

I.1.4 Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitements, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées.

I.1.4.1 Les procédés classiques**a- Les procédés biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter [14-16].

b- Procédés physiques et physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur [14].

c- L'incinération

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération. Bisson et al. [17] ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la co-incinération de 23 médicaments avec des déchets de soin à 850 °C. Dans ces conditions, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1,19 %.

d- Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le tableau I.2 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau I.2 : Comparaison des différents procédés classiques de dépollution

Procédés	Biologique	Physico-chimique	Incinération
Avantages	Propriétés pour les polluants insolubles	-Utilisation simple et rapide -Réduction significative de la DCO	-Efficacité de traitement exceptionnelle -approprié pour les petits volumes de concentration élevée
Inconvénients	- Grandes quantités de boues biologiques générées - Besoins énergétiques importants -Non élimination des composés toxiques ou non dégradés -Nécessite des grands réservoirs d'aération -Besoin de terrain Important.	-Formation de boues pré et post traitements nécessaires. -ajout de produits chimiques nécessaire. -Produits d'oxydation inconnus.	-Cout de traitement très élevé. -Production de dioxine. -Délai d'attente longue. -Transport jusqu'à l'usine d'incinération.

e- Les procédés d'oxydation avancés

Ces 20 dernières années, comme l'illustre la figure I.1, de nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

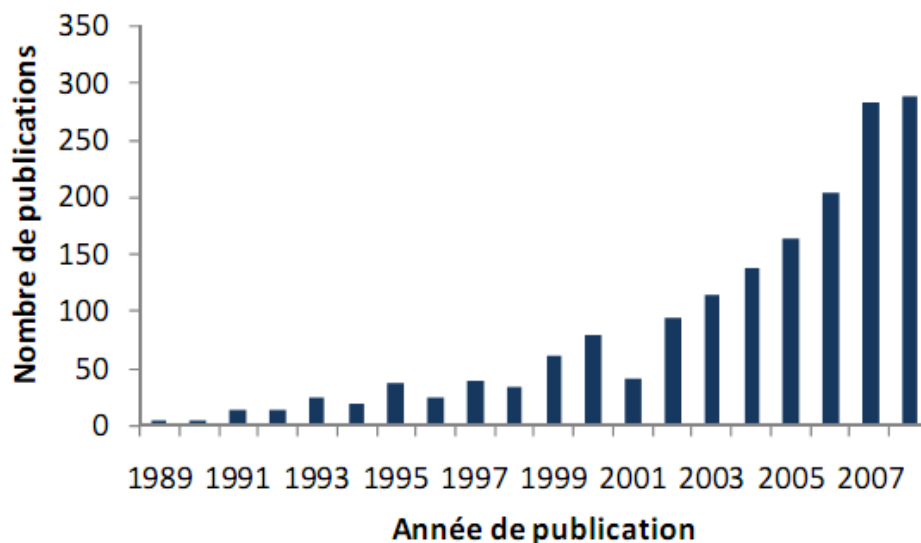


Figure I.1: Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989 [18]

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pression et de température ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [19].

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles OH^\bullet à température et pression ambiantes. Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier sa non sélectivité.

D'autres oxydants puissants comme XeF , OF_2 et H_4RnO_6 , ne sont pas exploitables pour la dépollution car ils sont nocifs sous formes réduites et leurs propriétés à former des trihalométhanes cancérigènes avec les matériaux organiques réduit leur emploi. Ainsi seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène: (OH^\bullet , O_2 , O_3 et H_2O_2), sont attractifs pour le traitement de l'eau [14,18].

On peut distinguer cinq types de POA : (1) POA basés sur la photolyse du H_2O_2 (i.e., UV/ H_2O_2), (2) POA basés sur l'ozonation (i.e., O_3 , O_3 /UV, O_3 / H_2O_2 , O_3 / H_2O_2 /UV), (3) POA basés sur la réaction de Fenton (i.e., Fe^{2+} / H_2O_2 , Fe^{2+} / H_2O_2 /UV, Fe^{3+} / H_2O_2 /UV), (4) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (i.e., TiO_2 /UV), et (5) POA basés sur électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

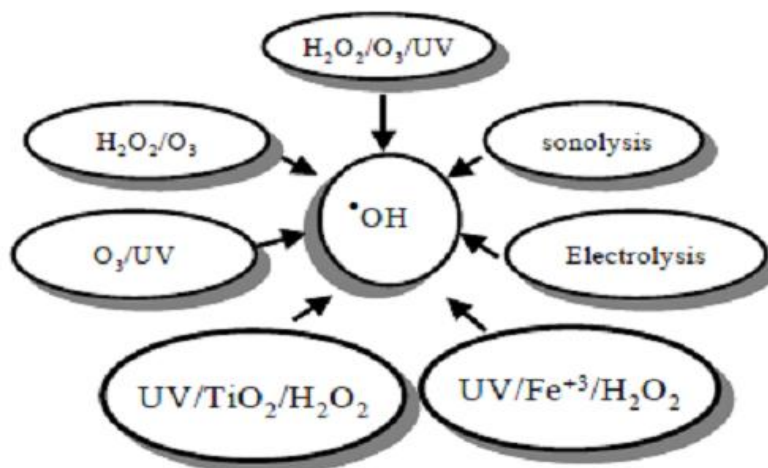
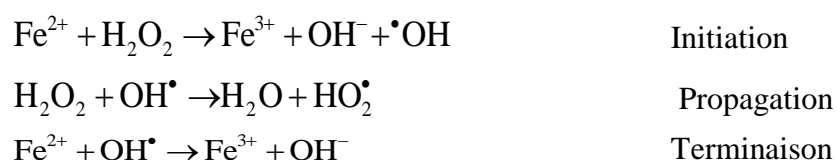


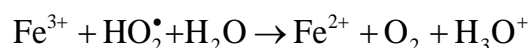
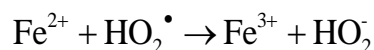
Figure I.2 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [14]

Dans la suite de ce travail, l'accent sera mis essentiellement sur le procédé de fenton dans le but de dégrader les antibiotiques. Le choix de ce procédé est motivé par production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$.

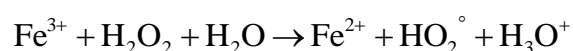
I.2 Le Procédé Fenton

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en vue de générer des espèces radicalaires ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques par des sels métalliques (en particulier les métaux de transition). Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée [20]. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS [21] et la réaction est du type radicalaire :

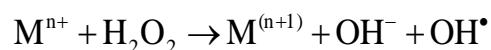




Pour de faibles rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et en milieu suffisamment acide ($0 < \text{pH} < 3$), les réactions d'initiation et de terminaison sont prédominantes. L'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ favorise, par contre, la réaction de propagation et la formation de radical hydroperoxyde HO_2^\bullet capable de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène.



Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium (BARB et al.) [20,22].

I.2.1 Facteurs influents sur le phénomène de Fenton

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus de Fenton en phase liquide. On distingue les facteurs suivants :

a- Effet du pH

Le pH de la solution est le paramètre le plus critique affectant, aussi bien la charge de la surface de catalyseur que le degré d'ionisation des espèces polluantes, se trouvant en solution. La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 3,5. En effet, en dessous du pH 2,5 trois réactions vont diminuer l'efficacité de la réaction:

1. Formation de complexe ferreux avec H_2O_2 ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$) (Gallard et al.) [23];
2. Inhibition de la vitesse de réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 (Sanz et al.) [24];
3. Augmentation du rôle de piègeur de radicaux du H_2O_2 .

Pour les valeurs de pH plus élevées que 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde ferrique, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable, la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux $\cdot\text{OH}$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé. Les mêmes résultats ont été rapportés par Huan et al. figure I.3 [25] sur l'effet de ce paramètre sur la dégradation du violet cristal par le procédé de Fenton.

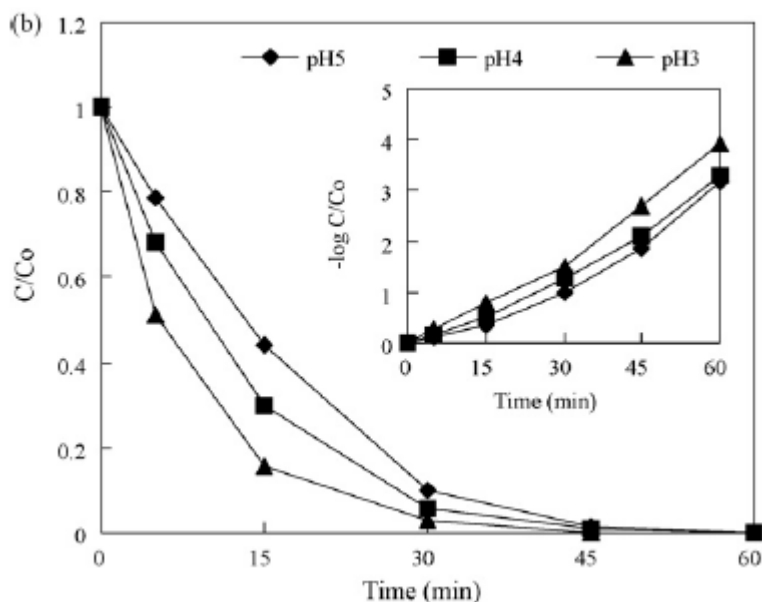


Figure I.3: Effet du pH sur la dégradation du violet cristal par le phénomène de Fenton. Conditions : $[\text{Violet cristal}]_0 = 0.15 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.5 \text{ mM}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ Mm}$ [25].

b- Effet de température

La température joue un rôle principal dans un processus chimique. L'augmentation de température permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques. L'accélération du processus de Fenton associée à l'augmentation de la température s'explique par une diminution de l'énergie d'activation du processus ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de dégradation des molécules organiques.

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydroxybenzoïque (gamme de 11 à 41 °C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation. Une température proche de l'ambiante semble t-elle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système de fenton sont

menées à températures ambiantes. Cependant, Timofeeva et al. [28] ont montré que la température a un effet favorable sur la dégradation de la molécule du phénol figure I.4. En effet, l'augmentation de la température fait augmenter la cinétique de dégradation et diminue le temps d'équilibre. L'augmentation de la dégradation en fonction de temps peut être due à la diminution de la viscosité, ce qui permet d'augmenter la diffusion de la molécule organique vers la surface du catalyseur.

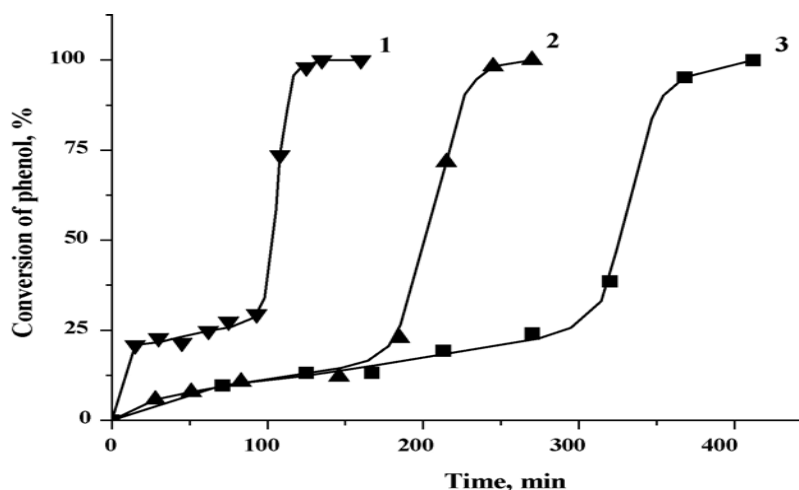
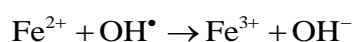


Figure I.4: Effet de la température sur le taux de dégradation du phénol par le mécanisme de Fenton. (1): 70°C, (2): 60°C et (3): 50 °C
Conditions: $[Fe_{0,8} Al_{12,2} -PILC] = 0,5 \text{ g/L}$, $[H_2O_2]/[Phénol] = 14 \text{ mol/mol}$, $[Phénol] = 1 \text{ mM}$, $pH = 6,2$ [28].

c- Influence de la concentration en catalyseur

La surface de contact entre le catalyseur et la solution à traiter joue un rôle déterminant dans la réaction de Fenton. Théoriquement, l'augmentation de la surface de contact favorise la dégradation par le processus de Fenton. Cette augmentation est attribuée à un plus grand nombre de sites actifs participants au processus. Cependant, il a été montré dans de nombreuses études, qu'une forte concentration en catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à l'apparition d'une réaction parasite entre $\cdot OH$ et Fe^{2+} .



d- Effet du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

Le rapport de concentration des réactifs ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) joue un rôle important sur l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de

Fenton. Belaidi et al. ont étudié dans un système batch, l'effet du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ sur la dégradation du 2,6 diméthylphénol par le procédé de fenton (H_2O_2 / Fe^{2+}) et photo Fenton ($H_2O / Fe^{2+} / UV$). Les auteurs rapportent que le rendement de dégradation du 2,6 diméthylphénol augmente avec l'augmentation du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ voir figure I.5. Cependant, un excès de réactifs peut devenir facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton [14, 19].

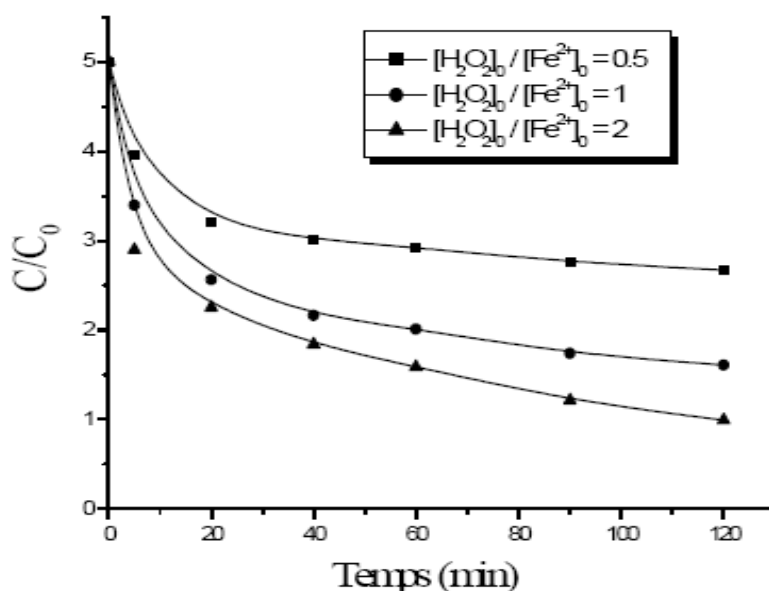


Figure I.5: Effet du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du 2,6 diméthylphénol par le procédé de fenton (H_2O_2 / Fe^{2+}) et photo Fenton ($H_2O / Fe^{2+} / UV$) [50].

e- Effet de chargement du support catalytique par le métal actif

L'augmentation en chargement du support par le métal agit positivement sur la dégradation du polluant [26] mais à partir d'une certaine concentration c'est l'effet inverse qui peut se produire. Ce comportement est expliqué par le fait qu'un taux de recouvrement élevé du support catalytique limite l'accès des molécules de H_2O_2 aux sites actifs, ainsi la formation des radicaux OH^\bullet nécessaire à la dégradation du polluant est réduite [27].

f- Effet de la concentration du polluant

Guo et al. [51] ont montré que le taux de dégradation du phénol est affecté par la concentration initiale de ce polluant. Comme le montre la figure I.6, la quantité maximale dégradée est obtenue à une concentration de 100 mg/L en polluant. La figure I.6 révèle que

l'augmentation de la concentration initiale du polluant réduit le taux de sa minéralisation, ceci est expliqué par :

- une période d'induction pour que la réaction de dégradation du polluant existe, et que cette période est fort probablement liée à la formation des intermédiaires réactionnels qui fixent les radicaux OH^\bullet [28].
- Une augmentation de la concentration initiale du polluant peut favoriser le leaching du métal actif [29].

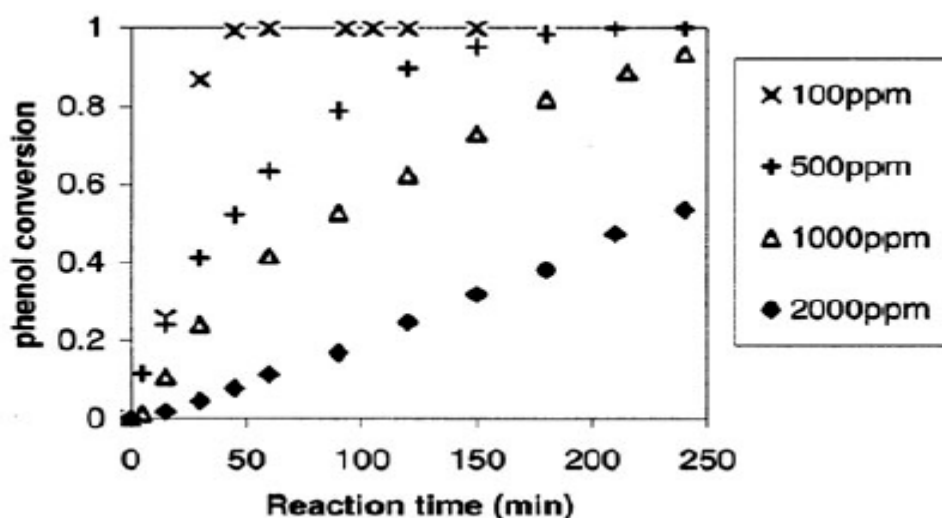


Figure I.6: Effet de la concentration du phénol sur le taux de dégradation de la molécule. Conditions de travail : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,3 \text{ M}$, $[\text{suspension}] = 6,6 \text{ g/L}$ et Température = $70 \text{ }^\circ\text{C}$) [51]

Afin d'étudier la réaction de Fenton, nous avons utilisé la bentonite comme support.

I. 3 Généralités sur la bentonite

Deux termes « argiles » et « minéraux argileux » (en anglais clays and clay minerals) qui ne sont pas synonymes peuvent être rencontrés dans la littérature. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques comme le quartz par exemple [30]. C'est en 1546 que la première définition scientifique de l'argile est apparue. Ensuite il y'a eu une succession de définitions ayant toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [31]. L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde. Le terme argile se réfère en général à des composés naturels qui sont sous forme de minéraux essentiellement des poudres dont la taille des grains est de l'ordre du μm et possédant des

propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire, devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [32].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Ces dernières années, de nombreux laboratoires ont accordé un grand intérêt à l'étude des argiles, ce qui est justifié par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur leurs surfaces et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

I.3.1 Aperçu sur la bentonite

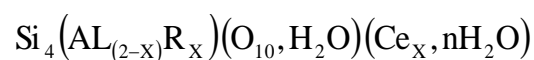
D'après les études de William Taylor, les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de Montmorillonite. Cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [33]. Elle est généralement produite d'altération de roches éruptives, quelquefois de cendres volcaniques [34].

Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou des minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [35].

I.3.2 Structure et la composition de la bentonite

La bentonite se présente sous forme d'une roche tendre dans sa forme brute et naturelle. Elle possède un aspect onctueux au toucher et elle garde un aspect gras la rendant friable. Sa couleur peut être blanche, grise ou légèrement bleutée. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initial).

Comme il a déjà été mentionné, la bentonite est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la formule est [36] :



Où :

R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

X est la charge des feuillets.

La Montmorillonite est un aluminosilicate phyliteux, c'est une smectite avec des feuillets constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice (figure I.7).

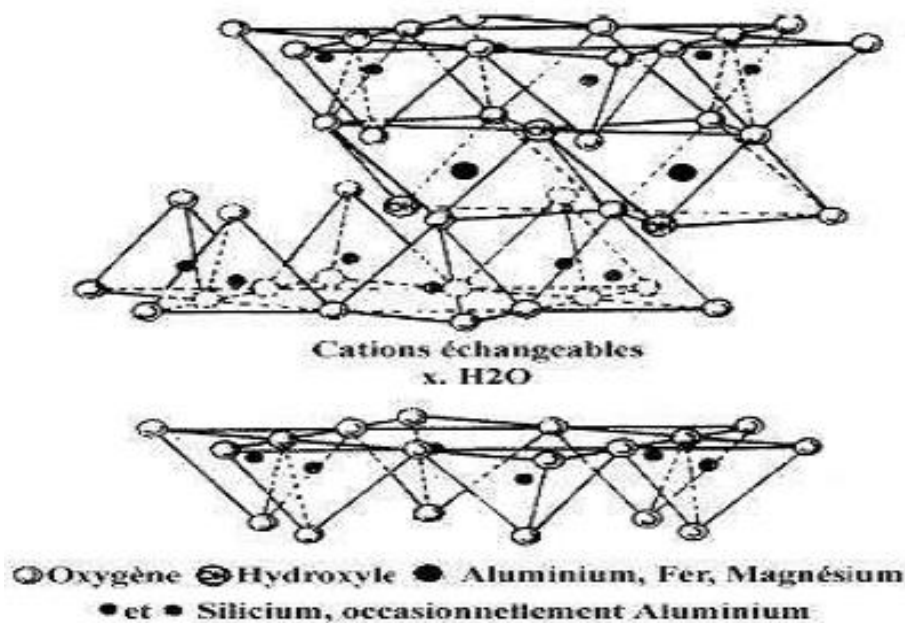


Figure I.7 : Représentation schématique de la structure d'une Montmorillonite.

