

6/99

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies

Projet de Fin d'Etudes

Présenté Par

Djerroud Hakima

en vue de l'obtention
du Diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement



ÉTUDE ET MODÉLISATION DE LA DÉGRADATION DU PHÉNOL PAR PROCÉDÉ AVANCÉ UV/H₂O₂.

Proposé par
N. MAMERI
H. LOUNICI

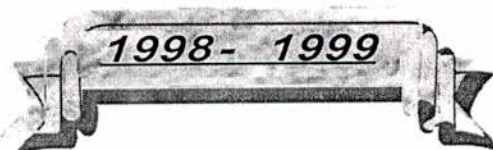
Dirigé par :
H. LOUNICI
M. DROUCHE

Etudié par :
H. DJERROUD

Soutenu le 31 octobre 1999 devant le Jury

Mme N. BELHANECHÉ
Mr H. LOUNICI
Mr M. DROUCHE
Mme S. BOUCHTAOUI
Mr H. GRIB

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur



RESUME

L'objet de ce travail à consisté à étudier l'effet de la combinaison des radiations ultraviolettes à un oxydant fort (l'eau oxygénée) pour la dégradation du phénol dissous dans une solution aqueuse.

Cette étude à concerné différents paramètres (concentration en phénol, concentration en eau oxygénée, le temps d'irradiation, la température), ainsi que d'autres facteurs (pH, et l'alcalinité).

Une modélisation du phénomène à partir de plan expérimental à été au même temps élaboré dans cette étude.

Mots clés : rayonnement UV, oxydant, phénol, photooxydation, modélisation.

ABSTRACT

The object of this work has consisted to study the effect of the combination of UV radiations with a strong oxidant which is hydrogen peroxide to reduce dissolved phenol.

This study has concerned different parameters (phenol concentration, hydrogen peroxide concentration, radiation duration, temperature) and others factors (pH, alkalinity).

A modelisation of the phenomenon by employing experimental plans has been carried out.

Key words : UV radiations, oxidant, phenol, modelisation.

ملخص

يشتمل الهدف من وراء هذا العمل في دراسة تأثير ضم الأشعة فوق البنفسجية إلى مؤكسد قوي لأوكسدة الفينول المنحل في الماء .

وقد خصت هذه الدراسة بعض العوامل (تركيز الفينول ، تركيز المؤكسد ، مدة الإشعاع ، درجة الحرارة) و كذلك عوامل أخرى (pH ، الكاوية المحلول المستعمل) .

و قد تم وصف الظاهرة بواسطة نموذج رياضي أنجز خصيصا .

كلمات مفاتيح : الأشعة فوق البنفسجية ، المؤكسد الفينول ، التمثيل النموذجي ، الأوكسدة الضوئية .

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

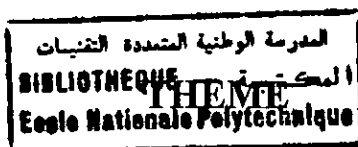
Laboratoire des Biotechnologies

Projet de Fin d'Etudes

Présenté Par

Djerroud Hakima

en vue de l'obtention
du Diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement



ÉTUDE ET MODÉLISATION DE LA DÉGRADATION DU PHÉNOL PAR PROCÉDÉ AVANCÉ UV/H₂O₂.

Proposé par
N. MAMERI
H. LOUNICI

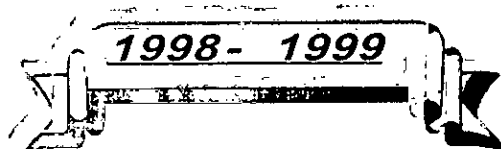
Dirigé par :
H. LOUNICI
M. DROUCHE

Etudié par :
H. DJERROUD

Soutenu le 31 octobre 1999 devant le Jury

Mme **N. BELHANECHÉ**
Mr **H. LOUNICI**
Mr **M. DROUCHE**
Mme **S. BOUCHTAOUI**
Mr **H. GRIB**

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur



Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur N. MAMERI pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire des biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier vivement mes prometteurs H. LOUNICI et M. DROUCHE pour avoir supervisé, conseillé et pour avoir été disponibles tout au long de ce travail.

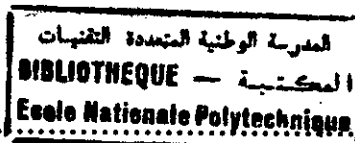
Mes remerciements vont également à :

- *Mme N. BELHANECHÉ qui a accepté de présider le jury de soutenance.*
- *Mme S. BOUCHTAOUI, et Mr H. GRIB qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

Je tiens aussi à remercier tous les étudiants de ma promotion et tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé à élaborer ce modeste travail.

Enfin que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation trouvent ici en ces quelques lignes, l'expression de mes remerciements les plus sincères.

Hakima



INTRODUCTION	1
--------------------	---

Chapitre I LES REJETS PHENOLES

I.1 DÉFINITION :	4
I.2 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU PHÉNOL :	4
I.3- ORIGINES DES REJETS D'EAU CONTENANT DU PHÉNOL :	4
I-4- UTILISATION DES PHÉNOLS :	6
I.5 TOXICITE DU PHENOL :	6
I.5.1 Les mesures de sécurité :	7
I.5.1.1 Équipement de protection individuelle :	7
I.5.1.2 Mesures d'hygiène industrielle :	7
I.5.2 Conséquences sur l'écologie :	7
I.6 NORMES DES REJETS PHENOLES :	8
I.7 PROCÉDES DE TRAITEMENT DES REJETS PHENOLES	8
I.7.1 -Les procédés physico-chimiques :	9
I.7.2- Traitement biologique :	9

Chapitre II LA PHOTOOXYDATION PAR LE SYSTEME COMBINE UV/H₂O₂

II.1 INTRODUCTION	12
II.2 LES RAYONNEMENTS ULTRAVIOLETS	12
II.2.1 Définition :	12
II.2.2 Le spectre de l'U.V. :	12
II.2.3 Domaine d'application des U.V. :	13
II.2.4 Obtention des UV :	13
II.2.5 Avantages du procédé :	13
II.2.6 Les dispositions à prendre lors du traitement par U.V. :	13
II.3 LA PHOTOLYSE	13
II.3.1 la photolyse homogène :	14
II.3.2 la photolyse hétérogène :	14
II.4 LA PHOTO OXYDATION PAR UV/H ₂ O ₂ :	14
II.4.1 le système UV/H ₂ O ₂ :	14
II.4.2 Les différents composés organiques traités par le procédé UV/H ₂ O ₂ :	18
II.4.3 Avantages du procédé UV/H ₂ O ₂ :	18
II.5 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	19