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions de silicium situé à l'extérieur d'un tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygène. Les ions aluminium sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles [35].

I.3.3 Propriétés de la Bentonite

➤ La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphe des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence de cations compensateurs [37].

➤ Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus faibles en présence de molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile. Ces cations sont appelés « cations échangeables » [38].

➤ L'une des propriétés la plus remarquable de la bentonite est sa faculté à former considérablement des masses visqueuses et gélatineuses dans l'eau. Le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau dans la structure de l'argile s'effectue entre les feuillets ce qui a pour effet de les écarter les uns des autres [39].

➤ La colloïdalité est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [40].

I.3.4 Application de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables également de fixer de la matière colorante [41].

I.3.5 Usage d'une bentonite modifiée

Les problèmes de stabilités thermiques, de leaching du métal actif (lixiviation) et de la désactivation des catalyseurs à base d'argile ont conduit plusieurs chercheurs à se pencher sur les processus de modification des bentonites permettant de remédier à ces problèmes.

I.3.5.1 Purification de la bentonite

Bien que la bentonite modifiée ait fait l'objet de plusieurs travaux de recherche sur les catalyseurs destinés à l'oxydation catalytique des polluants en milieux aqueux, toutefois c'est la fraction montmorillonitique (fraction de la bentonite dont le diamètre est inférieur à 2 μ m) qui est la plus étudiée [42,43]. Le processus de purification afin d'extraire la partie argileuse de la roche brute naturelle est réalisé par centrifugation.

I.3.5.2 Activation de la bentonite

L'activation acide de la bentonite consiste à traiter avec un acide (généralement avec H₂SO₄ ou HCl) l'argile pour améliorer que se soit ses propriétés catalytiques ou adsorbantes.

Plusieurs travaux de recherches ont été consacrés à la caractérisation et aux techniques de préparation des argiles activées [44] et certains ce sont intéressés à l'effet de l'activation sur la structure de l'argile [45].

L'usage des argiles activées comme support catalytique dans les processus d'oxydation catalytique des polluants persistants en solutions aqueuses (selon les mécanismes de Fenton) est très rarement étudié. Néanmoins, Yip et al. sont considérés comme étant les premiers à avoir testé une bentonite activée sur laquelle nous avons fixé du cuivre pour dégrader l'Acide Black 1 selon le mécanisme photo-Fenton [46]. Les résultats de cette étude sont très encourageants en raison de la grande stabilité du catalyseur dans un intervalle de pH assez large, mais aussi en raison de la forte dégradation du polluant.

Les auteurs rapportent que l'activation acide augmente le nombre de sites actifs et minimise le phénomène de leaching du métal [46].

I.3.5.3 Fixation du catalyseur par imprégnation de la bentonite

L'imprégnation a pour but de fixer le métal jouant le rôle de catalyseur. Dans cette technique, le volume de la solution contenant le métal (catalyseur). L'ensemble solution bentonite est chauffé sous agitation jusqu'à évaporation totale du solvant. Contrairement à l'échange ionique ce mode d'imprégnation ne nécessite aucun lavage après la fixation du métal actif [47].

Hassen et Hameed [48] ont testé la fixation du fer (sel de fer) par imprégnation d'une argile utilisé dans l'élimination de l'antraquinone réactive (reactive blue) et les résultats obtenus confirment que cette technique peut être utilisée pour synthétiser de bons catalyseurs.

I.3.5.4 Calcination

La calcination vise à solidifier et à bien fixer les ponts métalliques entre les feuillets de l'argile. Dès lors, est vue l'importance de cette phase, les chercheurs n'ont pas manqué de l'inscrire dans leurs axes d'études.

Timeefova et al. [49] ont étudié l'influence de la température de calcination et ils ont constaté qu'une température de calcination située comprise entre 400 et 500°C, réduit l'activité catalytique de l'argile pontée.

Références Bibliographiques

- [1] Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie, «Médicaments et environnement», 2008.
- [2] European Federation of Animal Health (FEDESA), Antibiotic Use in Farm Animals does not threaten Human Health. FEDESA/FEFANA Press release, Brussels, Belgium, 2001.
- [3] **A. K. Sarmah, M.T. Meyer, A. B. A. Boxall**, «A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment», *Chemosphere* 65, 2006, 725.
- [4] **A. Chevance, G. Moulin**, «Suivi des ventes de médicaments vétérinaires contenant des antibiotiques en France en 2007», AFSSA-ANMV, 2009.
- [5] **V. M. Mboula**, «Devenir des polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire», thèse doctorat, Université Nantes Angers Le Mans, 2012.
- [6] **D. YALA, A.S. MERAD D. MOHAMEDI, M.N. OUAR KORICH**, «Classification et mode d'action des antibiotiques», *Médecine de Maghreb*, 2001.
- [7] **L. BOULTIF**, «Optimisation des paramètres de détection et de quantification des résidus d'antibiotiques dans le lait par chromatographie liquide haute performance (HPLC)», mémoire Magister, Université Mentouri de Constantine, 2009.
- [8] **J. M. Pépin**, «Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement», maître en environnement (M.Env.), Sherbrooke, Québec, Canada, 2006.
- [9] **S. Yahiat**, «Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré : Photocatalyse-Biodégradation», Thèse doctorat, Université de Rennes 1, 2010.
- [10] **J. Tibbs, R. Elston, R. Dikey, A. Guarino**, «Studies on the accumulation of antibiotics in shellsh», *North. Environ. J.* 5, 1989, 161.
- [11] **S. Peterson, G. Batley, M. Scammel**, «Tetracycline in antifouling paints», *Marine Pollution Bulletin* 26, 1993, 96.
- [12] **D. Capone, D. Weston, V. Miller, C. Shoemaker**, «Antibacterial residues in marine sediments and invertebrates following chemotherapy in aquaculture», *Aquaculture* 145, 1996, 55.
- [13] **I. YAHIAOUI**, «Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique», Thèse doctorat, université A.MIRA Bejaia, 2013.
- [14] **A. DIRANY**, «Studies on oxidation/mineralization kinetics and mechanism of antibiotics sulfamethoxazole (SMX), amoxicillin (AMX) and sulfachloropyridazine (S P C) in aqueous media by electrochemical advanced oxidation processes. Measuring and monitoring the evolution of toxicity during treatment», thèse doctorat, Université Paris, 2010.
- [15] **R. C. Loehr**, «Pollution Control for Agriculture», Academic Press, New York, 1977.

- [16] **C. Blieffert, R. Perraud**, «Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets», Editions DeBoek Université, Paris, 2001.
- [17] **M. Bisson, R. Dujardin, M. Rose, C. Lambre, M. Gabarda**, «Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux», Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME, 1995.
- [18] **M. HADDOU**, «Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse», thèse doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [19] **S. BOUFIA**, «Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton», thèse doctorat, université Paris, 2010.
- [20] **F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. F. Blais**, «Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires», Revue des sciences de l'eau, J. Water Sci 22, 2009, 535.
- [21] **P. HABER, J. WEISS**, « The catalytic decomposition of hydrogen by iron salts», Proc. Royal Soc, A147, 1934, 332.
- [22] **G. BARB, J. BAXENDALE, R. HARGRAVE**, « Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide », Trans. Faraday Soc, 47, 1951, 591.
- [23] **H. Gallard, J. De Laat, B. Legube**, « Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxycomplexes in homogeneous aqueous solution », Water Res, 33, 1999, 2929.
- [24] **J. Sanz, J. J. Lombrana, A. M. De Louis, M. Ortueta, F. Varona**, « Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater », Environ. Chemistry Letters, 1, 2003, 45.
- [25] **H. J. Fanb, S. T. Huang, W. H. Chung, J. L. Janb, W. Y. Linc, C. C. Chen**, «Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification», J. Hazard Mater 171, 2009, 1032.
- [26] **B. Iurascua, I. Siminiceanu, D. Vioneb, M.A. Vicentec, A. Gild**, « Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-fenton process catalyzed by Fe-treated laponite», water.res, 43, 2009, 1313.
- [27] **W. Najjar, S. Azabou, S. Sayadi, A. Ghorbel**, «Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants Part I.Reactivity of tyrosol over (Al,Fe)PILC», Appl.Catal.B;Environ, 74, 2007, 11.
- [28] **M. N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, S.V. Badmaeva, A.L. Chuvilin, E.B. Burgina, A.B. Ayupov, V.N. Panchenko, A.V. Kulilova**, «Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clay», Appl.catal.B:Environ, 59, 2005, 243.
- [29] **O. Sze Nga Sum, J. Feng, X. Hu, P-L. Yue**, «Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst», Top. Catal, 33, 2005, 1.

- [30] **R. C. Mackenzie**, *De Natura Lutorum*, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clay Miner, Pergamon Press, 1963.
- [31] **S. Guggenheim, R. T. Martin**, Definition of Clay and Clay Mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees., *Clays and Clay Miner*, 43, 1995, 255.
- [32] **S. W. Bailey**, Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, *Clays and Clay Miner*, 28, 1980, 73.
- [33] **I. Lipatov**, Amsterdam, Elsevier, 1988.
- [34] **G. MILLOT**, « Géologie des argiles », tome 1, masson, 1954.
- [35] **S. KHERBOUCHE**, «Application de catalyseurs à base d'or supportés sur argile à l'oxydation du cyclohexane », mémoire Master, TLEMCEN, 2011.
- [36] **K. YACINI, Z. MAOUCHA**, «Analyse physico-chimique de la bentonite de Maghnia », mémoire D.E.U.A, université A.MIRA Bejaia, 1999.
- [37] **A. Ruellan, J. Dletang**, « Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols », Orstorm, Paris, 1997.
- [38] **J. Mering**, « Gonflement, dispersion et hydratation des argiles », Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, 1978.
- [39] **M. El-BAtouti, O. M. Sadek, F. F. Assaad**, «Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na–montmorillonite clay mineral», *J. Colloid interf. Sci*, 259, 2003, 223.
- [40] **N. BLAIDI** «Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane», mémoire Magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2010.
- [41] **N. BOUGDAH** «Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite», mémoire Magister, Skikda, 2007.
- [42] **E. G. Garrido-Ramrez, B. K. G. Theng, M. L. Mora**, «Clay and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review», *appl. Clay. Sci*, 47, 2010, 182.
- [43] **J. Herney-Ramireza, M. A. Vicenteb, L. M. Madeirac**, «Heterogeneous photo- Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review», *Appl. Catal. B, Environ*, 98, 2010, 10.
- [44] **P. Komadel, J. Madejova**, «Acid activation of clay minerals», in handbook of clay of science, Elsevier, 2006.
- [45] **M. Onal, Y. Sarikaya**, «Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders», *Powder Technol*, 172, 2007, 14.

- [46] **A. C. K. Yip, F. L. Y. Lam, X. Hu**, «Chemical-vapor-deposited copper on acid-activated bentonite clay as an applicable heterogeneous catalyst for the photo-fenton-like oxidation of textile organic pollutants», *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 2005, 7983.
- [47] **E. Marceau, X. Carrier, M. Che, O. Clause, C. Marcilly**, «Ion Exchange and impregnation», In *handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, 2008.
- [48] **H. Hassan, B. H. Hameed**, «Fe-clay as effective heterogeneous fenton catalyst for the decolorization of reactive Blue 4», *Chem. Eng. J.*, 171, 2011, 912.
- [49] **M. N. Timofeeva**, «Synthesis of Fe, Al-pillared clays starting from the Al, Fe-polymeric precursor; effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties», *Appl. Catal. B. Environ.*, 88, 2009, 127.
- [50] **S. BELAIDI, S. ALIOUCHE, T. SEHILI, K. DJEBBAR**, «Dégradation du 2,6 diméthylphénol par les deux procédés fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$) et photo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) », *Sci. Techno.*, 27, 2008, 25.
- [51] **J. Guo, M. Al-Dahhan**, «Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst», *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2003, 2450.

Chapitre II

Les Plans d'expériences

Chapitre II

Les Plans d'expériences

II.1 Introduction

Les plans d'expériences permettent d'obtenir un maximum de renseignements concernant l'étude d'un phénomène donné avec un minimum d'expériences si des règles mathématiques et une démarche rigoureuse sont adoptées. La méthodologie des plans d'expériences est une démarche statistique [1]. Elle est applicable à de nombreuses disciplines à partir du moment où on cherche une relation entre des grandeurs d'entrée (paramètres opératoires) et une grandeur de sortie (réponse recherchée). Une fois que les paramètres opératoires influents sur le processus étudié sont identifiés, on doit rechercher le modèle mathématique qui décrit de manière la plus fiable possible les variations de la réponse du système étudié en fonction de la variation des paramètres opératoires.

Toute réponse expérimentale peut être exprimée sous la forme suivante :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_i)$$

Avec :

y : Réponse du système ;

x_i : Variables ou facteurs d'entrée du système. C'est les variables contrôlées.

Cette manière de procéder est intéressante car elle permet d'étudier le système en l'assimilant à une « boîte noire » où seules les variables d'entrée (paramètres opératoires) et de sortie (la réponse étudiée) sont prises en compte.

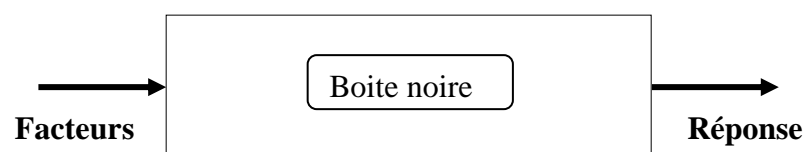


Figure II.1: Schéma du principe

Le principe de la boîte noire consiste à imposer aux facteurs d'entrées des variations particulières, à mesurer les variations induites des réponses et à en déduire la relation entre facteurs et la réponse sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié [2-4].

II.2 Formules de codage

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites. Les formules permettant le passage des variables réelles aux variables codées sont [5] :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j=1,2,\dots,k$$

$$\text{Où :} \quad Z_j^0 = \frac{Z_{j \max} + Z_{j \min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j \max} - Z_{j \min}}{2 \omega} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

x_1, x_2, \dots, x_k : Variables centrées réduites ou variables codées ;

Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs ou variables contrôlées (variables réelles) ;

$Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$: Variables réelles correspondantes au centre du domaine d'étude ou du d'expériences. On parle aussi parfois de niveau fondamental ;

ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;

Z_{\min} : Valeur minimale de la variable réelle ;

Z_{\max} : Valeur maximale de la variable réelle.

Il importe de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en statistique, où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons en le sens :

Soit Z une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes Z_{\min} et Z_{\max} . On fera correspondre à ces deux valeurs extrêmes les variables centrées réduites -1 et $+1$ respectivement (figure II.2) [8].

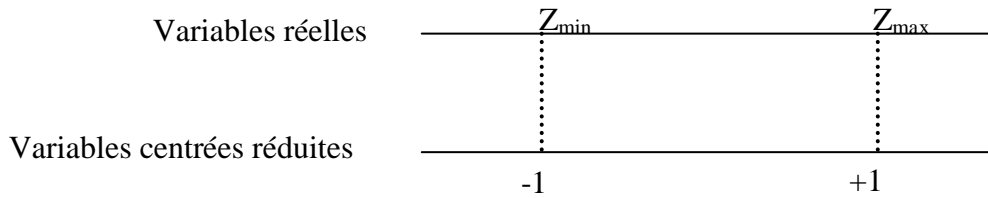


Figure II.2 : Variables centrées réduites [3].

II.3 Modélisation par les plans d'expériences

Comme il a déjà été mentionné, la modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [9, 10].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon$$

Réponse	Facteurs	erreurs
Expérimentale	contrôlés	expérimentale

Où

f est une fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents contrôlés (Z_1, Z_2, \dots, Z_k).

Cette fonction, inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base présidant à ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [7, 11] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u, j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \tag{II-2}$$

Où

x_j sont les coordonnées des facteurs Z_j exprimés en variables centrées réduites, ($j = 1, \dots, k$).

b_0 : terme constant de l'équation de régression ;

b_j : effets linéaires ;

$b_{u,j}$: effets d'interactions ;

$b_{j,j}$: effets quadratiques.

\hat{y} est l'estimée (valeur prédite par le modèle) de y (valeur expérimentale).

Chaque valeur expérimentale y_i est sujette à une erreur aléatoire ε_i à distribution normale telle que [12] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (\text{II-3})$$

II.3.1 Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels sont basés sur des critères d'orthogonalités c'est-à-dire que les niveaux de chaque paramètre (-1 et +1) sont combinés les uns avec les autres. Ainsi, pour k facteurs, on se retrouve avec un ensemble de 2^k valeurs possibles. Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Par exemple pour trois facteurs (x_1 , x_2 et x_3), le plan factoriel peut être représenté sous la forme d'un cube (Figure II.3) dont les coordonnées spatiales correspondent aux valeurs normalisées des différents facteurs ($x = x_1$; $y = x_2$; $z = x_3$). Ainsi, dans le cas d'un plan factoriel, les essais à réaliser ($N = 2^3$) correspondent aux sommets du cube ($\pm 1, \pm 1, \pm 1$) [1].

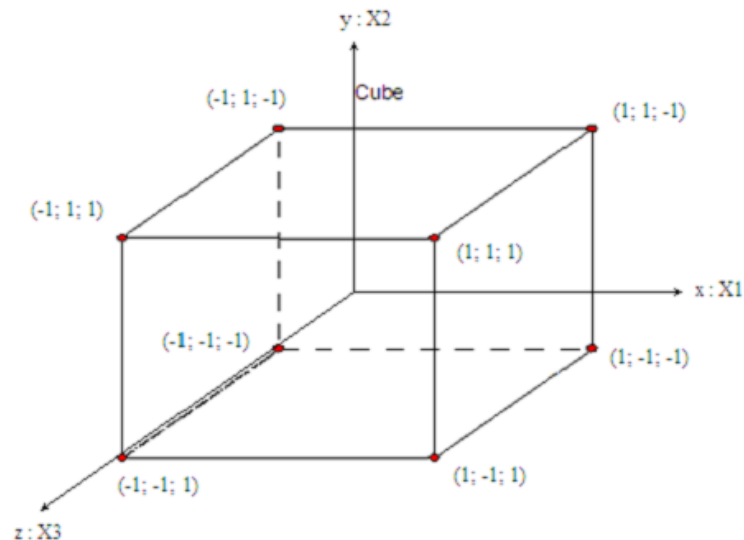


Figure II.3: Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour $k=3$ [1].

II.3.1.1 Calcul des coefficients du modèle

Dans le cas des plans factoriels à deux niveaux, les coefficients du modèle de premier degré peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Le vecteur de la solution se calcule facilement comme suit [2] :

$$B = (X^T X)^{-1} \cdot X^T Y \quad (\text{II-4})$$

II.3.1.2 Analyse statistique

II.3.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients [3, 4, 7]

a- Cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II-5})$$

Puis les variances de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m - 1} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II-6})$$

Avec :

m : le nombre de répétitions pour chaque essai.

N : le nombre d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité:

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{II-7})$$

b- Cas où l'essai au centre est répété n₀ fois

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{II-8})$$

Avec f = (n₀ - 1) degrés de liberté et \bar{y}_0 la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{II-9})$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :

$$H_0 = \ll b_j = 0 \gg.$$

Contre l'hypothèse $H_1 = \ll b_j \neq 0 \gg.$

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (\text{II-10})$$

Où t_j suit une loi normale, b_j le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression et S_{b_j} est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \quad (\text{II-11})$$

On utilise la table de Student pour déterminer la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté f . En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors la suivante :

- Si $t_j > t_\alpha(f)$, on rejette H_0 au risque accepté.
- Si $t_j < t_\alpha(f)$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et donc la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

II.3.1.2.2 Validation du modèle [7-11, 12]

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais c'est-à-dire, le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs.

a- Recherche de biais du modèle

Le test de Fischer Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 .

$$S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} \quad (\text{II-12})$$

$(N - \ell)$ étant le nombre de degrés de liberté (ℓ étant le nombre de coefficients significatifs)

Si : $F = \frac{S_{\text{rés}}^2}{S_{\text{rep}}^2} < F(0,95, N-\ell, n_0-1)$, alors la variance résiduelle peut être considérée comme

non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

b- Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression. La part des variations de y expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires ?

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \ell - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - \ell} \quad (\text{II-13})$$

Avec :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{II-14})$$

et N : le nombre d'expériences

Si F est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_\alpha(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = \ell - 1$ et $f_2 = N - \ell$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

II.3.1.2.3 Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation [7,13], il est défini par :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II-15})$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon $f = N - \ell$ est plus petit. La formule de correction est :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} \quad (\text{II-16})$$

Où \bar{R}^2 est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est meilleur.

II.3.1.2.4 Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à comparer ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [14].

II.3.2 Plans d'expériences pour surfaces de réponses

Le plan que nous avons présenté précédemment permet d'étudier et de mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires sur une réponse donnée. L'objectif est donc d'obtenir un réglage dit optimal de ces paramètres dans le domaine de variation de ceux-ci par rapport au critère sélectionné. Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons et n'utiliserons ici que le plan composite centré. Notre choix s'est porté sur ce plan car il présente l'avantage de la facilité de construction d'une part, et d'autre part, il est construit en ajoutant quelques expériences à celles utilisées pour la construction du plan factoriel complet [15].

II.3.2.1 Plan central composite

Le plan central composite s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel $(2k)$ complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie un à un à une distance $\pm \alpha$ du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il

permet ainsi à partir d'un plan factoriel d'évoluer progressivement vers un plan en surface de réponse [1]. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel $2^{k=2}$. Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile. Le nombre total d'essais N à réaliser est la somme de:

- n_f essais d'un plan factoriel complet ;
- $2k$ essais en étoile sur les axes à une distance ϖ du centre du domaine ;
- n_0 essais au centre du domaine [2].

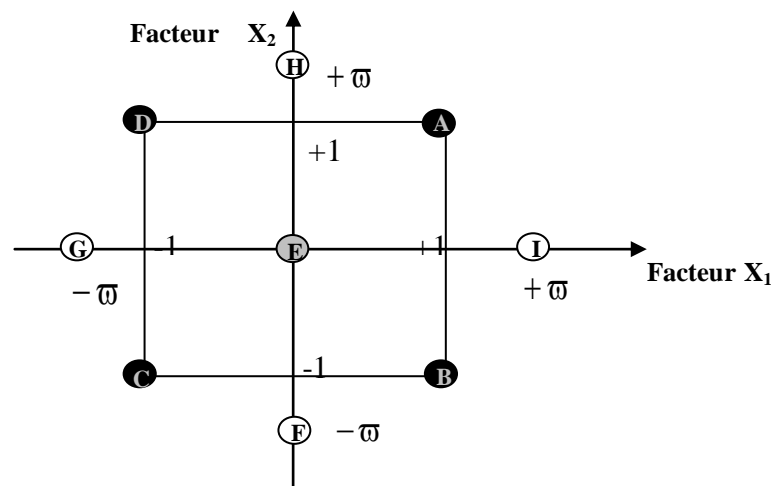


Figure II.4 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($k = 2$) [16].

II.3.2.2 Propriétés des plans composites

a- Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique conduit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux [13,16]. Ainsi pour deux facteurs ($k = 2$), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \varepsilon \tag{II-17}$$

b- La matrice de calcul

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais est la suivante [4,15] :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - & + & + & + \\ 1 & + & - & - & + & + \\ 1 & - & + & - & + & + \\ 1 & + & + & + & + & + \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & - \vartheta & 0 & 0 & + \vartheta^2 & 0 \\ 1 & + \vartheta & 0 & 0 & + \vartheta^2 & 0 \\ 1 & 0 & - \vartheta & 0 & 0 & + \vartheta^2 \\ 1 & 0 & + \vartheta & 0 & 0 & + \vartheta^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice $[X]$ n'est pas orthogonale, la matrice $[X^T.X]^{-1}$ n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments C_{jj} de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [4,15] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2 \tag{II-18}$$

Le vecteur solution se calcule de la même manière que pour le plan factoriel à l'aide de l'équation suivante :

$$B = [X^T.X]^{-1} \cdot [X]^T.Y \tag{II-19}$$

Les valeurs du paramètre ϖ et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre k de facteurs, du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

c- Critères d'optimalité

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [4, 11, 15].

➤ **Critère d'isovariance par rotation**

Si l'on veut que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance ϖ égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne [18], on parle de critère de rotabilité : ϖ est calculé en utilisant la relation suivante [17]:

$$\varpi = n_f^{1/4} \tag{II-20}$$

➤ Critère de presque orthogonalité

Rappelons que le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice $[X^T . X]^{-1}$ est diagonale. Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne correspondants aux termes constants et aux termes carrés de la matrice $[X^T . X]^{-1}$ est diagonale si ϖ choisi satisfait la condition suivante :

$$\varpi = \left(\frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \tag{II-21}$$

La matrice de dispersion correspondante $[X^T . X]^{-1}$ est presque orthogonale et donc le critère de presque orthogonalité est assuré.

➤ Critère de précision uniforme

Elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine. Le tableau (II.1) regroupe les valeurs de ϖ et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité.

Tableau II.1 : Valeurs de ϖ et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite [4, 11]

k	2	3	4	5 (2 ⁵)	5 (2 ⁵⁻¹)	6 (2 ⁶)	6 (2 ⁶⁻¹)
n_0 {							
• Orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
• Precision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
• Isovariance par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
ϖ	1,410	1,680	2,000	2,380	2,000	2,830	2,280
n_f {							
• Orthogonalité	16	26	36	59	36	100	59
• Precision uniforme	13	20	31	52	32	91	53

Conclusion

L'utilisation des méthodes d'expérimentation conventionnelles qui reposent sur la réalisation des essais de manière séquentielle, c'est-à-dire en faisant varier les paramètres opératoires l'un après l'autre est une méthode très coûteuse. Ce coût est lié aux importantes quantités de produits chimiques utilisés et à la durée nécessaire pour réaliser tous les essais. Faire appel aux plans d'expérience permet d'accéder à toutes les informations recherchées et en plus par rapport aux méthodes conventionnelles de mettre en évidence même les interactions pouvant exister entre les paramètres opératoires.

Pour finir, nous pouvons dire que les modèles mathématiques associés aux plans factoriels complets et plan composite centré sont des polynômes du premier degré et du second degré respectivement. Ils sont suffisants dans la majorité des cas et ce n'est qu'exceptionnellement qu'il faut faire appel à des fonctions mathématiques plus complexes.

Références Bibliographiques

- [1] **F. ZAVISKA**, «Traitement de micropolluants organiques réfractaires des eaux usées résiduelles par voie d'oxydation électrochimique et modélisation du processus électrolytique par la méthodologie de plan de surface de réponse», thèse de doctorat, université du Québec, 2011.
- [2] **K. MADI, N. BENMEHDI**, «Modélisation et Optimisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque (Jaune Viocryle)», mémoire d'ingénieur, université A.MIRA, 2010.
- [3] **J. Goupy**, «Introduction aux plans des expériences», 2^e Ed. Dunod, Paris, 2001.
- [4] **G. Sado et M. C. Sado**, «Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité», Ed. Afnor Technique, 1991.
- [5] **E. P. G. Box, G. W. Hunter, J. S. Hunter**, «Statistics for Experimenters», 2^e Ed. John Wiley and Sons, New-York , 2005.
- [6] **J. Goupy**, «Modélisation par les plans d'expériences», Technique de l'ingénieur R275, 2000.
- [7] **V. Kafarov**, «Méthodes cybernétique et technologie chimique», Ed. MIR Moscou, 1974.
- [8] **D. Benoit, Y. Taurbier, S. Germain**, «plans d'expériences, construction et analyse» , Technique et Documentation, Ed. Lavoisier, Paris, 1994.
- [9] **J. Faucher**, «Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue», Thèse doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [10] **J. Goupy**, «Unconventional experimental designs theory and application», Chemometrics and intelligent laboratory systems, 33, 1996, 3.
- [11] **P. Ozil**, «Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI», E. N. S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG, 1997.
- [12] **H. Simard**, «Outils technologiques en gestion de la qualité : trois exemples d'application des statistiques industrielles», mémoire Magister, université de Montréal, 1996.
- [13] **S. Adjabi**, «Méthodes statistiques de la prévision», Ed. LAMOS université Bejaia, 2006.
- [14] **J. Goupy**, «Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram», Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 80, 2006, 156.
- [15] **J. Goupy**, «Plans d'expériences pour surfaces de réponse», Ed Dunod, Paris, 1999.
- [16] **J. Goupy**, «What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods?», Analytica Chimica Acta, 544, 2005, 184.

- [17] **I. YAHIAOUI**, «Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent (Ag^+) dans un réacteur à lit fixe», mémoire Magister, université A.MIRA Bejaia, 2007.
- [18] **I. YAHIAOUI, F. AISSANI, Florence Fourcade, A. Amrane**, «removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture», Chemical Engineering journal 221, 2013, 418.

Chapitre III
Techniques Expérimentales

*Chapitre III**Techniques Expérimentales*

Nous nous proposons d'aborder dans ce chapitre les différents aspects pratiques de notre étude à savoir, les méthodes employées pour la préparation et la caractérisation des matériaux utilisés. On décrira ensuite le mode de préparation des solutions et la procédure de mise en contact du catalyseur avec la solution de tétracycline ainsi que les techniques de mesure et d'analyse.

III.1 Préparation des catalyseurs**➤ Origine de la bentonite**

L'argile utilisée est une montmorillonite algérienne (gisement de Maghnia). Ce matériau a subi un certain nombre de transformations qui sont décrites ci-dessous :

➤ Broyage

Après une étape de purification, le matériau sec est broyé à la vitesse de rotation de 200 tr/min dans un broyeur planétaire à billes de marque FRITSCH qui comporte deux jarres. Les particules récupérées serviront à la préparation des catalyseurs.

➤ Activation de la bentonite

$$\text{Le taux d'activation (\%)} = \text{masse bentonite} / \text{masse de H}_2\text{SO}_4$$

Nous avons préparé trois échantillons de bentonite avec des taux d'activation de 10 %, 20 % et 40 %. Pour ce faire, trois échantillons de 20 g chacun de bentonite sont activés avec trois solutions aqueuses de différentes concentrations en H₂SO₄ (98 % de pureté (BIOCHEM)). L'ensemble bentonite-solution est maintenu sous agitation (600 tr/min) pendant 6 heures à la température ambiante.

La bentonite activée est par la suite filtrée, puis lavée à plusieurs reprises à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces d'acide. Le lavage est arrêté lorsque la conductivité de l'eau de lavage est pratiquement identique à celle de l'eau distillée utilisée. La bentonite, débarrassée des ions sulfates est alors séchée à 80 °C jusqu'à évaporation totale de l'eau.

➤ **Fixation du cuivre sur la bentonite par Imprégnation et calcination**

Les bentonites activées ont subi une imprégnation dans une solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) afin de fixer le cuivre utilisé comme catalyseur dans la réaction de dégradation de la tétracycline. Le mode opératoire utilisé est le suivant:

1. mise en suspension d'une masse donnée de bentonite dans une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de concentration désirée ;
2. l'ensemble (bentonite-solution) est maintenu sous agitation à une température de 150°C jusqu'à ce que toute la solution soit évaporée;
3. séchage du matériau humide obtenu dans une étuve fixée à 105°C pendant 24 heures;
4. le matériau séché est ensuite introduit dans un four soumis à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à une température de 400°C , température à laquelle le matériau est maintenu pendant 2 heures avant de subir un refroidissement jusqu'à la température ambiante (figure III.1);
5. pesée du catalyseur obtenu ;

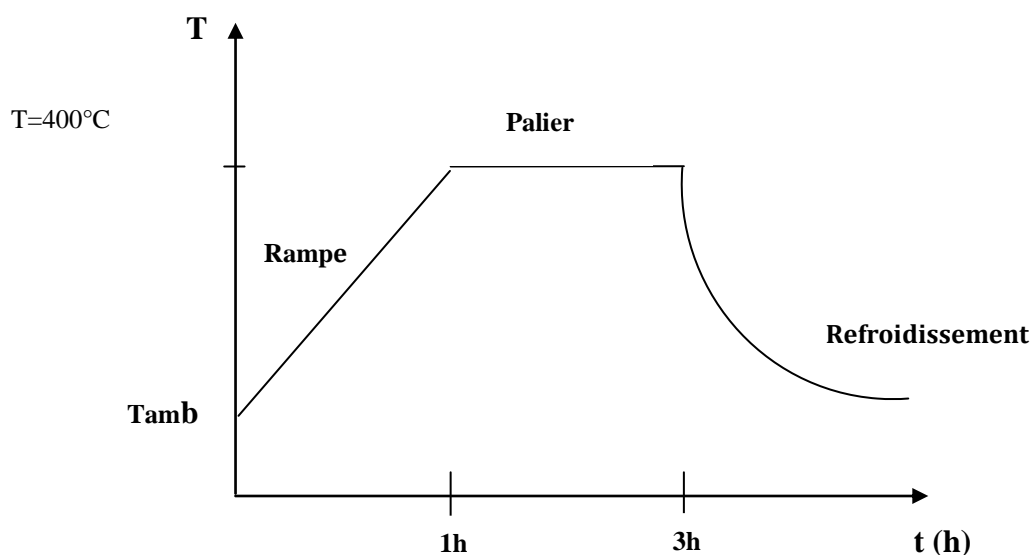


Figure III.1 : Cycles de température du four

III.2 Méthodes de caractérisations

Les bentonites modifiées ou non sont analysées afin de les caractériser :

➤ **Caractérisation par Diffraction des Rayons X (D.R.X)**

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) c'est-à-dire, des matériaux ayant un arrangement périodique et ordonné. Les atomes sont donc organisés en plans réticulaires plus ou moins denses, désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du matériau.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{(h,k,l)}} \quad (\text{III.1})$$

Ou encore :

$$n\lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin\theta \quad (\text{III.2})$$

➤ **Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La technique spectroscopique IR est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse qualitative des matières organiques. Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (modèle « SHIMADZU FTIR-8000 ») piloté par ordinateur. L'analyse est faite avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Des pastilles des différents échantillons ayant servies à l'analyse ont été préparées à partir d'un mélange de bentonite - KBr avec une proportion 1 – 99 %, respectivement, puis

fixées sur un porte échantillon et mises à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Les spectres IRTF sont enregistrés dans la région allant de 4000-400 cm^{-1} .

III.3 Protocole expérimental de la dégradation de Tétracycline

III.3.1 Préparation des solutions

La solution mère de l'antibiotique choisi a été préparée par dissolution de 500 mg de tétracycline dans un litre d'eau distillée. C'est à partir de cette solution, que toutes les autres solutions diluées sont préparées par simples dilutions que ce soit pour l'étalonnage des appareils d'analyse ou pour les différentes expériences de dégradation catalytique du polluant.

Le produit utilisé dans cette étude est la tétracycline

- Tétracycline, pureté 96%, dont la formule chimique est la suivante :

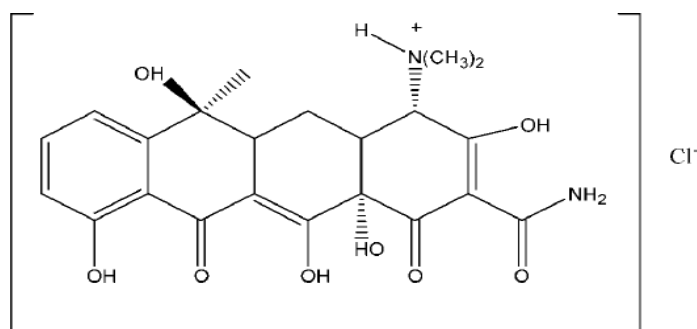


Figure III.2: Formule chimique de Tétracycline

- Le Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou l'eau oxygénée, se présente comme un liquide incolore à température ordinaire, à odeur nitreuse, dont la viscosité est supérieure à celle de l'eau. La solution commerciale de peroxyde qu'on a utilisé est de pureté 30%, de masse molaire 34.02 g/L et de densité = 1.11.

III.3.2 Procédure expérimentale

La réaction de Fenton est réalisée dans un Erlenmeyer en verre de 500 ml faisant office de réacteur agité fermé. On introduit dans l'Erlen 250 mL de solution contenant la Tétracycline à la concentration désirée, une masse (m) connue de catalyseur et le volume de peroxyde d'hydrogène nécessaire. L'Erlen est ensuite fermé puis soumis à une agitation magnétique. Une agitation de 400 tr/min et à une température ambiante est assurée à l'aide d'une plaque d'agitation de marque AREC.

Les prélèvements effectués à intervalles de temps réguliers (30, 60, 90, 120, 240 et 360 min) ont permis de suivre l'évolution de la concentration résiduelle déduite de la mesure

de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$). Le dispositif expérimental (Figure III.3) comporte essentiellement:

- 1 : Couvercle ;
- 2 : Erlenmeyer ;
- 3 : Solution de tétracycline contenant la suspension (catalyseur + H_2O_2);
- 4 : Barreau magnétique ;
- 5 : Agitateur magnétique chauffant;
- 6 : Bouton de réglage de la température ;
- 7 : Bouton de réglage de la vitesse de l'agitation ;
- 8 : Alimentation.

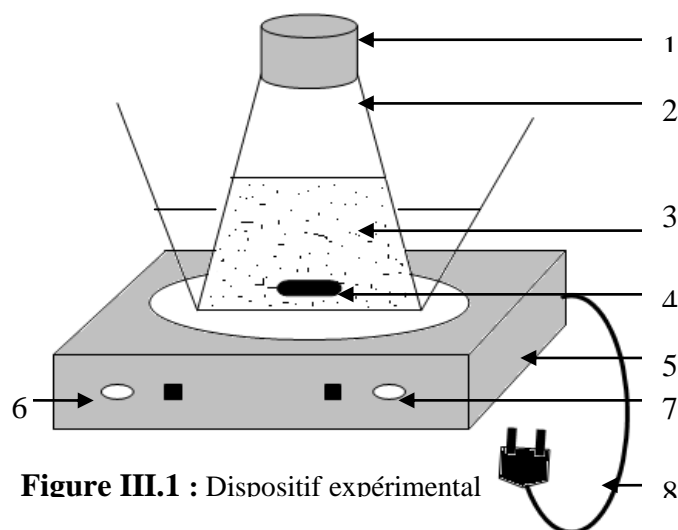


Figure III.1 : Dispositif expérimental

III.3.3 Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible

La spectrophotométrie est basée sur les propriétés qu'ont les molécules à absorber de la lumière à certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle est très utilisée en analyse quantitative dans le cas des solutions diluées (quelques mg/L de solution). Le domaine UV visible s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge soit entre 180 et 780 nm. Le spectre d'absorption d'une solution donnée compare l'intensité d'un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ passant au travers d'une solution à celle d'un autre faisceau à la même longueur d'onde traversant le solvant utilisé. La mesure de la densité optique des solutions préparées s'est faite au moyen d'un spectrophotomètre UV visible de type NANOCOLOR UV/VIS.

La mesure a été possible après la détermination de la droite d'étalonnage (Annexe A). La longueur d'onde maximale est obtenue en mesurant la densité optique (absorbance) d'une solution de concentration connue en colorant textile en fonction de la longueur d'onde. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (λ_{\max}) pour la tétracycline est de 360 nm.

Chapitre IV

Caractérisation des catalyseurs et

Cinétique de dégradation de la

Tétracycline

Chapitre IV

Caractérisation des catalyseurs et Cinétique de dégradation de la Tétracycline

IV.1 Caractérisation

IV.1.1 Analyse par spectroscopie IRTF

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) nous a permis d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface, les trois catalyseurs préparés ont été soumis à une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres obtenus sont présentés sur les figures IV.1 à IV.4. En supprimant le décalage initial, probablement dû au réglage de l'appareil, les quatre spectres sont quasi-identiques.

Les spectres infrarouges montrent une distribution de pics similaire pour les trois matériaux.

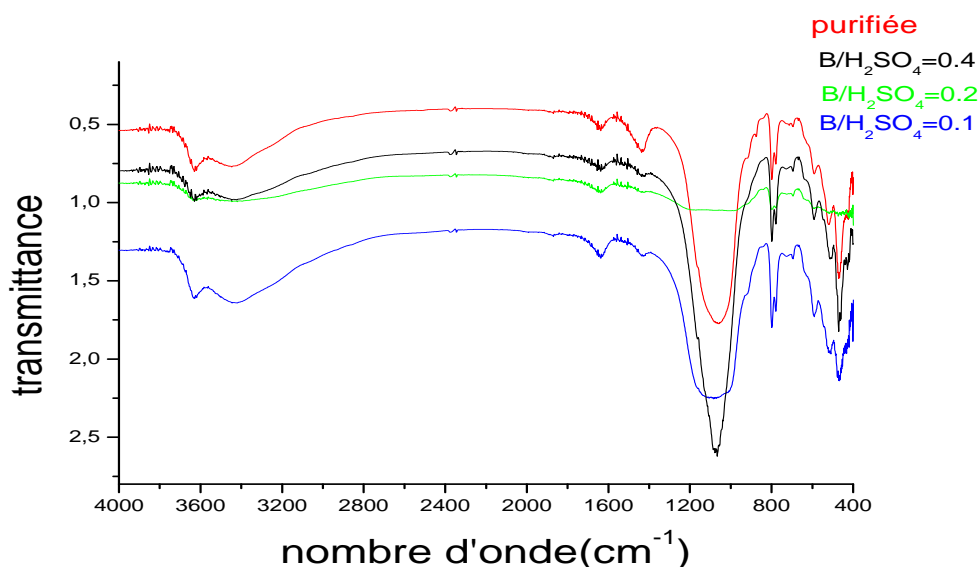


Figure IV.1: Spectres infrarouge de la bentonite purifiée et des bentonites purifiées et modifiées chimiquement.