Chapitre III LA MODELISATION

III.1 INTRODUCTION :	27
III.2 LES MODELES :	27
III.2.1 formulation des modèles :	27
III.3 LA PLANIFICATION D'EXPERIENCE :	27
III.3.2 Définition du plan d'expérimentation :	27
III.3.3 Objectif final du plan d'expérimentation :	27
III.4 LES TYPES DE PLAN OU MATRICES D'EXPERIENCES :	28
III.4.1 les matrices d'Hadamard :	29
III.4.2 Matrice factorielle complète 2 ⁿ :	30
III.4.3 Définition des effets principaux et des interactions :	31
III.5 AUTRES TYPES DE PLAN D'EXPERIENCE:	31
III.6 LA POSTULATION DU MODELE :	32
III.6.1 VALIDITE DU MODELE :	32
III.6.2 Le seuil de confiance :	33

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

IV.1 INTRODUCTION.....	36
IV.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL:.....	36
IV.2.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL :.....	36
IV.2.2 MODE OPERATOIRE :.....	37
IV.3 LA MISE EN ÉVIDENCE DES RÉACTIONS DE PHOTOOXYDATION :.....	39

Chapitre V LES ESSAIS DE MODELISATION

V.1 INTRODUCTION :	43
V.2 DESIGNATION DES VARIABLES D'ENTREE ET DE SORTIE :.....	43
V.3 ELABORATION DES PLANS D'EXPERIENCES :.....	44
V. 3.1 La matrice d'Hadamard :	44
V. 3.2 LA MATRICE FACTORIELLE COMPLETE 2 ^k :.....	44

Chapitre VI ETUDE DE LA DEGRADATION DU PHENOL PAR TRAITEMENT COMBINÉ UV/H₂O₂

VI.1 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN EAU OXYGÉNÉE :	63
VI.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR INITIALE EN PHÉNOL :	65
VI.3 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE SYSTÈME COMBINÉ UV/H ₂ O ₂ POUR LA DÉGRADATION DU PHÉNOL :.....	66
VI.4 ETUDE DE L'INFLUENCE DU PH INITIAL SUR LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DU PHÉNOL PAR UV/H ₂ O ₂ :.....	69
VI.5 ETUDE DE L'ÉVOLUTION DU PH AU COURS DE LA DÉGRADATION :.....	70
VI.6 ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ALCALINITÉ SUR LA DÉGRADATION DU PHÉNOL PAR LE SYSTÈME (UV/H ₂ O ₂) :.....	71
CONCLUSION	73
BIBLIOGRAPHIE.	

La pollution des ressources environnementales, notamment des eaux superficielles et souterraines, est l'une des conséquences désagréables du développement industriel intense, qui a caractérisé les dernières décennies.

Pour cela, un besoin impératif de développement de nouveaux procédés de dépollution s'est imposé d'une part, d'autre part essayer de les intégrer dans un concept industriel afin de faciliter leurs applications.

Durant ces dernières années, des travaux, ont montrés que des procédés d'oxydation par voies radicalaires (procédés O_3/UV , O_3/H_2O_2 , ..., H_2O_2/UV) connus sous le nom des A.O.P. (pour Advanced Oxidation Process) ou encore sous le nom de A.O.T. (pour Advanced Oxidation Technologies) permettent la dégradation des composés organiques, en milieu aqueux et en particulier les micro-polluants organiques présents dans les eaux (composés organo-halogénés, aliphatiques, aromatiques et pesticides). connus jusqu'à présent par leurs fortes toxicités, et leurs résistances à la biodégradabilité.

Notre travail s'inscrit justement dans ce cadre, en effet, on aura à étudier la dégradation d'un micropolluant à savoir le phénol par irradiation U.V. combinée à un oxydant (l'eau oxygénée).

Toutefois le nombre de paramètres qui interviennent dans ce type de réaction est grand, et la détermination de l'impact de chacun nécessite un grand nombre d'essais.

C'est la raison pour laquelle la mise en œuvre d'un plan d'expérience à été envisagée des lors qu'il suffit d'un nombre limité de manipulation pour obtenir les effets des paramètres principaux ; des interactions importantes, et éventuellement une optimisation du procédé.

La démarche suivie à cet effet est articulée de la façon suivante :

Dans un premier temps, un rappel de quelques données et informations générales concernant le phénol, les rejets phénolés, leurs toxicités ainsi que sur les traitements utilisés pour sa dégradation seront exposés. On mettra l'accent après sur le système UV/H₂O₂, qui présente une méthode alternative pour la dégradation du phénol.

Dans un second temps, un aperçu sur la modélisation des phénomènes physico-chimiques en général sera exposé, tout en rappelant l'intérêt de cette action de modéliser ainsi que la démarche méthodologique à suivre pour ce type de recherche expérimentale.

Dans la partie expérimentale, on procédera à une application de la modélisation de la dégradation du phénol par le système combiné UV/H₂O₂ selon un plan expérimental qui sera élaboré à cet effet.

Et enfin, une étude cinétique des paramètres exerçant une influence sur l'efficacité du traitement du phénol par le procédé en question.

Chapitre

Les rejets phénolés

Chapitre I

LES REJETS PHENOLES

I.1 Définition :

Les phénols par définition sont l'ensemble des composés aromatiques auxquels est substitué le groupement hydroxyle.

I.2 Propriétés physiques du phénol :

Le phénol présente des caractéristiques physiques regroupées dans le tableau I.1 [1]

Tableau n° I.1 caractéristiques physiques du phénol [1].

Paramètre	Etat ou valeur
Aspect	solide
Couleur	incolore
Odeur	caractéristique
Température de fusion	41°C
Température d'auto-inflammation	605°C
Point d'éclair	79°C
Température d'ébullition	environ 180 - 182°C
Masse moléculaire	94,11
pH	environ 5 pour une solution aqueuse à 50 g/l (20°)
Solubilité dans l'eau	(20°C) 90 g/l

I.3- Origines des rejets d'eau contenant du phénol :

Les phénols susceptibles de se rencontrer dans les eaux sont généralement d'origine industrielle.