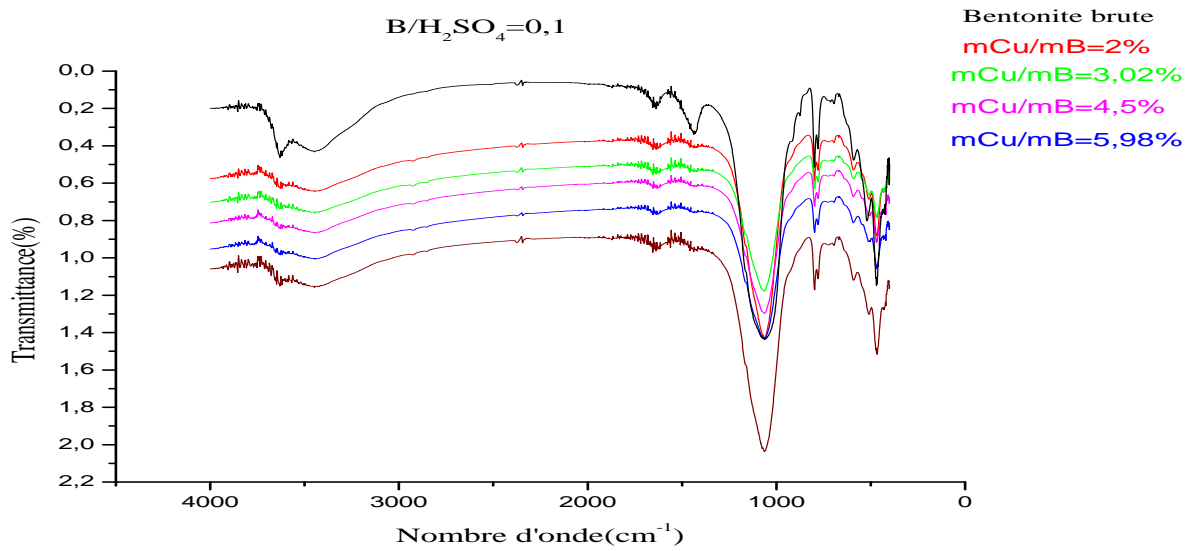


Figure IV.2: Spectre infrarouge des différents matériaux Bentonite modifiée avec un rapport massique $B/H_2SO_4= 0,1$

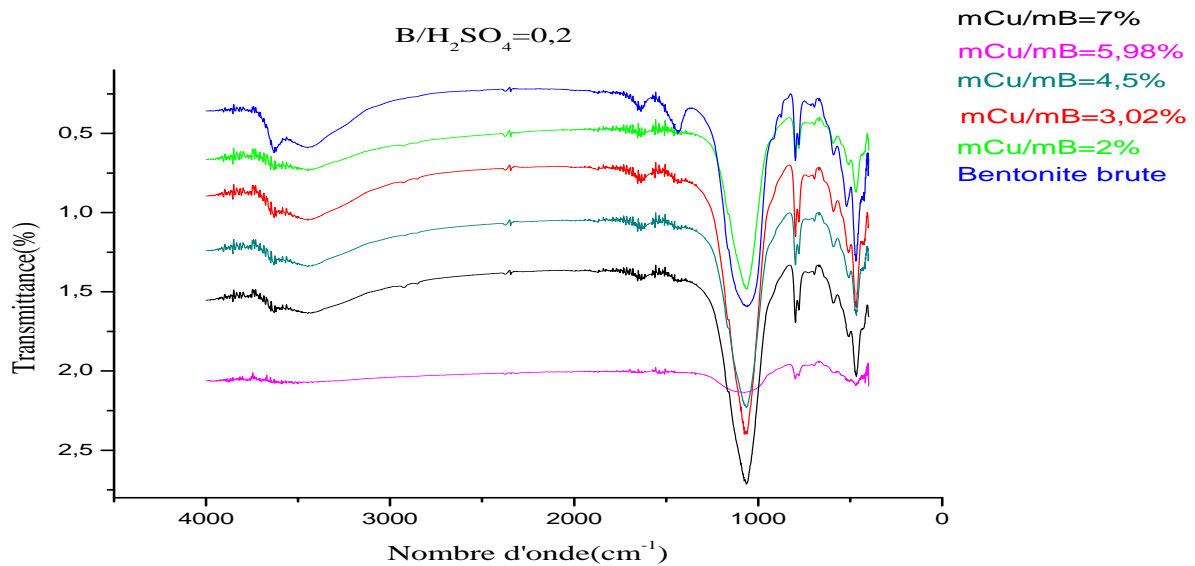


Figure IV.3: Spectre infrarouge des différents matériaux Bentonite modifiée avec un rapport massique $B/H_2SO_4= 0,2$

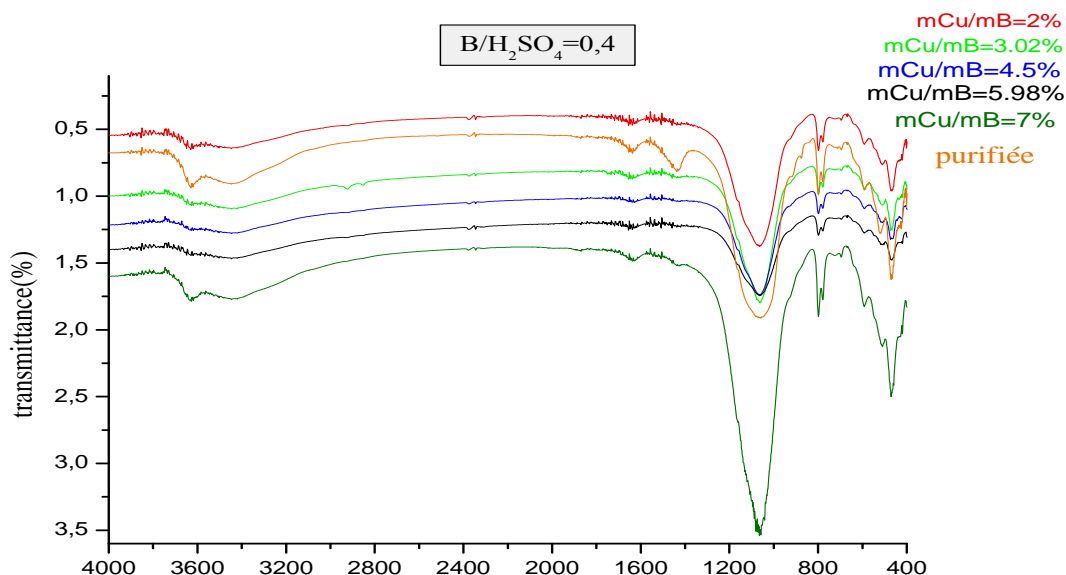


Figure IV.4: Spectre infrarouge des différents matériaux Bentonite modifiée avec un rapport massique $B/H_2SO_4=0.4$

L'identification des différents signaux de vibration a été effectuée à partir des tables de données relatives à l'infrarouge et les résultats rencontrés dans la littérature concernant la caractérisation des montmorillonites.

L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption suivantes :

- ▶ Deux bandes d'absorption situées entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ et entre $3200-3800\text{ cm}^{-1}$. la bande centrée vers 1651 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau (H_2O) adsorbées entre les feuillets. Quant à la bande située dans l'intervalle $3200-3800\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense à 3600 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, elle correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.
- ▶ La bande intense située entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1060 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- ▶ Les bandes situées à 565 , 468 et 423 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Si et Si-O-Cu.
- ▶ Les bandes situées à 798 et 831 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation d'Al-Al-OH et Al-Cu-OH respectivement.

IV.1.2 Caractérisation par DRX des catalyseurs préparés

La diffraction des Rayons X permet la caractérisation des différentes phases minéralogiques constituant la structure du catalyseur. Les résultats d’analyses par DRX sont présentés sur les figures IV.5 à IV.8.

- **Spectre DRX de la bentonite brute**

Le résultat de l’analyse par DRX des phases de la bentonite brute est présenté dans la Figure IV.5.

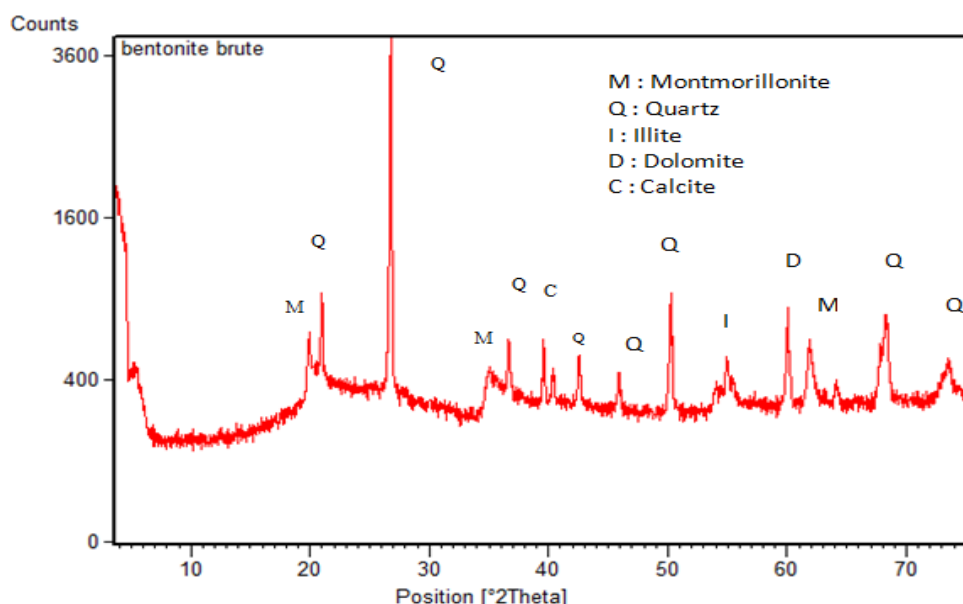


Figure IV.5: Spectre DRX de la bentonite brute

L’examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle (selon les normes ASTM - Annexe B) la présence des minéraux suivants : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C). Le minéral argileux prépondérant est la montmorillonite, caractérisée par un pic intense à la position $2\Theta=19,91^\circ$ ($d = 4,47 \text{ \AA}$) et une série de pics d’intensités variables présentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses

Montmorillonite			Illite	Quartz				Calcite	Dolomite	
2Θ (°)	19,91	35,02	61,85	54	20,99	36,59	50,26	68,22	39,58	60,05
d (Å)	4,47	2,56	1,49	1,69	4,23	2,45	1,81	1,37	2,27	1,53

- **Caractérisation par DRX de la bentonite purifiée**

Le diffractogramme de la bentonite purifiée est présenté sur la figure IV.6.

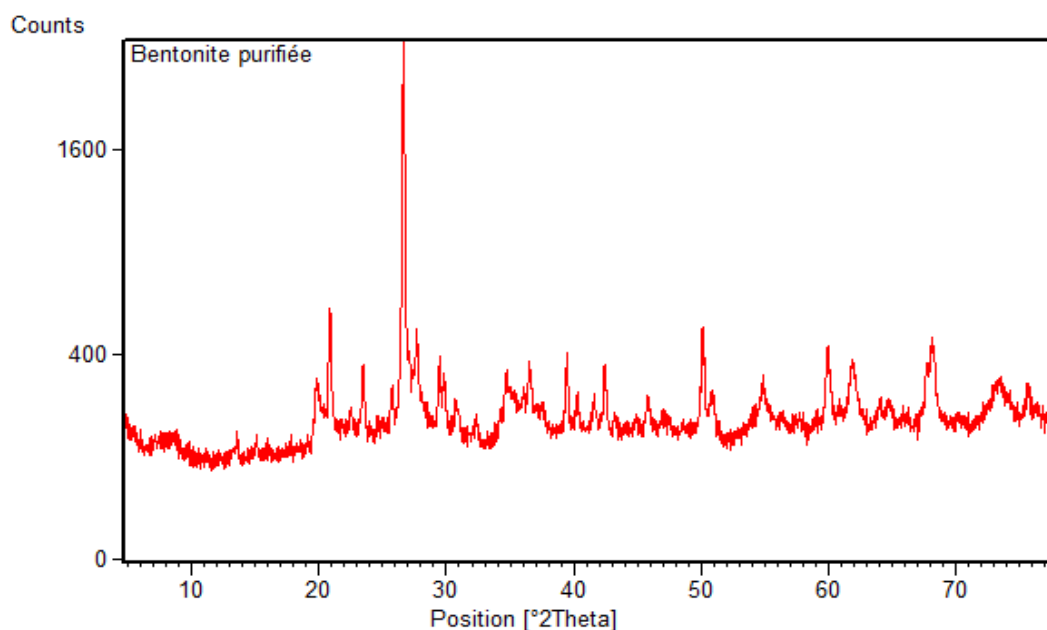


Figure IV.6 : Spectre DRX de la bentonite purifiée

Les caractéristiques de l'échantillon étudié (distance inter-réticulaire et angle de diffraction) de la phase montmorillonitique sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Distances inter-réticulaires et angles de diffraction de la phase montmorillonitique de la bentonite purifiée

2θ (°)	19,75	23,44	27,67	34,7	41,59	61,86
d (Å)	4,49	3,79	3,22	2,58	2,17	1,49

Le diffractogramme de la DRX de la bentonite purifiée présente les mêmes pics que la bentonite brute (figure IV.7) avec apparition de quelques pics supplémentaires. On constate que le minéral principal de l'argile demeure toujours la monmorillonite. Le minéral non argileux (impureté), constituant l'échantillon purifié est principalement le quartz. On observe également la présence de la calcite et de la dolomite.

La diminution de l'intensité des raies correspondant au quartz à titre d'exemple ($2\theta = 26,63$; $d = 3,34$ Å) est remarquable. Cela montre la diminution des proportions en quartz engendrée par la purification appliquée.

On remarque également que la purification permet d'augmenter la distance inter-réticulaire.

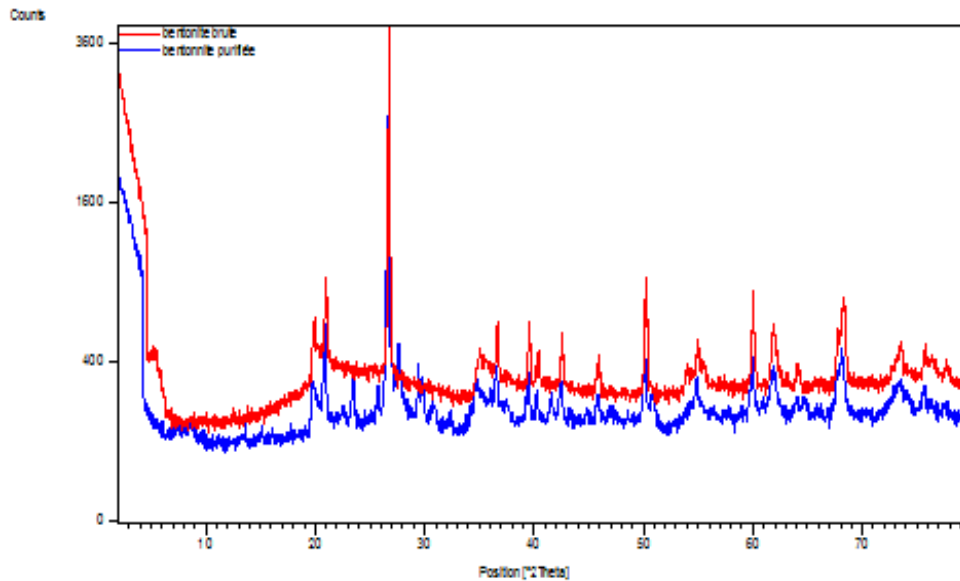


Figure IV.7: Spectre DRX de la bentonite brute et purifiée

- **Analyse par DRX des catalyseurs préparés**

Les résultats des analyses DRX des catalyseurs préparés sont présentés dans la figure IV.8.

Quel que soit le rapport Bentonite- H_2SO_4 (%) utilisé pour modifier chimiquement la bentonite, les mêmes pics apparaissent dans les différents spectres DRX mais certains pics sont décalés vers les faibles valeurs de l'angle de Bragg ce qui laisse supposer un léger élargissement de la distance interfoliaires des matériaux modifiés.

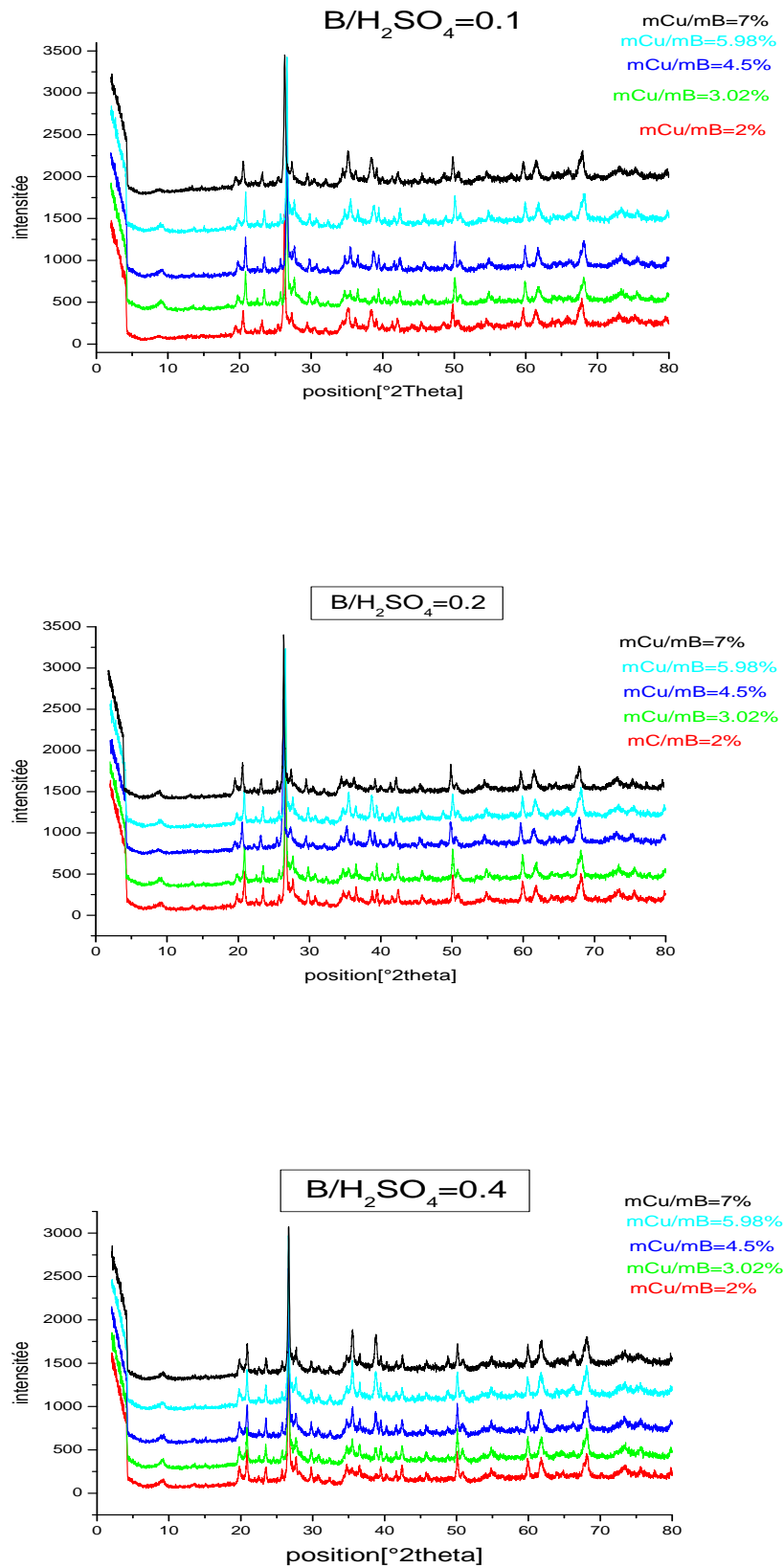


Figure IV.8: Diffractogrammes DRX des différents catalyseurs préparés

IV.2 Etude cinétique de dégradation de la Tétracycline par le procédé Fenton

IV.2.1 Influence de la modification sur la perte de masse

L'étude de l'influence de la concentration de l'agent de modification sur la perte de masse de la bentonite a été réalisée. Pour ce faire, 20 g de bentonite sont introduits dans 400 mL de solution de H₂SO₄ de concentration connue, puis l'ensemble est agité pendant une durée donnée.

La suspension est filtrée et le solide récupéré est abondamment lavé, séché puis pesé. La perte de masse exprimée en pourcentage est calculée comme suit :

$$\text{Perte de masse (\%)} = [(M_1 - M_2) / M_1] \cdot 100$$

M₁ : masse initiale de la bentonite.

M₂ : masse de la bentonite modifiée.

Tableau IV.3: Perte de masse pour les différentes concentrations en H₂SO₄

B/H ₂ SO ₄ (%)	10	20	40
[H ₂ SO ₄] (M)	5,1	2,6	1,3
Perte de masse (%)	46,8	49,1	21,3

Ce tableau rassemble les résultats de la modification chimique en fonction de la concentration de l'agent de modification. Il est constaté que la perte de masse en matériau est fonction du rapport Bentonite-H₂SO₄ (%). En effet, l'augmentation de la concentration en H₂SO₄ entraîne une augmentation de la perte de masse.

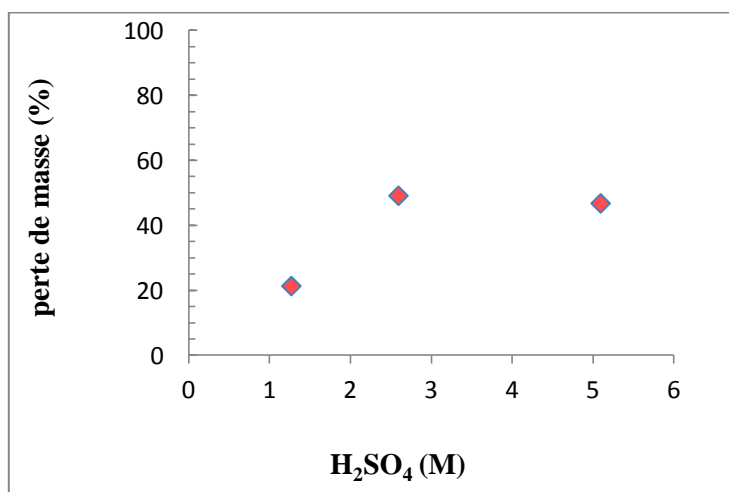


Figure IV.9 : Perte de masse en fonction de la concentration en H₂SO₄

La perte de masse est attribuée d'une part, à l'extraction de composés solubles et d'autre part, à la perte en matériau durant les différents cycles de lavages permettant d'éliminer l'agent de modification.

IV.2.2 Influence des paramètres opératoires

IV.2.2.1 Influence de $[H_2O_2]$

L'effet de la concentration en H_2O_2 sur la dégradation de la Tétracycline (TC) par le procédé de Fenton est illustré sur les figures IV.11 à IV.19. L'augmentation de la quantité de TC dégradée avec l'augmentation de $[H_2O_2]$ est attribuée au fait qu'une concentration de H_2O_2 plus élevée mène à une production plus élevée de radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui sont générés à partir de l'oxydation de H_2O_2 . D'après les figures IV.11 à IV.19, la quantité de TC dégradée est meilleure pour une $[H_2O_2]$ intermédiaire soit $5.05 \cdot 10^{-3}M$ pour un rapport massique Cu-B de 4.5%. L'influence de la $[H_2O_2]$ n'est pas significative pour des rapports Cu-B de 3.02 et 5.98%.

Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé de Fenton peut être divisé en cinq étapes :

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
 - Réaction en phase adsorbée ;
 - Création de paires électron/trou ;
 - Réaction de transfert électronique (neutralisation de charge, formation de radicaux) ;
- Désorption des produits ;
- Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Le schéma de principe est présenté ci-après (figure IV.10)

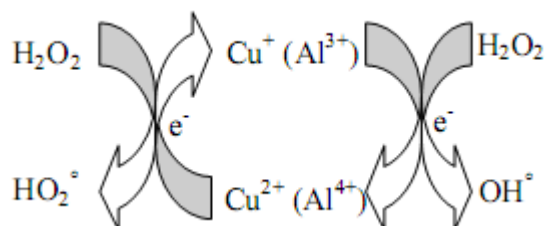
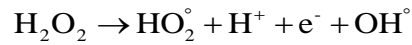


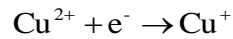
Figure IV.10: Schéma de principe du mécanisme de dégradation par le procédé Fenton

Lors de la mise en contact catalyseur-solution, le peroxyde d'hydrogène peut être décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle par scission homolytique créant ainsi un site de réduction : un électron (e^-).

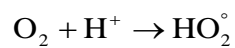
Ce qui peut s'écrire dans ce cas :



Les électrons sont captés par les atomes de cuivre selon la réaction ci-dessous :



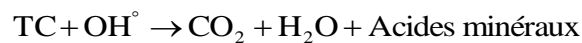
En présence de protons adsorbés, le peroxyde d'hydrogène peut amener à la formation des radicaux OH°



Les feuillets d'une Bentonite sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice. L'aluminium peut également initier la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène.



En résumé la réaction de dégradation totale de la TC peut s'écrire :



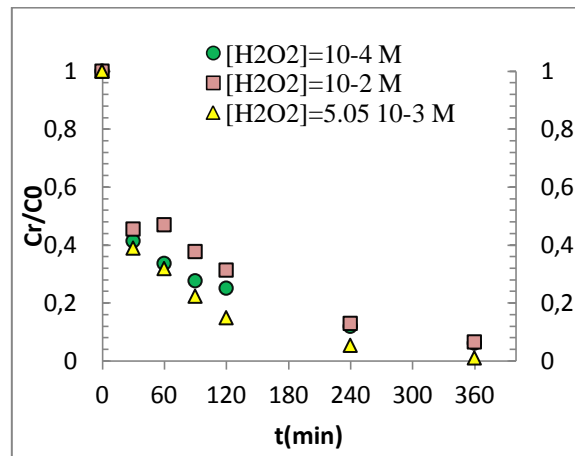


Figure IV.11: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différentes concentrations en H₂O₂ cas de B/H₂SO₄=0,1.
Conditions : w = 400 tr/min, [TC] = 27,5 mg/L, T=25 °C et mCu/mB = 4,5%.

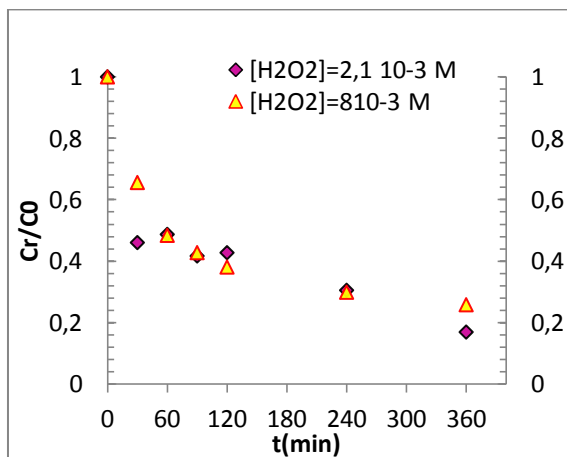


Figure IV.12: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différentes concentrations en H₂O₂ cas de B/H₂SO₄=0,1
Conditions: w = 400 tr/min, [Tc]= 40,9 mg/L, T=25 °C et mCu/mB=3,02%.

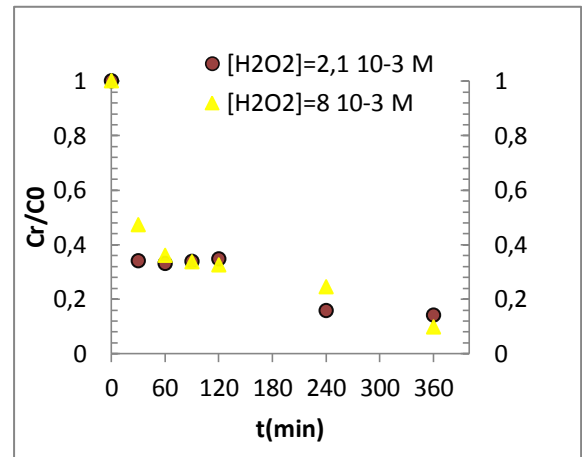


Figure IV.13: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différentes concentrations en H₂O₂ cas de B/H₂SO₄= 0,1
Conditions: w = 400 tr/min, [Tc]=40,9 mg/L, T = 25 °C et mCu/mB = 5,98%.

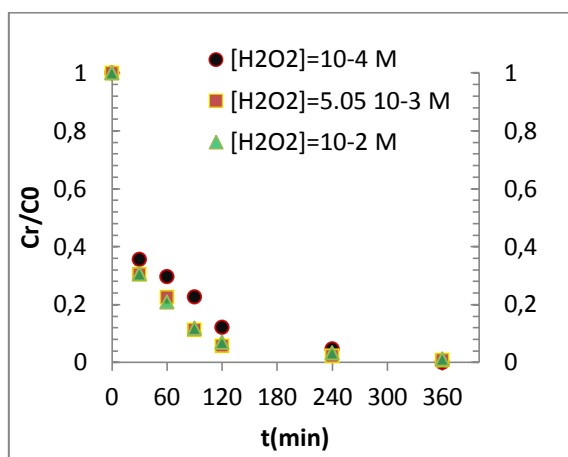


Figure IV.14: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différentes concentrations en H₂O₂ cas de B/H₂SO₄ = 0,2.
Conditions : w = 400 tr/min, [Tc]=27,5 mg/L, T=25 °C et mCu/mB = 4,5 %.

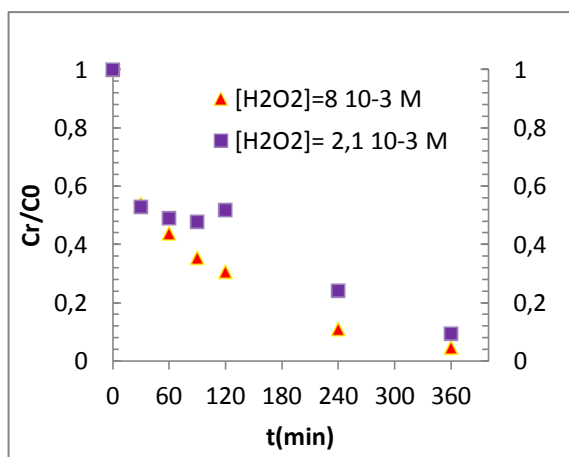


Figure IV.15: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différentes concentrations en H₂O₂ cas de B/H₂SO₄ = 0,2.
Conditions : w = 400 tr/min, [Tc]=40,9 mg/L, T=25 °C et mCu/mB = 3,02 %.

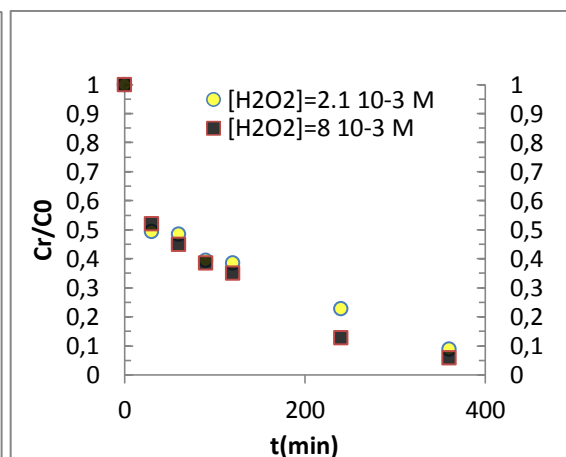


Figure IV.16: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différentes concentrations en H₂O₂ cas de B/H₂SO₄ = 0,2.
Conditions : w = 400 tr/min, [Tc]=40,9 mg/L, T=25 °C et mCu/mB = 5,98 %.

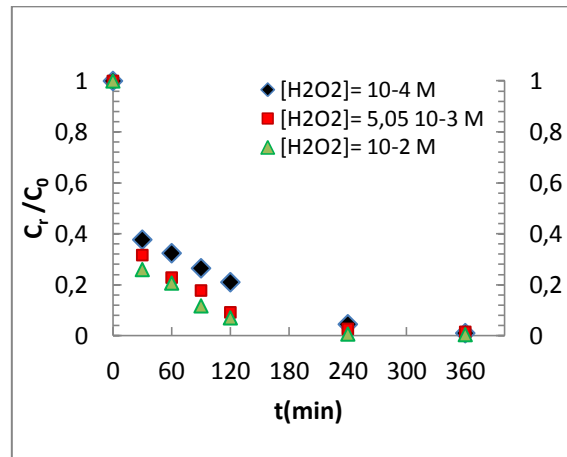


Figure IV.17: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différentes concentrations en H₂O₂ cas de B/H₂SO₄=0,4.
Conditions : w = 400 tr/min, [Tc] = 27,5 mg/L, T = 25 °C et mCu/Mb = 4,5 %.

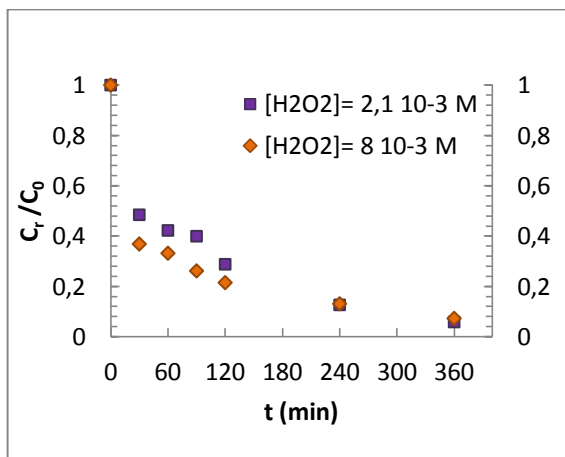


Figure IV.18: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différentes concentrations en H₂O₂ cas de B/H₂SO₄=0,4.
Conditions : w = 400 tr/min, [Tc] = 40,9 mg/L, T = 25 °C et mCu/mB = 3,02 %.

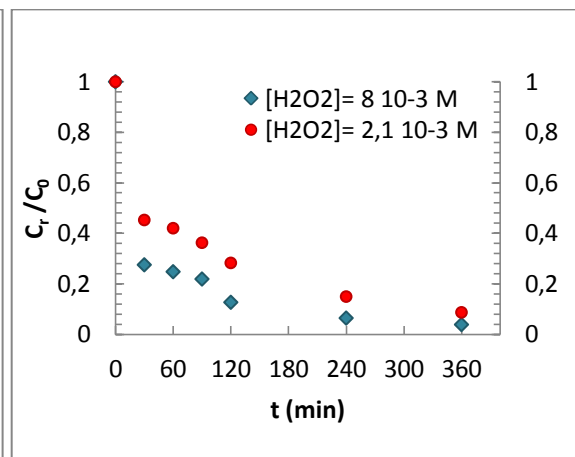


Figure IV.19: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différentes concentrations en H₂O₂ cas de B/H₂SO₄=0,4.
Conditions : w = 400 tr/min, [TC] = 40,9 mg/L, T = 25 °C et mCu/mB = 5,98 %.

IV.2.2.2 Influence du rapport mCu/mB

D'après les résultats représentés sur les figures IV.20 à IV.28, il apparait que le meilleur taux de dégradation est obtenu pour un rapport massique Cu-B de 4.5%. L'influence de ce dernier n'est pas significatif pour des rapports Cu-B de 3.02 et 5.98%.

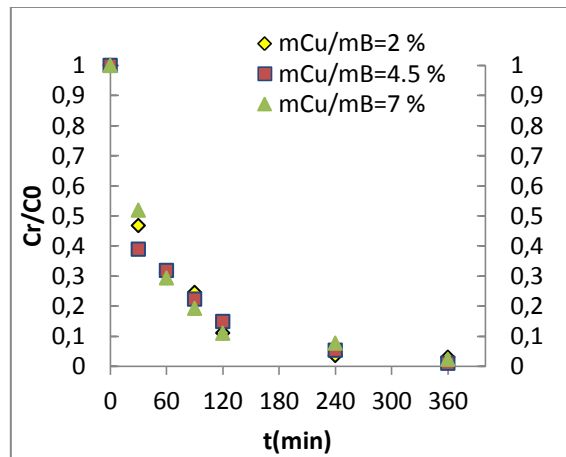


Figure IV.20: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différents rapport de mCu/mB cas de B/H₂SO₄=0,1.
Conditions : w = 400 tr/min, T=25 °C et [TC]=27,5 mg/L. [H₂O₂] =5,05 10⁻³ M

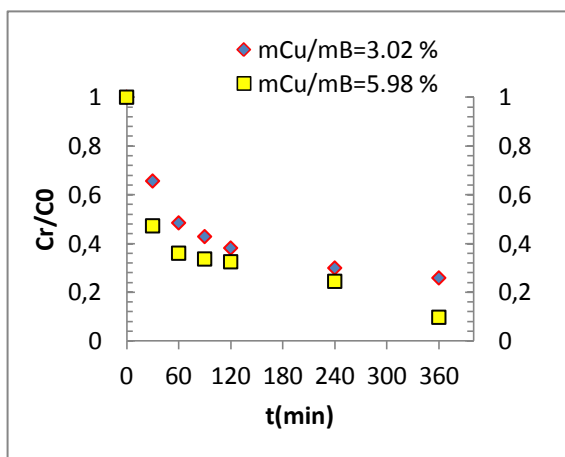


Figure IV.20: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différents rapport de mCu/mB cas de B/H₂SO₄=0,1.
Conditions : w = 400 tr/min, T=25 °C et [TC]=40,9 mg/L. [H₂O₂] =2,1 10⁻³ M.

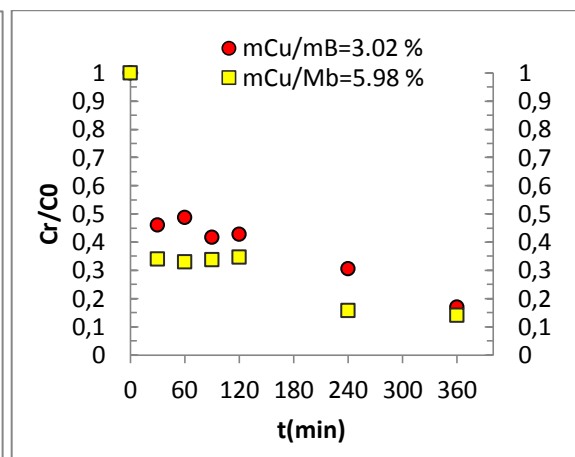


Figure IV.20: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différents rapport de mCu/mB cas de B/H₂SO₄=0,1.
Conditions : w = 400 tr/min, T=25 °C et [TC]=40,9 mg/L. [H₂O₂] =8 10⁻³ M.

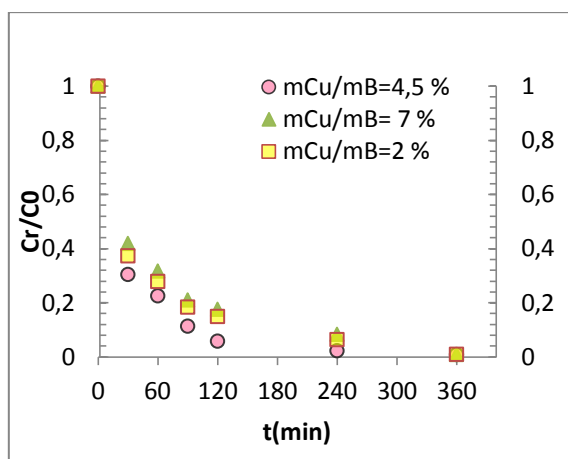


Figure IV.23: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différents rapport de mCu/mB cas de $B/H_2SO_4=0,2$.
Conditions : $w = 400$ tr/min, $T=25$ °C et $[TC]=27,5$ mg/L. $[H_2O_2]=5,05 \cdot 10^{-3}$ M

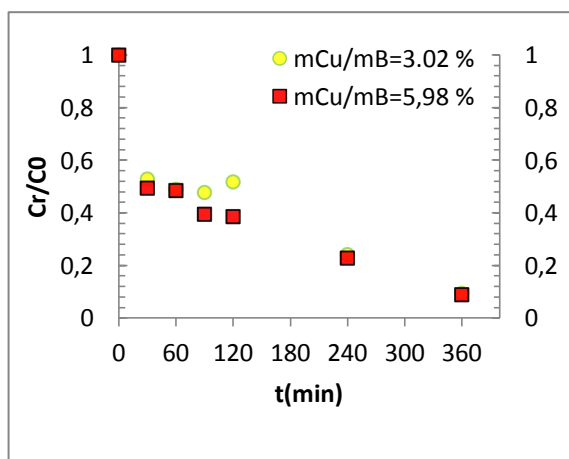


Figure IV.24: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différents rapport de mCu/mB cas de $B/H_2SO_4=0,2$.
Conditions : $w = 400$ tr/min, $T=25$ °C et $[TC]=40,9$ mg/L. $[H_2O_2]=2,11 \cdot 10^{-3}$ M

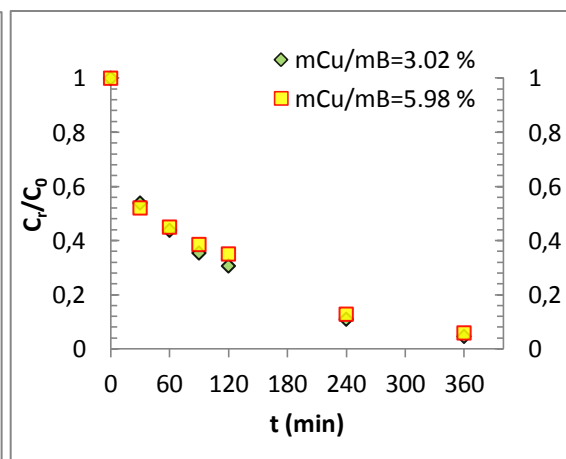


Figure IV.25: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différents rapport de mCu/mB cas de $B/H_2SO_4=0,2$.
Conditions : $w = 400$ tr/min, $T=25$ °C et $[TC] = 40,9$ mg/L. $[H_2O_2]=8 \cdot 10^{-3}$ M

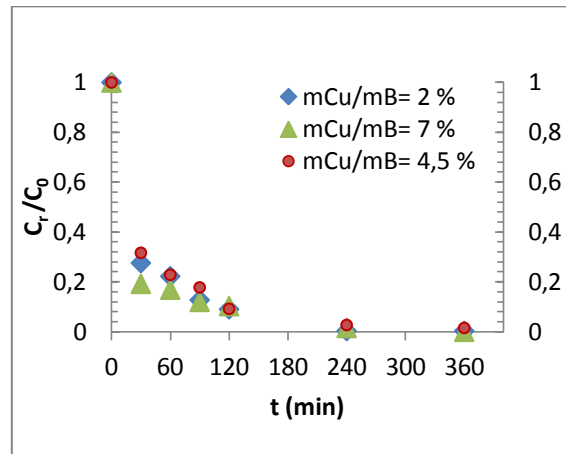


Figure IV.26: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différents rapport de mCu/mB cas de $B/H_2SO_4=0,2$.
Conditions : $w = 400$ tr/min, $T=25$ °C et $[TC]=27,5$ mg/L. $[H_2O_2]=5,05 \cdot 10^{-3}$ M

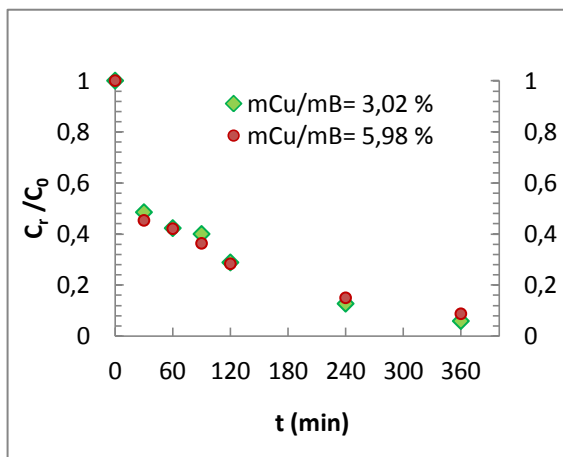


Figure IV.27: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différents rapport de mCu/mB cas de $B/H_2SO_4=0,4$.
Conditions : $w = 400$ tr/min, $T=25$ °C et $[TC]=40,9$ mg/L. $[H_2O_2]=2,110^{-3}$ M

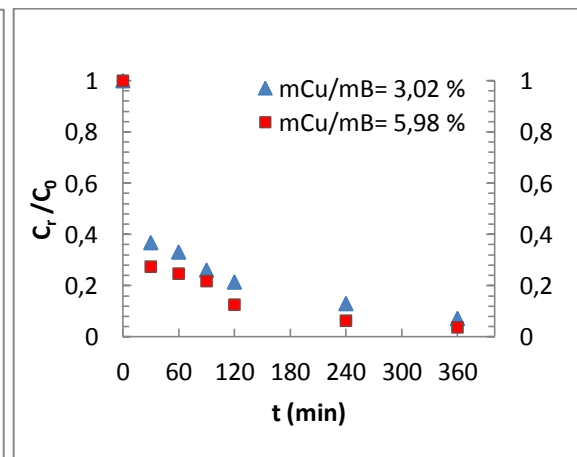


Figure IV.28: Evolution de la concentration résiduelle en TC pour différents rapport de mCu/mB cas de $B/H_2SO_4=0,4$.
Conditions : $w = 400$ tr/min, $T=25$ °C et $[TC] = 40,9$ mg/L. $[H_2O_2]=8 \cdot 10^{-3}$ M

IV.2.2.3 Influence de la concentration initiale en Tétracycline

Les courbes obtenues en portant C_t/C_0 en fonction du temps à différentes concentrations initiales en TC, en fixant la vitesse d'agitation, la concentration de la suspension respectivement à 400 tr/min, 1 g/L et à une température de 25 °C (figures IV.29 à IV.37) montrent que la quantité de TC dégradée (q_t) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

Cette évolution s'explique par l'existence d'un fort gradient de concentration en TC entre la solution et la surface du catalyseur. Les mêmes observations ont été rapportées par Alex chin-kin Yip et al [46].