Cependant, il faut se souvenir que la qualité de dérivés hydroxylés rejetés journellement par l'organisme humain (transformation de tryptophane en indoxyle et processus de détoxication) est évaluée de 200 à 300 mg [2].

Les industries pouvant être à l'origine de rejets de substances phénolées sont les usines pétrochimiques, les cokeries, l'industrie papetière et les raffineries de pétrole [3].

La composition de certaines eaux résiduaires contenant des substances phénolées sont données à titre d'exemple dans les tableaux I.2 à I.6 [4].

Tableau N° I.2 : Composition des eaux résiduaires de cokeries [4].

Paramètre	Etat ou valeur
- pH	10,1
Phénols	4 g/l
o-cresol	1,6 g/l
p-cresol	1,4 g/l
COT (Carbone Organique Total).	8 g/l

Tableau N° I.3 : Composition des eaux résiduaires d'une usine pétrochimique [4].

Paramètre	Etat ou valeur
Phénols	60 mg/l
o.crésol	15 mg/l
p.crésol	18 mg/l
DCO (Demande chimique en oxygène)	790 mg/l
COT (Carbone organique total)	230 mg/l

Tableau N° I.4 : Composition des eaux résiduaires de raffinerie de pétrole [5].

Paramètre	Etat ou valeur
- pH	8,8
MES	46 mg/l
DCO	625 mg/l
Phénols	22 mg/l
Hydrocarbures	30 mg/l
Détergents	13,7 mg/l

Tableau N° I.5 : Composition des eaux résiduaires de la fabrique de benzol [4].

Paramètre	Etat ou valeur
- pH	8,4
Hydrogène sulfuré	224 mg/l
Phénols volatils	52 mg/l
Acide cyanhydrique	784 mg/l
Azote organique	852 mg/l
Pyridine	379 mg/l

I-4- Utilisation des phénols :

Le phénol est utilisé comme intermédiaire de synthèse de substances telles que :

- des résines phénoliques.
- du bisphénol A ou (diphénolpropane).
- du β -caprolactane (pour le polyamide 6) et de l'acide adipique (pour le polyamide 6-6).
- de produit pharmaceutique (aspirine) et de parfums (salicylates).
- de l'hydroquinone et la pyrocatechine.
- des nitrophénols.
- des chlorophénols.

Pour cela, la capacité de production des phénols en 1987 en Europe était estimée à environ 130 Kilotonnes [1] (tableau N° I.6).

Tableau N° I.6 : Capacité de production des phénols en 1987 en Europe [6].

Principaux producteurs en Europe			
PAYS	SOCIETE	SITE	CAPACITE (kt / an)
France	Rhône-poulenc	Roussillon	100
RFA	<u>Phenol chimie</u>	Gladbeck	400
Italie	Enichem anioc	Porto-torres	75
	Monteolipe	Mantova	250
Finlande	Nest oy	Kulloo	60
Espagne	Ertisa	Huelva	85
Pays bas	DSM ⁽²⁾	Rotterdam	250
Grande Bretagne	ICI	Billingham	84

⁽²⁾ Par le procédé ex-toluène. }

I.5 TOXICITE DU PHENOL :

Le phénol est classé suite à son haut pouvoir toxique sur l'homme et sur son environnement dans la catégorie des polluants redoutables. En effet, ce composé difficilement dégradable présente des dangers immédiats et chroniques sur l'individu.

Une intoxication aiguë suite à un contact direct avec la peau et les yeux provoque des brûlures, et va même jusqu'à la perte de vue. Les effets chroniques sont à leurs tour considérables et sont généralement les suivants :

- troubles du système nerveux central.
- troubles cardio-vasculaires.
- modifications de la formule sanguine.
- Sensibilisation avec manifestations allergiques chez les personnes sensibles.

D'autres propriétés dangereuses ne peuvent être exclues [1].

I.5.1 Les mesures de sécurité :

Les mesures de sécurité doivent être obligatoirement prises lors de la manipulation du phénol. Ces mesures concernent l'équipement utilisé ainsi que l'hygiène industrielle à respecter [1].

I.5.1.1 Équipement de protection individuelle :

La protection respiratoire en cas de formation de poussières de vapeurs ou d'aérosols se fait par le biais de Filtre A (selon DIN 3181) pour gaz et vapeurs de composés organiques à point d'ébullition supérieur à 65°C.

La protection des yeux n'est pas moins nécessaire. Elle se fait par le port de lunettes spéciales.

Les mains sont également protégées par le port des gants.

I.5.1.2 Mesures d'hygiène industrielle :

la manipulation du phénol exige une discipline particulière qui consiste globalement à :

- Ne pas manger et ne pas boire sur le lieu de travail.
- Enlever immédiatement tout vêtement souillé.
- Se laver les mains et le visage après le travail.

Cependant, des secours susceptibles de limiter les conséquences existent [1], et s'appliquent selon le type de contamination ayant lieu :

- En cas d'inhalation : faire respirer de l'air frais.
- En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau tamponnée au polyéthylène glycol 400, et enlever immédiatement tout vêtement souillé.
- En cas de contact avec les yeux : rincer abondamment à l'eau durant 10 minutes au moins, en maintenant les paupières bien écartées. Consulter immédiatement un ophtalmologiste.
- En cas d'ingestion : faire boire beaucoup d'eau, Ne pas essayer de neutraliser, et surtout ne pas essayer de faire vomir la personne (risque de perforation).

I.5.2 Conséquences sur l'écologie :

Comme sur l'homme, le phénol exerce un effet néfaste sur l'environnement. Il présente un danger pour les eaux potables. Il est toxique pour les organismes aquatiques à des doses spécifiques. Le tableau N° 1.7 donne des exemples sur les espèces aquatiques et les concentrations limites auxquelles 50% de la population ne résiste plus [1].

Tableau N°1.7 concentrations limites admissibles en phénol pour certaines espèces aquatiques [1].

ESPECE	CL50
Leuciscus idus	14 (mg/l)
C. auratus	44.5 mg/l / 48 h
Daphnia magna	100 mg/l / 24 h

I.6 NORMES DES REJETS PHENOLES :

Selon le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 publié au journal officiel de la république algérienne réglementant les rejets industriels la valeur limite maximale des phénols est de 0,5 mg/l [7].