Pour la décomposition des colorants textiles par des bentonites modifiées avec H_2SO_4 .

Ces résultats révèlent que la dégradation de la TC est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre. La diminution de la vitesse de dégradation de la molécule de TC est attribuée à la diminution de la concentration en TC dans la solution et par conséquent à une diminution du flux de diffusion des molécules de TC vers la surface du catalyseur. On constate également que la durée de contact au bout de laquelle l'équilibre est atteint pour chaque catalyseur est dépendante de la concentration initiale de la solution en TC. En effet, la durée de contact au bout de laquelle l'équilibre est atteint est 30 minutes lorsque les concentrations initiales en TC sont inférieures ou égales à 14,1 mg/L. Pour des concentrations supérieures à 14,1 mg/L, le temps au bout duquel l'équilibre est atteint est de 6 heures.

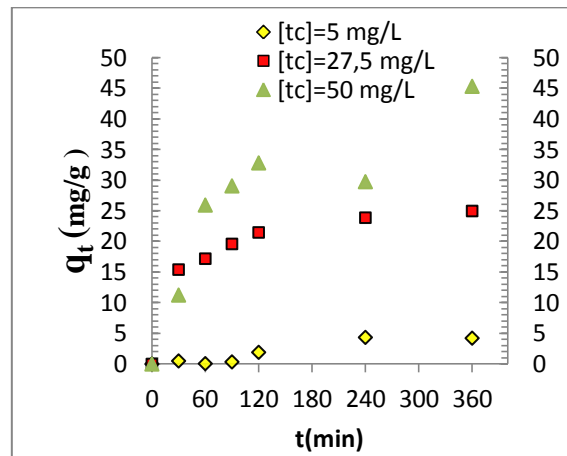


Figure IV.29 : Evolution de la quantité de tétracycline dégradée pour différentes concentrations en TC cas de $B/H_2SO_4 = 0,1$
 Conditions: $w = 400$ tr/min, $[H_2O_2] = 5,05 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $mCu/mB = 4,5$ %.

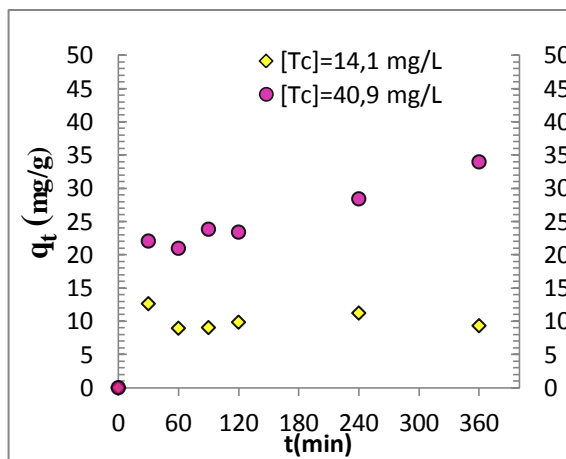


Figure IV.30 : Evolution de la quantité de tétracycline dégradée pour différentes concentrations en TC cas de $B/H_2SO_4 = 0,1$
 Conditions: $w = 400$ tr/min, $[H_2O_2] = 2,110^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $mCu/mB = 5,98$ %.

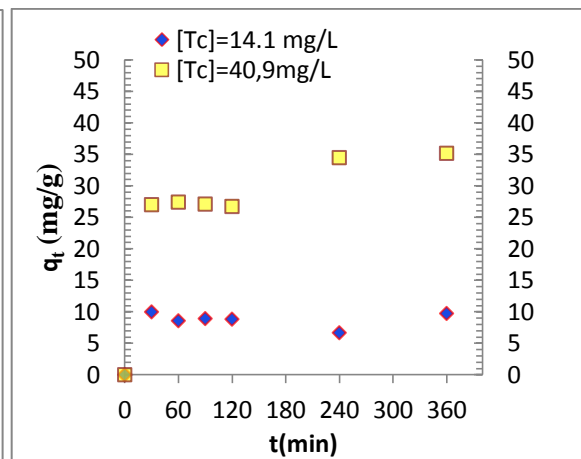


Figure IV.31 : Evolution de la quantité de tétracycline dégradée pour différentes concentrations en TC cas de $B/H_2SO_4 = 0,1$
 Conditions: $w = 400$ tr/min, $[H_2O_2] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $mCu/mB = 3,02$ %.

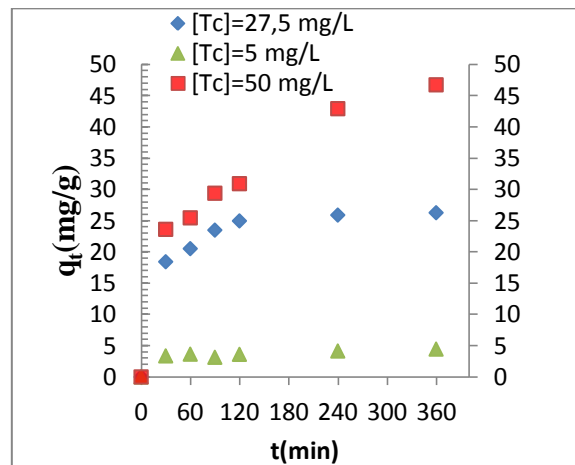


Figure IV.32 : Evolution de la quantité de tétracycline dégradée pour différentes concentrations en TC cas de $B/H_2SO_4 = 0,2$.
Conditions: $w = 400$ tr/min, $[H_2O_2] = 5,05 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $mCu/mB = 4,5$ %.

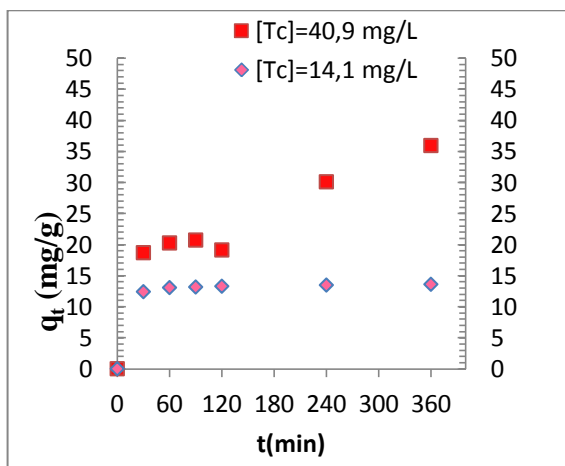


Figure IV.33 : Evolution de la quantité de tétracycline dégradée pour différentes concentrations en TC cas de $B/H_2SO_4 = 0,2$.
Conditions: $w = 400$ tr/min, $[H_2O_2] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $mCu/mB = 3,02$ %.

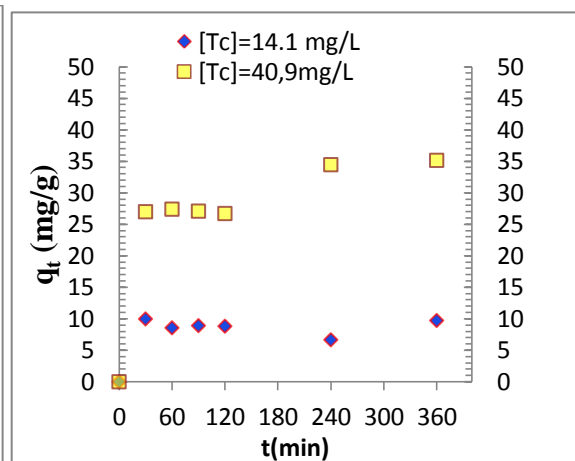


Figure IV.34 : Evolution de la quantité de tétracycline dégradée pour différentes concentrations en TC cas de $B/H_2SO_4 = 0,2$.
Conditions: $w = 400$ tr/min, $[H_2O_2] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $mCu/mB = 5,98$ %.

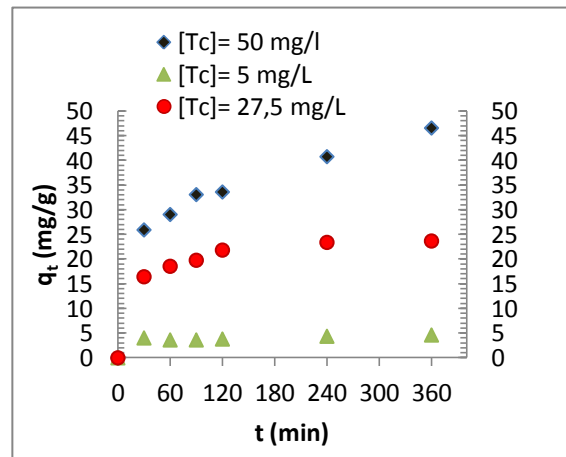


Figure IV.35 : Evolution de la quantité de tétracycline dégradée pour différentes concentrations en TC cas de $B/H_2SO_4 = 0,4$.
Conditions: $w = 400$ tr/min, $[H_2O_2] = 5,05 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $mCu/mB = 4,5$ %.

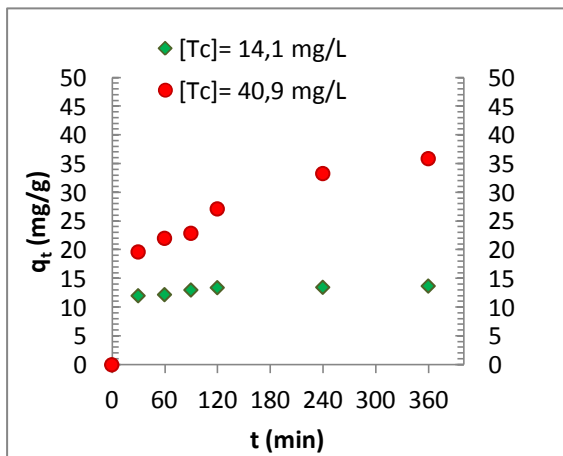


Figure IV.36 : Evolution de la quantité de tétracycline dégradée pour différentes concentrations en TC cas de $B/H_2SO_4 = 0,4$.
Conditions: $w = 400$ tr/min, $[H_2O_2] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $mCu/mB = 3,02$ %.

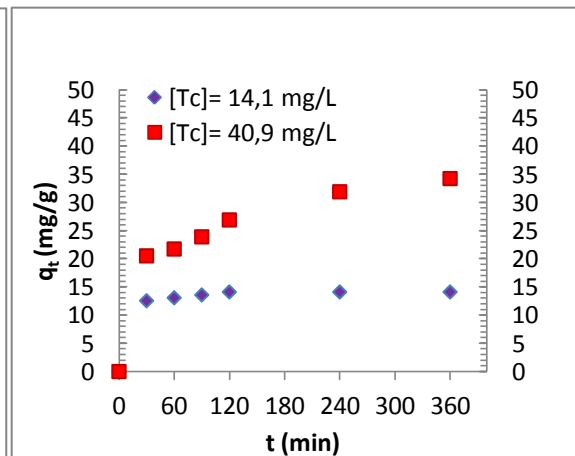


Figure IV.37 : Evolution de la quantité de tétracycline dégradée pour différentes concentrations en TC cas de $B/H_2SO_4 = 0,4$.
Conditions: $w = 400$ tr/min, $[H_2O_2] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $mCu/mB = 5,98$ %.

Chapitre V

Modélisation et optimisation

Par les plans d'expériences

*Chapitre V**Modélisation et optimisation par les plans d'expériences*

L'étude portant sur la dégradation de la tétracycline a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. L'objectif de cette étude est de simuler par un modèle mathématique le taux de dégradation de la TC en fonction des paramètres opératoires et d'optimiser ces derniers. Les paramètres étudiés sont :

- Le rapport entre la masse de cuivre et la masse de la bentonite (mCu/mB) ;
- La concentration en peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ;
- La concentration en tétracycline (TC) ;

Un plan factoriel à deux niveaux a d'abord été construit pour évaluer les effets des différents paramètres ainsi que les interactions éventuelles pouvant exister entre les paramètres opératoires. Ce plan est complété par un plan en étoile afin d'optimiser les paramètres étudiés.

V.1 Modélisation du processus de Fenton pour un rapport massique Bentonite/H₂SO₄ = 0,2

V.1.1 Plan d'expérimentation

Les niveaux des facteurs et leurs correspondances en variables centrées réduites ainsi que l'ensemble des expériences réalisés sont rassemblées dans les tableaux V.1 et V.2. Les paramètres suivants : durée de l'expérience (6 h), volume de la solution (250 mL) et la température (25 °C) sont maintenus constants pour toutes les expériences.

Tableau V.1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variables réelles	Variable centrée réduite	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		-1,68	-1		0	1
Z ₁ : mCu/mB (%)	x ₁	2	3,02	4,5	5,98	7
Z ₂ : [H ₂ O ₂] (M)	x ₂	10 ⁻⁴	2,1 10 ⁻³	5,05 10 ⁻³	8 10 ⁻³	10 ⁻²
Z ₃ : [Tc] (mg/L)	x ₃	5	14,1	27,5	40,9	50

Chapitre V Modélisation et optimisation par les plans d'expériences

Les variables centrées réduites x_1 , x_2 et x_3 correspondent respectivement aux variables réelles Z_1 , Z_2 et Z_3 , déterminés par l'application des formules de passage II.1.

Tableau V.2 : Matrice des expériences

Expérience n°	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0
14	-1,68	0	0
15	+1,68	0	0
16	0	-1,68	0
17	0	+1,68	0
18	0	0	-1,68
19	0	0	+1,68

- Les niveaux des facteurs sont exprimés en valeurs centrées réduites :

0 : représente le centre du domaine ;

-1 et 1 : sont respectivement, les niveaux bas et haut du plan factoriel ;

-1,68 et +1,68 : sont respectivement, les niveaux bas et haut pour les points axiaux.

- L'ordre des essais indiqué dans le tableau V.2 correspond à l'ordre de construction de la matrice des expériences et non à l'ordre dans lequel les essais ont été effectués.

- La réponse (y) à modéliser est le rendement de la dégradation de la tétracycline par le procédé Fenton. Il est calculé comme suit :

$$y(\%) = \frac{[TC]_0 - [TC]_t}{[TC]_0} * 100$$

Avec :

$[TC]_0$: concentration initiale en tétracycline ;

$[TC]_t$: concentration de la solution à l'instant t.

V.1.2. Elaboration du modèle de premier degré

Le modèle mathématique postulé s'écrit dans ce cas sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

Avec:

\hat{y} : la réponse estimée par ce modèle;

x_1, x_2, x_3 : variables centrées réduites ;

b_0 : la valeur moyenne de la réponse ;

b_1, b_2, b_3 : les effets linéaires ;

b_{12}, b_{13}, b_{23} : les effets d'interaction double ;

b_{123} : l'effet d'interaction triple.

Les valeurs des variables naturelles Z_j et codées x_j des différents paramètres opératoires ainsi que le rendement obtenu pour chaque essai après 6 h d'expérience sont regroupées dans le tableau V.3, appelé matrice des expériences.

Tableau V.3 : Matrice des expériences pour $k = 3$ et $N = 8$

N°essai	Z_1 (%)	Z_2 (10^{+3} M)	Z_3 (mg/L)	x_0	x_1	x_2	x_3	y(%)
1	3,02	2,1	14,1	1	-1	-1	-1	100
2	3,02	2,1	40,9	1	-1	-1	1	90,57
3	3,02	8	14,1	1	-1	1	-1	94,07
4	302	8	40,9	1	-1	1	1	95,36
5	5,98	2,1	14,1	1	1	-1	-1	100
6	5,98	2,1	40,9	1	1	-1	1	91,05
7	5,98	8	14,1	1	1	1	-1	89,7
8	5,98	8	40,9	1	1	1	1	94,08

Pour obtenir un plan ayant les propriétés d'orthogonalité et d'isovariance par rotation, le nombre (n_0) d'expériences à réaliser au centre du domaine doit être supérieur ou égal à 1. Dans cette étude, nous avons réalisé 5 expériences au centre du domaine. Les valeurs de la réponse pour chacun de ces essais sont rassemblées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Valeurs des rendements au centre des domaines d'études

n_0	y_0 (%)
1	98,83
2	96,91
3	99,19
4	99,27
5	99,17

Le rendement moyen : $\bar{y}_0 = 98,67 \%$

V.1.2.1 Calcul des coefficients du modèle

Les valeurs des coefficients b_j de l'équation de régression sont obtenus par le produit scalaire de la colonne y par la colonne x_j correspondantes qu'on divise par le nombre d'essais N (tableau V.5).

Tableau V.5 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression

Terme constant	Effets linéaires		
	b_1	b_2	b_3
b_0	b_1	b_2	b_3
94,35	-0,64	-1,05	-1,58
Effets d'interactions			
b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
-0,76	0,44	3	0,32

V.1.2.2 analyse statistique de l'équation de régression

V.1.2.2.1 vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de student. Les valeurs de t_j sont calculées à partir :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}$$

La variance de reproductibilité est estimée par celle calculée au centre de domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

y_i : valeur du rendement de dégradation de l'essai i ;

\bar{y}_0 : moyenne des 5 essais au centre soit 98,67 %.

On obtient une variance de : $S_{rep}^2 = 1,00$ et un écart quadratique de : $S_{b_j} = 0,35$

Les valeurs des t_j sont rassemblées dans le tableau V.6

Tableau V.6 : Valeurs de t_j

Terme constant	Effets linéaires		
t_0	t_1	t_2	t_3
266,75	1,82	2,97	4,49
Effets d'interactions			
t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{123}
2,16	1,26	8,49	0,92

En utilisant la table de student relative a un test bilatéral (Annexe B), on lit la valeur de $t_{\alpha}(f)$ pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le de degré de liberté $f = n_0 - 1 = 4$, soit $t_{0,05}(4) = 2,78$. Comme les valeurs de t_1, t_{12}, t_{13} et t_{123} sont inférieures à la valeur tabulée du test de student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

V.1.2.2.2 Test de validation de l'équation de régression

- **Recherche de biais**

La recherche de biais se fait à l'aide de test de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

Ou la variance de reproductibilité : $S^2_{rep} = 1,00$

Et la variance résiduelle pour (N-1) degré de liberté est donné par :

$$S^2_{rés} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} = 2,62$$

\hat{y} : valeur du rendement de dégradation calculée à partir du modèle pour N = 8, $\ell = 4$ (ℓ est le nombre de coefficients significatifs).

La valeur calculée de F est : 2,61

La valeur tabulée du test de Fisher $F_{0,95}(N - \ell, n_0 - 1) = F_{0,95}(4, 4)$ est égale à 6,39. Comme la valeur calculée est inférieure à celle tabulée, le modèle est alors sans biais.