La réglementation française prévoit que les phénols ne doivent pas être détectables organoleptiquement après ajout de 2 mg/l de chlore.

La valeur limite autorisée en Allemagne à est de 5 ml/m³ ou 19 mg/m³

Les normes américaines donnent une concentration limite dans l'eau de 1µg/l.

I.7 PROCÉDES DE TRAITEMENT DES REJETS PHENOLES

Les procédés de traitements des eaux résiduaires phénoliques peuvent être divisés en deux grandes classes :

- Les procédés physico-chimiques.
- Les procédés biologiques.

I.7.1 -Les procédés physico-chimiques :

a) Traitement par adsorption sur charbon actif :

Plusieurs publications [04] ont fait le point sur l'utilisation du charbon actif pour le traitement des eaux. Ce dernier présente en effet une capacité indéniable pour la rétention des matières organiques.

b) Traitement par l'ozone :

Renommé par son puissant pouvoir oxydant, l'ozone est utilisé dans le traitement des eaux généralement, et dans le traitement des rejets phénolés puisque son utilisation induit la polymérisation des composés phénoliques [3].

Dans le cas où les eaux susceptibles de contenir des phénols sont utilisées pour produire de l'eau potable, la toxicité des phénols et la formation des goûts et d'odeurs désagréables après traitement par le chlore remettent en cause ce type de traitement, l'ozonisation semble être alors une alternative à ce problème [8].

Le principal inconvénient du traitement par l'ozone s'avère être sa décomposition rapide en oxygène. Il est donc indispensable de le produire juste avant son utilisation chose qui est très coûteuse [4].

c)- Traitement par les radiations U V et le peroxyde d'hydrogène :

Ce traitement spécifique fera l'objet du chapitre II de la partie bibliographique

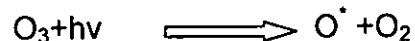
d)- Traitement par l'ozone + U.V :

Il a été observé d'après les travaux effectués par plusieurs auteurs que l'association ozone + U V est performante pour l'élimination des composés phénoliques que l'ozone seule [9].

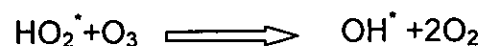
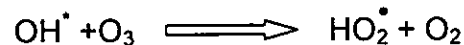
Plusieurs recherches s'accordent à dire que la réaction enchaînée s'enclenche par les photons U.V qui décomposent l'ozone en une molécule d'oxygène et un radical d'oxygène. Ce dernier réagirait ensuite avec une molécule d'eau pour produire deux radicaux hydroxyles [10].

On peut ainsi schématiser la réaction photochimique [11].

❖ *Initiation*



❖ *Propagation*



En phase aqueuse, les radicaux hydroxyles peuvent se combiner pour donner le peroxyde d'hydrogène.



1.7.2- Traitement biologique :

Les micro-organismes sont capables de transformer la matière organique ce qui mène donc à l'épuration des eaux chargées en matières organiques biodégradables.

Le traitement des eaux usées, par voies biologiques demeure toutefois délicat même si le coût économique est avantageux.

Les phénols sont métabolisés par de nombreuses espèces appartenant en genre *Pseudomonas* et *Vibro-Actinomycetes*. La dégradation peut se faire par le passage en Pyrocatechol puis par l'ouverture du cycle aromatique et oxydation en CO_2 et H_2O .

Cette dégradation peut se faire en culture mixte ou en culture pure qui sont alors plus sensibles aux variations du milieu, donc plus fragiles [12].

Chapitre

La photooxydation par le système UV H₂O₂

Chapitre II

LA PHOTOOXYDATION PAR LE SYSTEME UV H₂O₂

II.1 INTRODUCTION

Dans ce présent chapitre on s'intéressera au système d'oxydation avancée UV/H₂O₂. Mais avant de l'entamer nous donnerons un aperçu sur les rayonnements U.V. , sur leurs modes d'obtention , leurs domaines d'application. ainsi que sur les avantages qu'ils apportent par rapport aux autres procédés de traitement classiques.

Et enfin nous terminerons par énumérer les dispositions à prendre lors du traitement par ce type de rayonnement.

II.2 LES RAYONNEMENTS ULTRAVIOLETS

II.2.1 Définition :

Les rayonnements ultraviolets sont des ondes électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre 100 et 400 nm, se trouvant entre les rayons X et la couleur violette du spectre visible[3].

II.2.2 Le spectre de l'U.V. :

Le spectre de l'UV se subdivise en plusieurs bandes .Le tableau N°II.1 ci après donne ces différentes bandes avec leurs caractéristiques.

Tableau N°II.1 spectre du rayonnement UV[13].

NOMINATION	LONGUEUR D'ONDE (nm)	CARACTERISTIQUE
UV-A	400 à 315	Faible pouvoir bactéricide.
UV-B	315 à 280	Moyen pouvoir bactéricide.
UV-C	280 à 200	Fort pouvoir bactéricide avec effet maximum à 253,7nm.
UV très lointaines	< 200	Les rayons de longueurs d'ondes < 185nm, sont absorbés par la plupart des substances y compris l'air.

II.2.3 Domaine d'application des U.V. :

Dans le traitements des eaux, les U.V. sont connus pour leurs actions bactéricides. En effet, la désinfection par les rayons ultraviolets est connue depuis de nombreuses années, appliqués à une longueur d'onde proche de 260nm et à dose suffisantes les U.V. détériorent l'ADN des micro-organismes ce qui inhibe leurs possibilités de reproduction ou entraîne leur mort [14].

Récemment, le domaine d'application des U.V. s'est accru. En effet, les rayons ultraviolet sont de plus en plus utilisés pour la dégradation des micropolluant que fait d'ailleurs l'objet de cette présente étude.

II.2.4 Obtention des UV :

Le rayonnement UV de longueur d'onde de l'ordre de 253,7 nm s'obtient le plus souvent par les lampes à vapeur de mercure à basse pression. Dans ces conditions le mercure émet des raies spectrales de faible longueur d'onde (185nm et 253,7nm). Des verres spéciaux sont utilisées afin d'éviter la production d'ozone créé par l'émission de la raie 185nm à haute pression, un faible pourcentage des ultra violets émis correspond aux radiations qui nous intéressent [13].