- **Test de signification de la régression**

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide de test de Fisher.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \ell - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - \ell} = 12,8$$

D'après la table de Fisher, $F_{0,95}(\ell - 1, N - \ell) = F_{0,95}(3, 4)$ est égale à 6,59. Cette dernière étant inférieure à celle calculée, l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est validé à 95%. L'équation du modèle s'écrit alors :

$$\hat{y} = 94,35 - 1,05 x_2 - 1,58 x_3 + 3x_2x_3$$

- **Calcul de coefficient de détermination**

La valeur du coefficient de détermination est trouvée égale à :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = 0,90$$

et celle du coefficient corrigé est :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} = 0,82$$

Ces valeurs nous permettent d'affirmer que le modèle choisi est adéquat.

- **Validation du modèle par le point au centre**

On compare que la valeur du rendement de dégradation calculée à partir du modèle au centre du domaine d'étude ($\hat{y}(0, 0, 0) = 94,35\%$) est très proche de la valeur moyenne déduite des 5 expériences effectuées au centre du domaine d'étude ($\bar{y}_0 = 98,67\%$). L'écart entre ces deux valeurs étant inférieur à 5%, ceci confirme que le modèle linéaire de premier degré, simule bien le procédé de dégradation pour le niveau de signification choisi.

- **Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales**

D'après le tableau V.7 et la figure V.1 nous remarquons que le rendement donné par le modèle et celui mesuré n'atteint pas 2,5 % ce qui confirme que l'équation du modèle simule parfaitement l'expérience.

Tableau V.7 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérience

essais	y (%)	\hat{y} (%)	Résidus (e_i)	Erreurs (%)
1	100	99,98	-0,02	0,02
2	90,57	90,82	0,25	0,28
3	94,07	91,88	-2,19	2,38
4	95,36	94,72	-0,64	0,68
5	100	99,98	-0,02	0,02
6	91,05	90,82	-0,23	0,25
7	89,7	91,88	2,18	2,37
8	94,08	94,72	0,64	0,68

$$e_i = (\hat{y} - y_i) \quad \text{et} \quad \text{erreurs}(\%) = \left(\frac{|\hat{y} - y_i|}{|\hat{y}|} \right) * 100$$

- **Analyse des résidus**

Calcul de la moyenne des résidus

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} = 0,00375$$

D'après la valeur moyenne des résidus et le diagramme des résidus figure V.1, nous constatons que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle. L'analyse du modèle établi précédemment nous indique que les paramètres les plus influents sur la réaction de la dégradation de la tétracycline sont :

La concentration en peroxyde d'hydrogène avec un effet de -1,05 et la concentration en tétracycline avec un effet de -1,58. Le signe négatif indique que l'augmentation de ces deux paramètres entraîne une diminution du taux d'élimination de la TC. Par contre, le signe positif du coefficient correspondant à l'interaction et la valeur du coefficient indiquent l'augmentation des deux concentrations permet d'augmenter le rendement de dégradation. Le rapport entre mCu/mB ne semble pas avoir un effet significatif comparé aux autres paramètres.

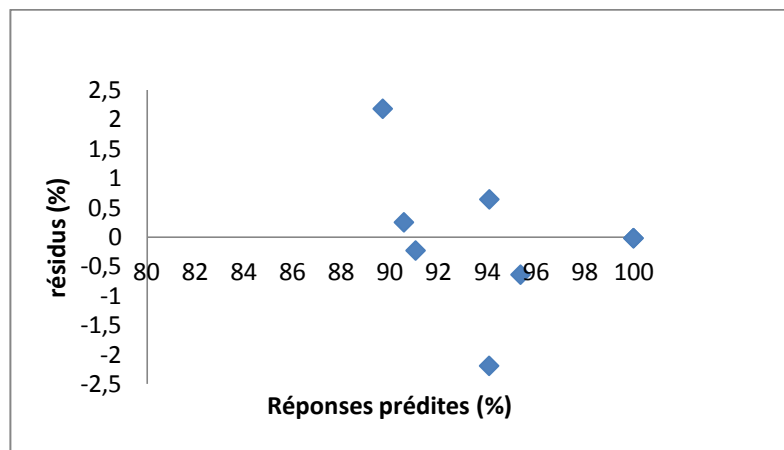


Figure V.1 : diagramme des résidus

V.1.3 Elaboration du modèle de second degré

L'équation du modèle de second degré pour trois paramètres opératoires se présente comme suit:

$$\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

Pour élaborer le modèle de second degré, on conserve les résultats des 8 essais du plan factoriel complet avec interactions ainsi que les 5 essais effectués au centre du domaine d'étude et on réalise les 6 expériences complémentaires du plan en étoile.

La matrice des expériences est donc (tableau V.8) :

Tableau V.8 : Matrice des expériences

N° essais	Z ₁ (%)	Z ₂ (M)	Z ₃ (mg/L)	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	3,02	2,1 10 ⁻³	14,1	1	-1	-1	-1	100
2	3,02	2,1 10 ⁻³	40,9	1	-1	-1	1	90,57
3	3,02	8 10 ⁻³	14,1	1	-1	1	-1	94,07
4	3,02	8 10 ⁻³	40,9	1	-1	1	1	95,36
5	5,98	2,1 10 ⁻³	14,1	1	1	-1	-1	100
6	5,98	2,1 10 ⁻³	40,9	1	1	-1	1	91,05
7	5,98	8 10 ⁻³	14,1	1	1	1	-1	89,7
8	5,98	8 10 ⁻³	40,9	1	1	1	1	94,08
9	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	98,83
10	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	96,91
11	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	99,19
12	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	99,27
13	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	99,17
14	2	5,05 10 ⁻³	27,5	1	-1,68	0	0	99,07
15	7	5,05 10 ⁻³	27,5	1	+1,68	0	0	96,12
16	4,5	10 ⁻⁴	27,5	1	0	-1,68	0	100
17	4,5	10 ⁻²	27,5	1	0	+1,68	0	98,81
18	4,5	5,05 10 ⁻³	5	1	0	0	-1,68	88,81
19	4,5	5,05 10 ⁻³	50	1	0	0	+1,68	95,83

V.1.3.1 calcul des coefficients du modèle

L'estimation des coefficients de l'équation de régression se fait par le calcul du produit matriciel suivant :

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} \cdot [X]^T \cdot Y$$

$[X^T \cdot X]^{-1}$: Matrice de dispersion (Annexe A).

Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le tableau V.9 suivant :

Tableau V.9 : Valeurs des coefficients du modèle

Terme constant	Effets linéaires				
b_0	b_1	b_2	b_3		
98,77	-0,92	-0,76	0,48		
Effets d'interactions et quadratiques					
b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{11}	b_{22}	b_{33}
3,00	0,44	-0,76	-0,37	-0,27	-2,78

V.1.3.2 Analyse statistique de l'équation de régression

➤ Vérification de la signification des coefficients

La valeur de la variance de reproductibilité S_{rep}^2 est la même que celle calculée pour le plan factoriel, $S_{rep}^2 = 1,00$. Pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments C_{ij} de la diagonale de la matrice de dispersion $[X^T.X]^{-1}$ par cette variance : $S_{bj}^2 = C_{ij} S_{rep}^2$

Les valeurs de t_j du test de Student sont rassemblées dans le tableau V.10 suivant :

Tableau V.10 : Valeurs de t_j

Terme constant	Effets linéaires				
t_0	t_1	t_2	t_3		
221,04	3,39	2,81	1,79		
Effets d'interactions					
t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{11}	t_{22}	t_{33}
8,49	1,26	2,16	1,38	1,00	10,26

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté $f = (n_0 - 1) = 5$, la valeur tabulée du test de Student $t_\alpha(f)$ est égale à 2,78 (annexe B). Comme les valeurs de t_3 , t_{13} , t_{23} , t_{11} et t_{22} sont inférieures à $t_\alpha(f)$, les coefficients b_3 , b_{13} , b_{23} , b_{11} et b_{22} sont donc non significatifs et par conséquent éliminés de l'équation de régression.

➤ Test de validation de l'équation de régression

a- Recherche de biais

La variance résiduelle calculée pour $N = 19$ et $\ell = 5$ est :

$S_{\text{res}}^2 = 5,41$ ce qui donne : $F = 5,40$.

La valeur tabulée du test de Fisher Snedecor pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et les nombres de degrés de liberté $(N - \ell) = 14$ et $(n_0 - 1) = 4$ varie entre 5,86 et 5,91 (Annexe B). Cet intervalle étant supérieur à la valeur calculée, le modèle est alors considéré sans biais.

b- Test de signification de la régression

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et les nombres de degrés de liberté $(\ell - 1) = 4$ et $(N - \ell) = 14$, les valeurs du test de Fisher calculée et tabulée sont respectivement 9,45 et 3,11. La valeur de F calculée étant supérieure à celle tabulée, l'équation de régression est adéquate et le modèle est validé à 95%. Le modèle retenu est donc :

$$\hat{y} = 98,77 - 0,92x_1 - 0,76x_2 + 3x_1x_2 - 2,78x_3^2$$

c- Validation du modèle par le point au centre

La valeur du rendement de dégradation donnée par le modèle au centre du domaine d'étude est $\hat{y} = 98,77\%$ et celle de la moyenne des 5 essais au centre est $\bar{y}_0 = 98,67\%$. Ce résultat indique que le modèle obtenu est adéquat et simule parfaitement l'expérience.

- **Analyse des résidus**

L'évaluation de la qualité du modèle de second degré peut être faite par une analyse des résidus.

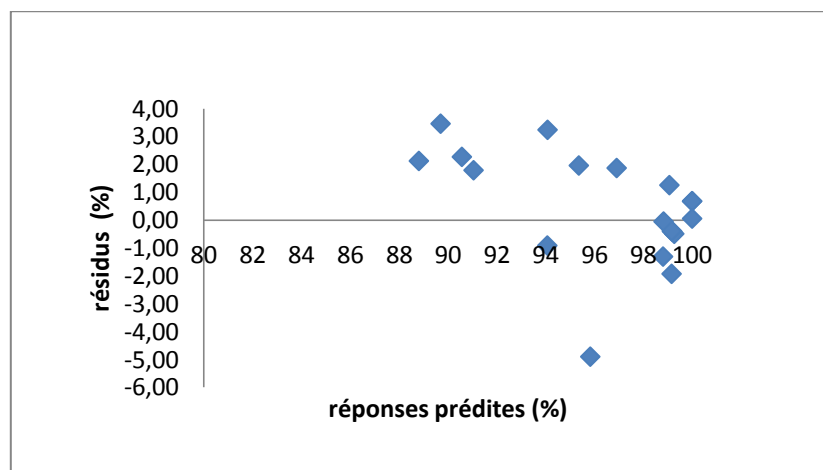


Figure V.2 : Diagramme des résidus

Tableau V.11 : Calcul des résidus

N° essai	y(%)	$\hat{y}(\%)$	Résidu (e_i)
1	100	100,67	0,67
2	90,57	92,83	2,26
3	94,07	93,15	-0,92
4	95,36	97,31	1,95
5	100	100,67	0,67
6	91,05	92,83	1,78
7	89,7	93,15	3,45
8	94,08	97,31	3,23
9	98,83	98,77	-0,06
10	96,91	98,77	1,86
11	99,19	98,77	-0,42
12	99,27	98,77	-0,50
13	99,17	98,77	-0,40
14	99,07	100,32	1,25
15	99,16	97,22	-1,94
16	100	100,05	0,05
17	98,81	97,49	-1,32
18	88,81	90,92	2,11
19	95,83	90,92	-4,91

La moyenne des résidus est égale à 0,76.

Le diagramme de la figure V.2 ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus puisque les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit l'absence d'informations dans les résidus et par conséquent toute l'information est expliquée par le modèle de régression obtenu.

En conclusion, le modèle de second degré obtenu simule parfaitement le procédé de dégradation ; il sera donc exploité pour l'optimisation du rendement de ce procédé.

V.2 Modélisation du processus de Fenton pour un rapport massique Bentonite/H₂SO₄ = 0,1 et Bentonite/H₂SO₄ = 0,4

La même procédure a été adoptée pour les matériaux préparés avec des rapports B/H₂SO₄ = 0,1 et B/H₂SO₄ = 0,4.

Dans le tableau V.12 sont rassemblés tous les résultats des calculs effectués.

Tableau V.12 : Résultats des calculs (modèles du 1^{er} et du 2^{ème} degré) échantillons B/H₂SO₄ = 0,1 et B/H₂SO₄ = 0,4

		B/H ₂ SO ₄ = 0,1				B/H ₂ SO ₄ = 0,4							
1 ^{er} degré		$\bar{y}_0 = 97,35$ $S^2_{rep} = 4,37$ $S_{bj} = 0,73$ $t_\alpha (f) = 2,78$ t_j significatifs sont :				$\bar{y}_0 = 99,1$ $S^2_{rep} = 0,21$ $S_{bj} = 0,16$ $t_\alpha (f) = 2,78$ t_j significatifs sont :							
		t_0	t_3	t_{13}	t_{123}	t_0	t_3	t_{12}	t_{23}	t_{123}			
		101,89	10,76	4,49	4,48	595,48	18,64	5,89	3,67	3,76			
		$S_{res}^2 = 5,45$ $F_{0,95} (N- \ell , n_0 -1) = F_{0,95} (4, 4) = 6,39$ $F_{Calculé} = 1,24$ $F_{Calculé} < F_{0,95} (4, 4)$ $F_{0,95} (\ell-1, N- \ell) = F_{0,95} (3, 4) = 6,59$ $F_{Calculé} = 41,71$ $F_{Calculé} > F_{0,95} (3, 4)$ Donc le modèle de 1 ^{er} degré est valide : $\hat{y} = 75,38 + 7,96x_3 + 3,32x_1x_3 + 3,31x_1x_2x_3$ $R^2 = 0,96$				$S_{res}^2 = 0,35$ $F_{0,95} (N- \ell , n_0 -1) = F_{0,95} (3, 4) = 6,59$ $F_{Calculé} = 1,68$ $F_{Calculé} < F_{0,95} (3, 4)$ $F_{0,95} (\ell-1, N- \ell) = F_{0,95} (4, 3) = 9,12$ $F_{Calculé} = 60,58$ $F_{Calculé} > F_{0,95} (4, 3)$ Donc le modèle de 1 ^{er} degré est valide : $\hat{y} = 96,62 - 3,02x_3 + 0,95x_1x_2 + 0,59x_2x_3 + 0,61x_1x_2 x_3$ $R^2 = 0,98$							
2 ^{ème} degré		$\bar{y}_0 = 97,35$ $S^2_{rep} = 4,37$ $t_\alpha (f) = 2,78$ t_j significatifs sont :				$\bar{y}_0 = 99,1$ $S^2_{rep} = 0,21$ $t_\alpha (f) = 2,78$ t_j significatifs sont :							
		t_0	t_1	t_3	t_{13}	t_{11}^2	t_{22}^2	t_{33}^2	t_0	t_1	t_{12}	t_{23}	t_{33}^2
		104,98	8,39	3,33	4,49	7,23	9,51	9,9	483,56	15,48	3,67	5,89	15,67
		$S_{res}^2 = 123,38$ $F_{0,95} (N- \ell , n_0 -1) = F_{0,95} (12, 4) = 5,91$ $F_{Calculé} = 28,17$ $F_{Calculé} > F_{0,95} (12, 4)$; le modèle est biais $F_{0,95} (\ell-1, N- \ell) = F_{0,95} (6, 12) = 3$ $F_{Calculé} = 1,71$ $F_{Calculé} < F_{0,95} (6, 12)$ Donc le modèle de 2 ^{ème} degré n'est pas valide.				$S_{res}^2 = 2,34$ $F_{0,95} (N- \ell , n_0 -1) = F_{0,95} (14, 4) = 5,91$ $F_{Calculé} = 11,11$ $F_{Calculé} > F_{0,95} (14, 4)$; le modèle est biais $F_{0,95} (\ell-1, N- \ell) = F_{0,95} (4, 14) = 3,11$ $F_{Calculé} = 12,19$ $F_{Calculé} > F_{0,95} (4, 14)$ Donc le modèle de 2 ^{ème} degré n'est pas valide.							

Les valeurs des variables naturelles Z_j et codées x_j des différents paramètres opératoires ainsi que le rendement obtenu pour chaque essai après 6h d'expérience (matrice des expériences) pour les systèmes (Bentonite- $H_2SO_4 = 0,1$ et Bentonite- $H_2SO_4 = 0,4$) sont regroupées dans les tableaux présentés dans l'annexe A.

V.3 Optimisation

La modélisation du procédé de Fenton pour des rapports massiques Bentonite/ H_2SO_4 de 0,1 et 0,4 a montré que la dégradation de la molécule de TC est décrite par un modèle mathématique de premier degré. Il est difficile de déterminer les paramètres optimaux par une simple résolution des équations obtenues. Par manque de temps, nous nous limiterons donc à l'optimisation des paramètres opératoires pour un rapport massique Bentonite/ H_2SO_4 égal à 0,2. La recherche des valeurs optimales des trois paramètres opératoires étudiés peut se faire de deux manières :

- par la résolution de l'équation du modèle ;
- par le tracé des courbes de surfaces de réponses et iso-réponses à l'aide du logiciel STATISTICA.

V.3.1 Résolution de l'équation du modèle

A partir de l'équation ci-dessous :

$$\hat{y} = 98,77 - 0,92x_1 - 0,76x_2 + 3x_1x_2 - 2,78x_3^2$$

Nous pouvons calculer les valeurs optimales des paramètres opératoires conduisant au rendement maximal de dégradation de tétracycline par le processus de Fenton. Il suffit pour cela de résoudre le système d'équation obtenu en dérivant la variable prédictive par rapport à chacun des paramètres X_1 , X_2 et X_3 :

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = -0,92 + 3x_2 = 0$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = -0,76 + 3x_1 = 0$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_3} = -5,56x_3 = 0$$

La résolution du système d'équation conduit à :

$$x_1 = 0,25$$

$$x_2 = 0,31$$

$$x_3 = 0$$

Ce qui correspond respectivement aux variables réelles $m\text{Cu}/m\text{B} = 4,87 \%$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=5,9 \cdot 10^{-3}$ M et $[\text{TC}]=27,5$ mg/L.

Le rendement théorique obtenu en ce point en remplaçant les variables par leurs valeurs dans le modèle postulé est de 98,54 %.

V.3.2 Surfaces de réponses et courbes iso-réponses

Les courbes de surface de réponse et iso-réponse ont été tracées dans le plan X_1 , X_2 et X_3 qui sont respectivement ($m\text{Cu}/m\text{B}$; la concentration en (H_2O_2) et la concentration en (TC)). Elles permettent de confirmer que le rendement maximal (98,54%) est pratiquement identique à celui obtenu par optimisation.

- La figure V.3 correspond à la courbe de surfaces de réponses et iso-réponse dans le plan X_1 , X_2 et en fixant X_3 à 0. Un rendement de dégradation en TC de 99,64 % est obtenu.

Des rendements d'élimination de la TC présente à raison de 27,5 mg/L de plus de 99 % peuvent être obtenus avec des combinaisons entre la concentration en H_2O_2 et le rapport $m\text{Cu}/m\text{B}$ choisies dans le domaine compris entre 5,18 et 5,76 % pour $m\text{Cu}/m\text{B}$ et une concentration en H_2O_2 comprise entre 10^{-4} et $9,18 \cdot 10^{-3}$ M.

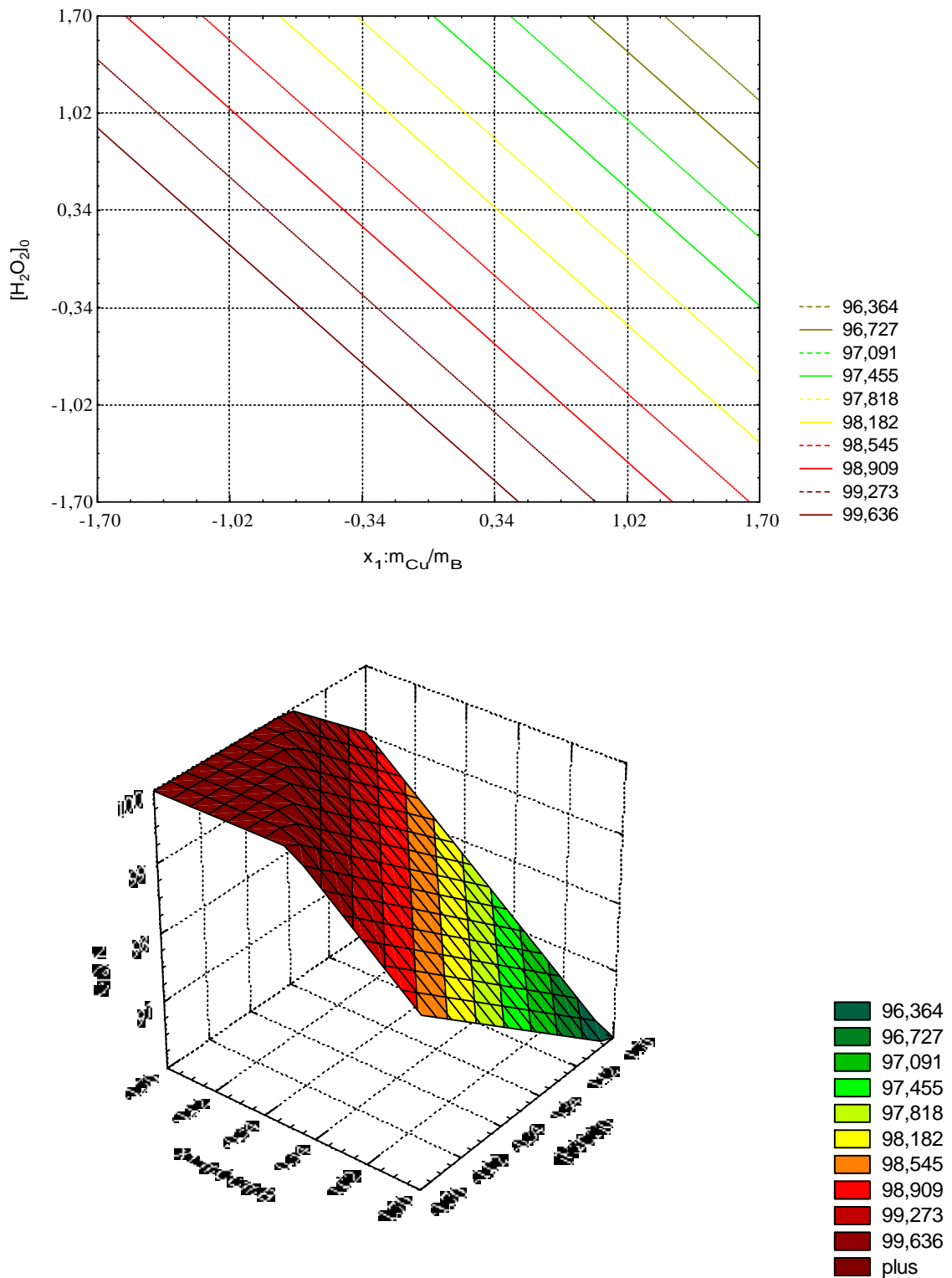


Figure V.3 : Courbes iso-réponses et Surfaces de réponses dans le plan X_1 - X_2 ($m_{Cu}/m_B - [H_2O_2]_0$), pour $X_3 = 0$ ($[TC]_0 = 27,5$ mg/L)

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement du département de Génie des Procédés concerne la dégradation chimique en milieu hétérogène de la Tétracycline en solution aqueuse en utilisant le procédé Fenton. Pour ce faire, nous avons utilisé comme catalyseur du cuivre déposé sur une bentonite modifiée chimiquement avec du H_2SO_4 . Il avait pour objectifs :

- De contribuer à la valorisation de la bentonite telle que la montmorillonite très abondante en Algérie.
- de se familiariser avec le procédé Fenton, procédé très prometteur lorsqu'on est confronté à la dépollution de solutions aqueuses contenant des polluants récalcitrants pouvant être à l'origine de problèmes environnementaux ayant des répercussions sur la santé des humains ou tous êtres vivants. Dans le procédé Fenton c'est les ions ferreux qui sont utilisés comme catalyseur cependant, des pH très bas sont nécessaires (pH de l'ordre de 3). Pour palier à cette contrainte, d'autres catalyseurs peuvent être utilisés tels que le cuivre et le chrome dans un domaine de pH plus raisonnable (entre 3 et 8). Dans ce travail, nous avons recherché une méthodologie permettant de fixer le Cu sur la bentonite de telle sorte à optimiser le rendement de dégradation de la Tétracycline. D'autres paramètres opératoires tels que la concentration en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), de la concentration en tétracycline ainsi que la concentration en agent de modification de la bentonite avant de fixer le cuivre ont également fait l'objet d'une étude.
- de déterminer les valeurs optimales des paramètres opératoires conduisant au meilleur taux d'élimination de la Tétracycline en solution aqueuse.

La caractérisation des différents catalyseurs préparés par différentes techniques d'analyse a permis de montrer que :

- ▶ Les surfaces des catalyseurs utilisés présentent des groupements fonctionnels constitués essentiellement d'une bande située dans l'intervalle $3200-3800\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense à 3600 cm^{-1} caractéristique de la montmorillonite. Il correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. D'autres bandes correspondent aux vibrations de valence des liaisons Si-O, Si-O-Al, Si-O-Si et Si-O-Cu sont également observées.
- ▶ La modification chimique a permis d'augmenter les distances interfoliaires engendrant ainsi une augmentation des volumes poreux totaux ainsi que la surface spécifique totale des catalyseurs préparés.

- ▶ Compte tenu du volume de travail que nous nous sommes fixé comme objectif, de la durée de l'expérience (6 heures) et afin de mener à bien cette étude dans les délais qui nous ont été impartis, l'utilisation des méthodes d'expérimentation conventionnelles qui reposent sur la réalisation des essais de manière séquentielle, c'est-à-dire en faisant varier les paramètres opératoires l'un après l'autre nous paraissait « mission impossible ». Nous avons donc opté pour une étude faisant appel aux plans d'expériences dont les avantages ont déjà été cités. Ces méthodes mettent en évidence même les interactions pouvant exister entre les paramètres opératoires ce qui n'est pas le cas des méthodes conventionnelles.
- ▶ La méthodologie expérimentale nous a permis de concevoir des modèles simples permettant de simuler le rendement de dégradation de la Tétracycline en fonction des paramètres opératoires.
- ▶ La dégradation de la Tétracycline est décrite par un modèle mathématique de premier degré en présence de catalyseur supporté par des bentonites modifiées avec des rapports massiques Bentonite/H₂SO₄ de 0,1 et 0,4.
- ▶ L'exploitation du modèle obtenu en présence de catalyseur supporté par la bentonite modifiée avec un rapport massique Bentonite/H₂SO₄ de 0,2 a permis de mettre en évidence un rendement de dégradation de l'ordre de 99 % dans les conditions opératoire optimales suivantes :
 - mCu/mB = 4,87 % ;
 - [H₂O₂] = 5,9 10⁻³ M ;
 - [TC] = 27,5 mg/L.
- ▶ Les courbes de surfaces de réponse et les iso-réponses ont montré la présence d'un maximum pour une valeur du rapport mCu-mB= 4,87 %. Ce résultat peut être attribué à une augmentation des distances interfoliaires et par conséquent une augmentation des volumes poreux totaux ainsi que la surface spécifique totale des catalyseurs préparés.
- ▶ L'addition de H₂O₂ a été jugée bénéfique pour la dégradation de la Tétracycline jusqu'à une concentration de l'ordre de 5,9 10⁻³ M.

- ▶ La concentration initiale en Tétracycline joue un rôle important dans la réaction chimique hétérogène de Fenton. En effet, il a été montré que le taux de dégradation en Tétracycline augmente lorsque la concentration en Tétracycline augmente. Au-delà de la valeur optimale (27,5 mg/L), et la diminution du rendement de dégradation est d'autant plus grande que la concentration est élevée.

Quelques perspectives:

- Approfondir la caractérisation des catalyseurs afin d'augmenter leur efficacité dans ce type de procédé.
- Elargir le domaine de variation des paramètres étudiés.
- Des rendements de dégradation de près de 100 % sont obtenus. Il serait intéressant de vérifier si la minéralisation de la TC est totale en mesurant la DCO et le COT des solutions traitées. Si la minéralisation n'est pas totale, mettre en évidence les différents sous-produits issus de la dégradation de la TC et évaluer leur toxicité.
- Une étude comparative pour différentes molécules organiques (antibiotiques) avec un intérêt particulier pour les solutions contenant 2 ou plus de molécules.
- Etude de la dégradation de polluants issus des effluents industrielles.
- Etude de l'influence d'autres paramètres tels que la température, le pH de la solution et l'agitation.

Annexe

Annexe A

La Courbe d'étalonnage :

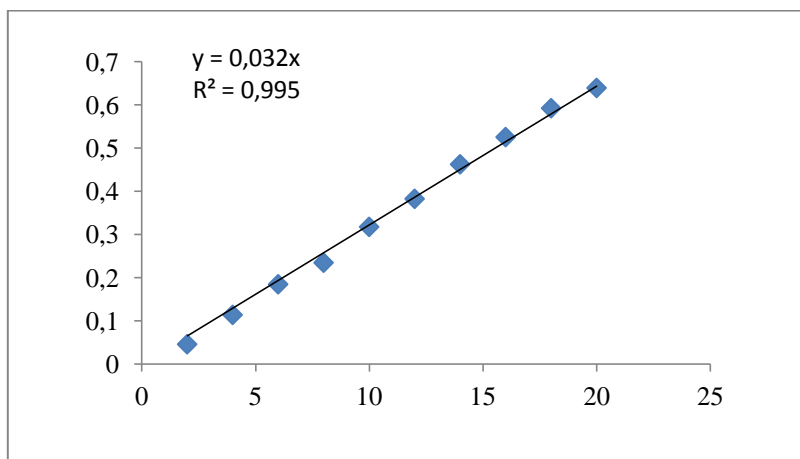


Figure A.1 : Courbe d'étalonnage de Tétracycline

Matrice de dispersion $[x^T \cdot x]^{-1}$ pour l'échantillon Bentonite/H₂SO₄ = 0,2

0,199	0	0	0	0	0	0	-0,068	-0,068	-0,068
0	0,073	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,073	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,073	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,125	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0,125	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0,125	0	0	0
-0,068	0	0	0	0	0	0	0,073	0,010	0,010
-0,068	0	0	0	0	0	0	0,010	0,073	0,010
-0,068	0	0	0	0	0	0	0,010	0,010	0,073

Matrice des expériences pour un rapport massique Bentonite/H₂SO₄ = 0,1

N°essai	Z ₁ (%)	Z ₂ (M)	Z ₃ (mg/l)	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	y(%)
1	3,02	2,1 10 ⁻³	14 ,1	1	-1	-1	-1	66,09
2	3,02	2,1 10 ⁻³	40,9	1	-1	-1	1	83,03
3	3,02	8 10 ⁻³	14,1	1	-1	1	-1	72,51
4	3,02	8 10 ⁻³	40,9	1	-1	1	1	74,14
5	5,98	2,1 10 ⁻³	14,1	1	1	-1	-1	68,97
6	5,98	2,1 10 ⁻³	40,9	1	1	-1	1	85,94
7	5,98	8 10 ⁻³	14,1	1	1	1	-1	62,1
8	5,98	8 10 ⁻³	40,9	1	1	1	1	90,29
9	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	98,71
10	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	95,53
11	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	99
12	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	98,88
13	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	94,65
14	2	5,05 10 ⁻³	27,5	1	-1,68	0	0	97
15	7	5,05 10 ⁻³	27,5	1	+1,68	0	0	97,68
16	4,5	10 ⁻⁴	27,5	1	0	-1,68	0	93,87
17	4,5	10 ⁻²	27,5	1	0	+1,68	0	93,48
18	4,5	5,05 10 ⁻³	5	1	0	0	-1,68	88,81
19	4,5	5,05 10 ⁻³	50	1	0	0	+1,68	97,31

Matrice des expériences pour un rapport massique Bentonite/H₂SO₄ = 0,4

N° essai	Z ₁ (%)	Z ₂ (M)	Z ₃ (mg/l)	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	y(%)
1	3,02	2,1 10 ⁻³	14,1	1	-1	-1	-1	100
2	3,02	2,1 10 ⁻³	40,9	1	-1	-1	1	94,18
3	3,02	8 10 ⁻³	14,1	1	-1	1	-1	98,62
4	3,02	8 10 ⁻³	40,9	1	-1	1	1	92,74
5	5,98	2,1 10 ⁻³	14,1	1	1	-1	-1	100
6	5,98	2,1 10 ⁻³	40,9	1	1	-1	1	91,33
7	5,98	8 10 ⁻³	14,1	1	1	1	-1	100
8	5,98	8 10 ⁻³	40,9	1	1	1	1	96,16
9	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	99,77
10	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	98,76
11	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	98,82
12	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	99,39
13	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	0	98,76
14	2	5,05 10 ⁻³	27,5	1	-1,68	0	0	99,67
15	7	5,05 10 ⁻³	27,5	1	+1,68	0	0	98,46
16	4,5	10 ⁻⁴	27,5	1	0	-1,68	0	98,93
17	4,5	10 ⁻²	27,5	1	0	+1,68	0	99,52
18	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	-1,68	94,87
19	4,5	5,05 10 ⁻³	27,5	1	0	0	+1,68	93,18

Annexe B

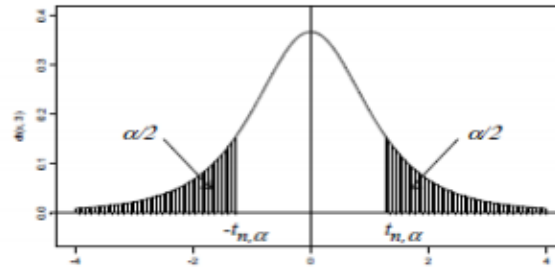
TABLE DE LA LOI DE STUDENT

X étant une variable aléatoire de loi $St(n)$ et α un réel de $[0,1]$,

la table donne la valeur $t_{n,\alpha} = F_{St(n)}^{-1}\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$ telle que $P(|X| > t_{n,\alpha}) = \alpha$.

En R, la commande correspondante est `qt(1-alpha/2, n)`.

$$t_{+\infty,\alpha} = u_{\alpha}$$



$n \backslash \alpha$	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
1	0.158	0.325	0.510	0.727	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.62
2	0.142	0.289	0.445	0.617	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.599
3	0.137	0.277	0.424	0.584	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.924
4	0.134	0.271	0.414	0.569	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610
5	0.132	0.267	0.408	0.559	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.869
6	0.131	0.265	0.404	0.553	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	0.130	0.263	0.402	0.549	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.408
8	0.130	0.262	0.399	0.546	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041
9	0.129	0.261	0.398	0.543	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781
10	0.129	0.260	0.397	0.542	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587
11	0.129	0.260	0.396	0.540	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437
12	0.128	0.259	0.395	0.539	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318
13	0.128	0.259	0.394	0.538	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	0.128	0.258	0.393	0.537	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	0.128	0.258	0.393	0.536	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073
16	0.128	0.258	0.392	0.535	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015
17	0.128	0.257	0.392	0.534	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965
18	0.127	0.257	0.392	0.534	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.922
19	0.127	0.257	0.391	0.533	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883
20	0.127	0.257	0.391	0.533	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850
21	0.127	0.257	0.391	0.532	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819
22	0.127	0.256	0.390	0.532	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792
23	0.127	0.256	0.390	0.532	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.768
24	0.127	0.256	0.390	0.531	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.745
25	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725
26	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707
27	0.127	0.256	0.389	0.531	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.690
28	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.674
29	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659
30	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.646
40	0.126	0.255	0.388	0.529	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551
80	0.126	0.254	0.387	0.527	0.678	0.846	1.043	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.416
120	0.126	0.254	0.386	0.526	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.373
+∞	0.126	0.253	0.385	0.524	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.291

TABLES DE LA LOI DE FISHER-SNEDECOR

X étant une variable aléatoire de loi $F(\nu_1, \nu_2)$, les tables donnent les valeurs

$$f_{\nu_1, \nu_2, \alpha} = F_{F(\nu_1, \nu_2)}^{-1}(1 - \alpha) \text{ telles que } P(X > f_{\nu_1, \nu_2, \alpha}) = \alpha \text{ pour } \alpha = 5\% \text{ et } \alpha = 1\%.$$

En R, la commande correspondante est `qf(1-alpha, nu1, nu2)`.

$$f_{\nu_2, \nu_1, \alpha} = \frac{1}{f_{\nu_1, \nu_2, 1-\alpha}}$$

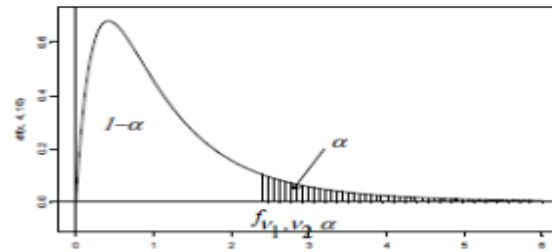


Table 1 : $\alpha = 5\%$

$\nu_1 \backslash \nu_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	16	20	24	40	60	100	$+\infty$
1	161.5	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	241.9	243.9	246.5	248.0	249.1	251.1	252.2	253.0	254.2
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.47	19.48	19.49	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.79	8.74	8.69	8.66	8.64	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	5.96	5.91	5.84	5.80	5.77	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.74	4.68	4.60	4.56	4.53	4.46	4.43	4.41	4.37
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.06	4.00	3.92	3.87	3.84	3.77	3.74	3.71	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.64	3.57	3.49	3.44	3.41	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.35	3.28	3.20	3.15	3.12	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.14	3.07	2.99	2.94	2.90	2.83	2.79	2.76	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	2.98	2.91	2.83	2.77	2.74	2.66	2.62	2.59	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.85	2.79	2.70	2.65	2.61	2.53	2.49	2.46	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.75	2.69	2.60	2.54	2.51	2.43	2.38	2.35	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.67	2.60	2.51	2.46	2.42	2.34	2.30	2.26	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.60	2.53	2.44	2.39	2.35	2.27	2.22	2.19	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.54	2.48	2.38	2.33	2.29	2.20	2.16	2.12	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.49	2.42	2.33	2.28	2.24	2.15	2.11	2.07	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.45	2.38	2.29	2.23	2.19	2.10	2.06	2.02	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.41	2.34	2.25	2.19	2.15	2.06	2.02	1.98	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.38	2.31	2.21	2.16	2.11	2.03	1.98	1.94	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.35	2.28	2.18	2.12	2.08	1.99	1.95	1.91	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.32	2.25	2.16	2.10	2.05	1.96	1.92	1.88	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.30	2.23	2.13	2.07	2.03	1.94	1.89	1.85	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.27	2.20	2.11	2.05	2.01	1.91	1.86	1.82	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.25	2.18	2.09	2.03	1.98	1.89	1.84	1.80	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.24	2.16	2.07	2.01	1.96	1.87	1.82	1.78	1.71
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.16	2.09	1.99	1.93	1.89	1.79	1.74	1.70	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.08	2.00	1.90	1.84	1.79	1.69	1.64	1.59	1.51
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.03	1.95	1.85	1.78	1.74	1.63	1.58	1.52	1.44
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	1.99	1.92	1.82	1.75	1.70	1.59	1.53	1.48	1.39
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	1.95	1.88	1.77	1.70	1.65	1.54	1.48	1.43	1.32
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.93	1.85	1.75	1.68	1.63	1.52	1.45	1.39	1.28
$+\infty$	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.83	1.75	1.64	1.57	1.52	1.39	1.32	1.24	1.00

Différents minéraux argileux constituant la bentonite naturelle

N° Pic	2 θ (°)	d _{hkl} exp.	d _{hkl} ASTM	Plans hkl	Nature des phases
1	19,81	4,47	4,50 4,46	110, 020 110, 020	M I-M
2	20,8611	4,25	4,23	320, 221	Q
3	21,9802	4,04	4,00 4,03	420, 403 101	Q D
4	23,6044	3,76	3,77	200	M
5	25,7878	3,44	3,33 3,33	431, 333 005	Q I-M
6	26,6174	3,34	3,34 3,35	101 066	Q I
7	27,6588	3,22	3,21	114	M
8	29,4505	3,03	3,02 3,03	005 104	M C
9	30,8623	2,89	2,90 2,89	113 104	I D
10	34,9981	2,56	2,58 2,58	006 100	M I
11	36,5449	2,45	2,45	117	Q
12	39,409	2,28	2,27 2,28	040 113	I C
13	40,2178	2,24	2,23	111	Q
14	41,6755	2,16	2,15	007	M
15	42,4056	2,12	2,127 2,14	200 202	Q I
16	45,7485	1,98	1,97	201	Q
17	50,0872	1,81	1,81 1,80	112 018	Q D
18	50,9306	1,79	1,78	116	D
19	53,9904	1,69	1,70 1,69	009 133	M I
20	59,9521	1,54	1,54 1,54	211 122, 027	Q D
21	61,8894	1,49	1,493 1,50 1,48	060 119 426	M C I
22	68,1621	1,37	1,37	203	Q

Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C), exp.: expérimentale



Mémoire de Master

Spécialité : Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

Intitulé du mémoire : Synthèse de catalyseurs Bentonite-Cuivre pour l'élimination de la Tétracycline par le procédé Fenton : Modélisation et optimisation par les plans d'expériences

Résumé

Dans notre travail, nous avons étudié la dégradation chimique en milieu hétérogène de la Tétracycline en solution aqueuse en utilisant le procédé Fenton. Le cuivre utilisé comme catalyseur est déposé sur une bentonite Algérienne modifiée chimiquement. Les objectifs de ce travail sont multiples :

- Contribuer à la valorisation de la bentonite de type montmorillonite très abondante en Algérie en l'utilisant comme support de catalyseurs.
- Se familiariser avec le procédé Fenton, procédé très prometteur lorsqu'on est confronté à la dépollution de solutions aqueuses pouvant être à l'origine de problèmes environnementaux en général.
- D'étudier aussi bien l'influence des paramètres de préparation des catalyseurs et de dégradation par le procédé Fenton de la molécule de tétracycline choisie comme cible dans cette étude. Une optimisation de quelques paramètres a été réalisée par le biais de la méthodologie des plans d'expériences. Ces derniers nous ont également permis de concevoir des modèles simples permettant de simuler le rendement de dégradation de la Tétracycline en fonction des paramètres opératoires.

Mots clés : bentonite, procédé Fenton, Tétracycline, cinétique, plans d'expériences.

Réalisé par :

M^{elle} AKKOUCHE Fadila
M^{elle} ALOUI Katia

Encadré par :

Mme F.AISSANI
M^r F.BOUDRAHEM

Promotion 2013