II.2.5 Avantages du procédé :

Le choix de la technologie de décontamination s'est porté sur les UV en raison des avantages de ce procédé [15],qui sont en effet multiple :

- Il nous épargne la panoplie des produits chimiques utilisés habituellement dans le traitement des eaux. (les coagulants, les flocculants, les désinfectants).
- C'est un procédé très compact d'ou une emprise au sol et un génie civil peu important.
- C'est un procédé dit propre, du fait qu'il génère peu de sous produits toxiques, (puisqu'il se termine par une minéralisation).
- Sur le plan microbiologique, il est plus efficace que le chlore et moins dangereux (dérivés chlorés)

II.2.6 Les dispositions a prendre lors du traitement par U.V. :

Après avoir citer les avantages de l'utilisation des U.V., on passera en revue ces limites, ceci afin d'y remédier dans la conception du dispositif réactionnel et pour se situer dans les conditions optimales liées aux traitement.

- En effet, le traitement par UV ne peut être envisagé que si l'eau à traiter est perméable (perméabilité quand à la lumière).
- On aura aussi tout intérêt a traiter une eau peu perméable avec un équipement doté d'une lame d'eau de faible épaisseur, la pénétration du rayonnement UV étant diminuée par la mauvaise qualité de l'eau [16].

II.3 LA PHOTOLYSE

Usuellement le traitement des eaux (quelque soit leurs natures (superficielles ou profondes), revient a un enlèvement des contaminants.

Pour se faire, il existe différents procédés de traitement dont l'adsorption, l'électrodialyse, la filtration, l'échange d'ion, l'osmose inverse, la photooxydation. Mais parmi les procédés cités, la photooxydation semble être le procédé le plus convenable dans le traitement des polluants a l'état de traces.

Cependant, il faut d'abord distinguer entre les différents types de réactions photolytiques existants. Malgré leurs principe commun qui réside dans la génération de radicaux à fort pouvoir oxydant, comme première étape d'initiation. Il existe donc deux grandes classes de photolyse nommées par convention :

II.3.1 la photolyse homogène :

Dans cette approche des solutions homogènes comprenant soit l'eau oxygénée soit l'ozone soit les deux a la fois sont soumises à une irradiation dans le domaine de l'UV [17].

II.3.2 la photolyse hétérogène :

Contrairement à la précédente les espèces réagissent au niveau de la surface de contact avec le semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur [17] .

Les semi-conducteurs les plus utilisés sont :

- Dioxyde de Titane (TiO₂).
- Oxyde de Zinc (ZnO).
- Oxyde Ferrique (Fe₂O₃).
- Sulfure de Zinc (ZnS).

II.4 LA PHOTO OXYDATION PAR UV/H₂O₂ :

L'utilisation unique des rayonnements ultraviolet s'est avérée insuffisante pour la destruction de certains polluants organiques. Tandis que leurs combinaison avec le peroxyde d'oxygène donne de meilleurs résultats. Ce dernier agit comme décolorant, désodorant, et désinfectant , des caractéristiques que lui confère son grand pouvoir oxydant [18 ,19].

II.4.1 le système UV/H₂O₂ :

II.4.1.1 Définition :

Ce système fait partie des procédés dits d'oxydation avancée qui visent la dégradation (totale ou partielle) d'un certain nombre de polluants organiques connus pour leurs grandes toxicités et leurs résistances à la biodégradabilité [19].

II.4.1.2 Le mode d'action des UV dans le système UV/H₂O₂ :

La dégradation des polluants organiques par le système UV/H₂O₂ revient à une oxydation qui résulte principalement de l'action d'entités radicalaires extrêmement réactives (radicaux hydroxyles) libérés dans le milieu aqueux lors de la photolyse du peroxyde d'oxygène.

Le tableau N° II.2 donne les potentiels d'oxydation de quelques espèces chimiques à titre comparatif avec celui des radicaux (OH°)[20].

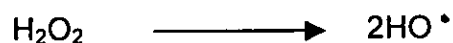
Tableau N° II.2 les potentiels d'oxydation des espèces chimiques à large utilisation.[20]

Espèce	Potentiel d'oxydation (v)
Fluorure	3,03
Radical hydroxyle	2,80
Oxygène atomique	2,42
Ozone	2,07
Peroxyde d'hydrogène	1,78
Radical perhydroxyl	1,7
Permanganate	1,68
Acide hypochloridrique	1,49
Chlorure	1,36
Bromure	1,09
Iodure	0,54

Selon LEGRINI *et al* [20] Les réactions ayant lieu dans le système UV/H₂O₂ sont les suivantes :

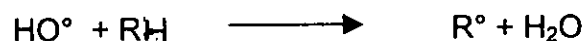
- **La photolyse du peroxyde d'oxygène H₂O₂ :**

Le mécanisme le plus communément connu est la fragmentation de la molécule de H₂O₂ en deux radicaux hydroxydes :

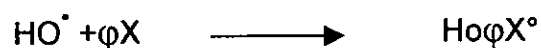


Les réactions des radicaux hydroxydes générés en présence d'un substrat organique peuvent se classées (selon leurs organismes) en plusieurs classes:

- **La déshydrogénation:**



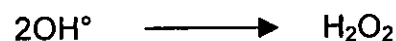
- **L'addition électrophile:**



- **Le transfert d'électron:**



- **La recombinaison radical-radical:**



a) **La déshydrogénation:** La figure(II.1) montre que le radical (OH°) généré par la photolyse du H₂O₂ réagit avec le composé organique HRH pour produire un radical organique (RH°) (voir (b)) qui réagit rapidement avec l'oxygène dissous pour former un radical peroxyde (RHO₂°) (voir (c)) initiant par ce fait une série de réaction d'oxydation [20].

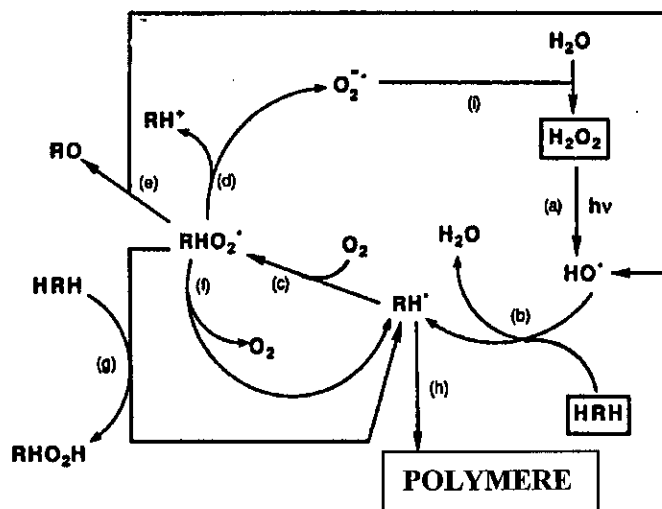


Figure N° II.1 Système de réaction pour le couple UV/H₂O₂ [20].

Les réactions d'oxydation :

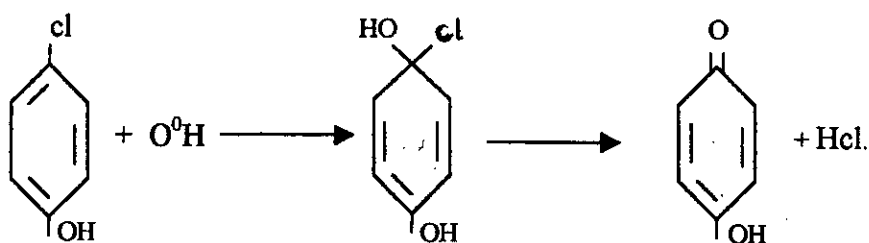
Peyton *et al* [20] ont proposé trois réactions différentes :

- ♦ Hétérolyse et génération de cation organique en même temps que le superoxyde (Anion) (voir (d) le déplacement).
- ♦ Déshydrogénation et homolyse en radical hydroxyde (OH°) et composé carbonyle (voir e).
- ♦ retour vers la réaction RH° et O₂ (voir (f)).

L'hypothèse du remplacement de l'hydrogène par le RHO₂° comme une étape d'initiation d'une chaîne de réaction d'oxydation n'est pas à écarter (voir (g)).

b) L'addition électrophile :

L'addition électrophile d'une réaction (OH°) sur un système (π) (double liaison) conduit à la formation de radical organique. Ce qui pourrait expliquer la formation de l'acide chlorhydrique lors de l'oxydation du chlorophénol [20].



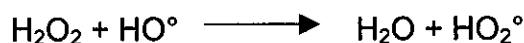
c) Le transfert d'électron :

La réduction du radical hydroxyde en (OH⁻) est intéressante lorsque l'addition électrophilique ou l'abstraction d'hydrogène est défavorisée. Par une substitution halogène ou un encombrement stérique [20] :



d) La recombinaison radical-radical :

L'existence d'un excès d'H₂O₂ conduira à la formation des radicaux hydroperoxydes qui sont nettement moins réactifs que les (OH⁻) [20].



La figure II.2 schématise le mécanisme de la photolyse UV/H₂O₂ du 4-chlorophénol

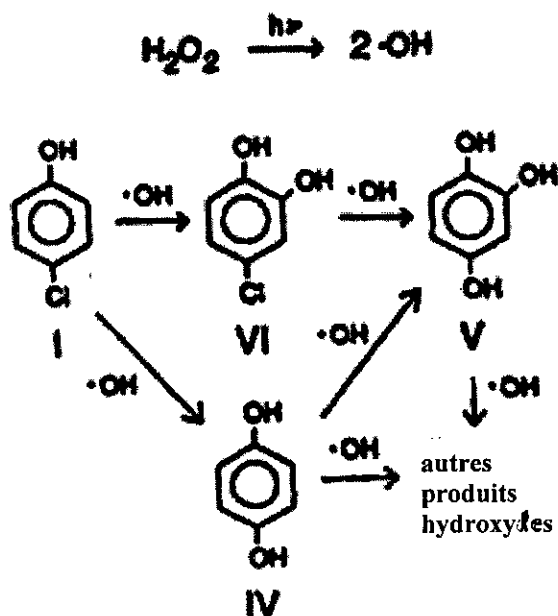


Figure N°II.2 Schéma dégradatif du 4-chlorophénol. [17]

II.4.2 Les différents composés organiques traités par le procédé UV/H₂O₂:

La dégradation par ce procédé touche un large spectre de substances organiques, le tableau N°II.3 donne les principales familles.

Tableau N°II.3 liste des composés organique traités par le procédé UV/H₂O₂[17]

FAMILLE	SUBSTANCE
Chloro-aliphatiques	Dichloro éthane Trichloro éthane Tétrachloro éthane
Halogénure d'éthylène	Trichloro éthylène Perchloro éthylène Dibromo éthylène
Aromatiques	Benzène Toluène Xylène
Phénols	Phénol Nitrophénol Chloronitrobenzène (CNB)
Pesticides	Atrazine Malathion Chlordane
Alcools et Cétones	Méthanol Butanol Méthylisobutyl cétone
Acides	Acide acétique Acide formique Acide propionique

II.4.3 Avantages du procédé UV/H₂O₂ :

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme oxydant présente un nombre d'avantages dont on citera:

- La disponibilité sur le marché.
- Stabilité technique et stockage facile sur le site.
- Stabilité infinie dans l'eau.
- La génération de deux radicaux hydroxyles par molécule d'H₂O₂.

II.5 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

La photolyse UV/H₂O₂ a été proposée comme une méthode alternative pour la purification des eaux dans les années 70.

Jusqu'à présent de multiples études ont été faites spécialement concernant la dégradation des composés organiques à haut pouvoir toxique. Plusieurs études entre temps se focalisèrent sur les mécanismes d'action et sur les cinétiques de réactions se produisant en cours ; ainsi que sur l'influence des paramètres expérimentaux, la nature des produits à dégrader et les moyens d'analyses.

Parmi ces études on citera principalement :

L'étude du taux de dégradation par le procédé combiné UV/H₂O₂ de plusieurs composés organiques [27,28] la dégradation a été suivie par l'analyse du carbone organique total.

Les résultats ont montré que la diminution du COT pour le trichloréthylène, le phénol, 4-chlorophénol, catechol [29,30] est plus importante dans les cas où la concentration initiale en H₂O₂ est la plus élevée.

Legrini *et al.* [31] et Jacob *et al.* [32] ont étudié la dégradation du 1,2-diméthyl-3-nitrobenzène à 120mg/l. Les résultats ont montré qu'au bout de 40 min. d'irradiation avec une concentration en eau oxygénée de 1% v/v, le carbone organique total diminue de 95%.

L'étude de l'efficacité du système UV/H₂O₂ pour la dégradation d'une variété de produits aliphatiques et aromatiques. réalisée par Sundtrom *et al.* [33] a montré que la dégradation dépend de la concentration initiale en eau oxygénée, de l'intensité de la lumière et même de la structure du composé à dégrader. Il a aussi été prouvé que la structure comprenant le chlore est détruite au cours de réaction puisque le chlore se retrouve sous la forme ionique dans tous les cas.

Guittoneau *et al.*, [34] ont étudié l'influence des groupements (Cl⁻, NO₃⁻) sur la dégradation de l'hexachlorobenzène, chlorobenzène, du nitrobenzène, 4-nitrophénol, nitrobenzène, 4-chloronitrobenzène et autres).

Les résultats ont montré que la dégradation des chlorobenzène est plus rapide que celle des nitroaromatiques.

Les mêmes auteurs ont étudié l'influence de la présence des pièges à radicaux (OH°). Les résultats ont montré que l'efficacité du système est diminuée en présence des ions carbonates et des ions bicarbonates.

L'effet de l'incidence des rayons U.V. sur la dégradation du phénol a son tour, a fait l'objet d'une étude [34]. Les résultats ont montré que le temps de la dégradation du phénol est inversement proportionnel à l'intensité des rayons appliqués.

✦ HAGER *et al.* [35] ont traité des eaux souterraines contaminées par une mixture de composés aliphatiques à l'échelle pilote. Les résultats ont montré que pour le traitement d'une eau contenant 2000 jusqu'à 10000 µg/l de trichloroéthylène les conditions optimales tournent autour de :

- ❖ 50mg/l d'H₂O₂.
- ❖ un débit de 230 l/min.
- ❖ sous une irradiation Hg moyenne pression .

Nous résumons dans le tableau N°II.4 les principaux résultats des travaux effectués avec leurs conditions opératoires [27-35]. Toutefois ce tableau sera suivi d'une liste des significations des symboles proposés dans notre tableau récapitulatif.

Tableau II.4 Principaux travaux effectués sur la dégradation des composés organiques par le système UV/H₂O₂ [4, 8, 10, 16, 19, 20]

Substrat	lumière	Réacteur, vol (L)	H ₂ O ₂	T (°C)	pH	[C ₀]	t (min)	C _F (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _F (%)	Paramètres étudiés
Benzène	G10T5 BP Hg 5.3 W a 254 nm	3.3	1.32 x 10 ⁻³¹	25	6.8	0.2 x 10 ⁻⁵¹	30	98	-	-	Ratio H ₂ O ₂ / benzene, pH, UV puissance
Trichloréthylène	BP Hg 3 x 13 W	70	10 ^h	-	-	500 ^f	25	84	-	-	-
Hexachlorobenzène	BP Hg 15 W a 254 nm	4	5 x 10 ⁻³¹	16	7.5	1.4 x 10 ⁻⁷¹	60	50	-	-	-
Chlorobenzène			10 ⁻³¹			8 x 10 ⁻⁵¹	4	90			
1,2,4-trichlorobenzène			10 ⁻³¹			7 x 10 ⁻⁵¹	6	90			
Nitrobenzène			10 ⁻³¹			10 ⁻⁴¹	36	90			
Phénol			10 ⁻³¹			10 ⁻⁴¹	7	90			
4-nitrophenol			10 ⁻³¹			10 ⁻⁴¹	18	90			
(mélange de) chlorobenzène 1,3-dichlorobenzène	BP Hg 15 W a 254 nm	4	10 ⁻³¹	16	7.5	8 x 10 ⁻⁵¹	30	≥98			
1,2,4-trichlorobenzène			10 ⁻³¹			7.5 x 10 ⁻⁵¹	35	≥98			
(mélange de) chlorobenzène nitrobenzène 4-chloronitrobenzène			10 ⁻³¹			8.4 x 10 ⁻⁵¹	5	≥98			
			10 ⁻³¹			8.5 x 10 ⁻⁵¹	8	≥98			
			10 ⁻³¹			8 x 10 ⁻⁵¹	10	≥98			
Méthanol	BP Hg	2	0.7 mL ^l	-	-	200 ^h	30		75	84	
Chlorométhylène	15 W UV	1.8	0.15 mL ^h			100 ^h	25	83			
Diméthylhydrazine		2	76 mM ^l			5000 ^h	180	60			
1,2-dibromopropane	PM Hg 100 W	Tube en quartz	8.24 x 10 ⁻³¹	20	7	1.14 x 10 ⁻⁴¹	115	100	-	-	Hydrogène peroxyde
mélange de tetrachloroforme de carbone	BP Hg 15 W a 254 nm	4	19.7 x 10 ⁻⁵¹	16	7.5	63 x 10 ⁻⁵¹	50	0	-	-	UV puissance (H ₂ O ₂) (bicarbonate)
						75 x 10 ⁻⁵¹	50	100			
mélange de 1,1,1-trichloro-ethane 1,1,2-trichloroéthane			19 x 10 ⁻⁵¹			38 x 10 ⁻⁵¹	50	75			
						50 x 10 ⁻⁵¹	20	>95			
Mélange de pentachloroethane hexachloroethane 1,1,2,2-tetrachloroethane			96 x 10 ⁻⁵¹			79 x 10 ⁻⁵¹	50	70			
						80 x 10 ⁻⁵¹	50	0			
						100 x 10 ⁻⁵¹	50	≥90			

Tableau N° II.4 (Suite) : Principaux travaux effectués sur la dégradation des composés organiques par le système UV/H₂O₂ [4,8,10,16,19,20]

Substrat	lumière	Réacteur, vol (L)	H ₂ O ₂	T (°C)	pH	[C ₀]	t(min)	C _F (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _F (%)	Paramètres étudiés
mélange de 1,1,2-trichloro-éthane pentachloroéthane 1,1,2,2-tetrachloro-éthane 1,1,2-trichloro-éthane			94 x 10 ⁻⁶ l			50 x 10 ⁻⁶ l 65 x 10 ⁻⁶ l 58 x 10 ⁻⁶ l	50 50 50	85 92 >98			
Trichlorophénol	PM Hg 198 W/L	7.6 L/min	15 x 10 ⁻⁶ l 100 ^h	-	7.5	10 ⁻⁶ l 0.6 ^h	60 2	≥98 50	-	-	-
2,4-dichloro-4-nitroaniline						1.4 ^h	2	>30			
3,3-dichloro-benzidine						1 ^h	2	75			
Tétrachloroéthylène	PM, Hg 160 W/L	ET	7 mg/min			704 ^l	2.5	100			
1,1-dichloro-éthylène						263 ^l	2.5	100			
Freon						71 ^l	2.5	0			
Trichloréthylène						54 ^l	2.5	100			
1,1,1-trichloro-éthane						?	2.5	0			
Benzène Phénol Toluène Chlorobenzène	BP Hg 5.3 W a 254 nm	3.3	1.4 x 10 ⁻³ l	25	6.8	2 x 10 ⁻⁴ l 2 x 10 ⁻⁴ l 2 x 10 ⁻⁴ l 2 x 10 ⁻⁴ l	90 50 60 60	>98 ≥98 99 95	-	-	(H ₂ O ₂)
2-chloro-phenol						2 x 10 ⁻⁴ l	60	95			
2,4-dichloro-phenol						2 x 10 ⁻⁴ l	40	96			
2,4,6-trichloro-phenol						2 x 10 ⁻⁴ l	40	>98			
Dimethyl phtalate						2 x 10 ⁻⁴ l	120	>98			
Diethyl phtalate						2 x 10 ⁻⁴ l	120	>98			
Phénol Catéchol Trichloréthylène	BP Hg 16 W	0.100		16	6.5		180 180 180	- 60 2.5	60 60 2.5	95 95 ≥80	(H ₂ O ₂)
Trichloréthylène	BP Hg 15 W puissance UV	0.250	24 x 10 ⁻⁴ l	20	6.8	2 x 10 ⁻⁴ l	40	>99	-	-	(H ₂ O ₂ Haut. Du Réact. Puissance. UV, pH, T, [C ₀]
Phénol	PM Hg 1000 W	ET	1000mg	-	-	100 ^h	5	100	-	-	UV puissance
Trichloréthylène	PM Hg 30 kW	227 L/min	50 ^h	-	-	3700-4000 ^l	0.833	>99	-	-	
1,2-dichloro-éthane	PM Hg 0.0375 W/L	1	1 ^h	22	2	0.4 ^h	20	51	-	-	

Tableau II.4 (suite) Principaux travaux effectués sur la dégradation des composés organiques par le système UV/H₂O₂ [4, 8, 10, 16, 19, 20]

Substrat	lumière	Réacteur, vol (L)	H ₂ O ₂	T (°C)	PH	[C ₀]	t (min)	C _F (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _F (%)	Paramètres étudiés
Tétrachlorure de carbone	PM Hg 100 W FE 5.76 W/L	1	1.55 ^h			0.5 ^h	45	30	-	-	[C ₀], UV, [H ₂ O ₂], pH,
1,2-dichloro-ethane			2.16 ^h			0.5 ^h	60	≥99			bicarbonate
trichloroethylene			1.97 ^h	23	5.8	0.58 ^h	45	>99			
1,1,2,2-tetra-chloro-ethylene			1.81 ^h			0.32 ^h	30	≥99			
Benzène			2.22 ^h			0.53 ^h	30	>99			
1,1,1-trichloro-ethane			2.62 ^h	23	5.9	0.53 ^h	15	83			
1,4-dichloro-benzène			0.53 ^h	24	6.4	0.82 ^h	20	>99			
Tétrachlorure de carbone	PM Hg 100 W 5.54 W/L UV puissance.	1	215.4 ^h	-	-	39.2 ^h	125	41	-	-	[C ₀], UV puissance [H ₂ O ₂], pH, bicarbonate
1,2-dichloro-ethane			215.4 ^h			31.0 ^h	168	>99			
trichloréthylène			234.1 ^h			36.2 ^h	120	>99			
benzène			451.7 ^h			43.4 ^h	63	95			
1,1,1-trichloro-ethane			224.8 ^h			33.0 ^h	185	85			
1,1,1-trichloro-ethane	PM Hg 100 W	1	224.8 ^h	-	-	33.0 ^h	25	40	-	-	UV power, [C ₀]
		1	212.8 ^h			40.8 ^h	25	93			
Phénol	BP Hg 51.7 W	12	30.0 ^h	22	4	10.0 ^h	16	94	-	-	PH, UV puissance
m-cresol			25.0 ^h	22	8	11.5 ^h	60	>99			[C ₀], Initial H ₂ O ₂ conc
2-chloro-phenol			20.0 ^h	22	8	13.6 ^h	40	>99			
2,5-dimethyl-phenol			20.0 ^h	24	8	13.0 ^h	30	>99			
2,5-dichloro-phenol			20.0 ^h	23	8	17.3 ^h	30	>99			
4-chloronitro-benzène	BP Hg 90 W	60 L/h	5 x 10 ⁻⁵ ^f	16	7.5	2.5 x 10 ⁻⁵ ^f	4	75	-	-	[C ₀], bicar-bonate
4-chloronitro-benzène	BR Hg 90 W	4	10 ⁻⁵ ^f	16	7.5	9 x 10 ⁻⁵ ^f	35	95	-	-	Initial H ₂ O ₂ Conc Bicar-bonate
Phénol	PM Hg 0.32 W/L 5.8 W à 253.7 nm	0.140	42 x 10 ⁻⁴ ^f	-	6.3	28 x 10 ⁻⁵ ^f	80	≥85			Initial H ₂ O ₂ Conc, pH, UV power
2-chlorophenol			69 x 10 ⁻⁴ ^f		6.3	46 x 10 ⁻⁵ ^f	80	80			
2,4-dichlorophenol			98 x 10 ⁻⁴ ^f		6.3	20 x 10 ⁻⁵ ^f	120	70			
Nitrobenzene	BP Hg 25 W 254 nm		408 ^h	15-20	-	50 ^h	120	80	-	-	-
m-xylène	PM Hg 5000 W	ET Model (SQ-5)	115 ^h	52-57	5.4	56.7 ^h	4	50	-	-	[C ₀]
captane			115 ^h		5.4	1 ^h	1.4	50			
chlorane			115 ^h		5.4	1 ^h	3.9	50			
pentachloro-nitrobenzene			100 ^h	35		1 ^h	1.3	50			
Chloro-Méthylène	BP Hg 65 W	EP (Ultrox), 567	13.0 ^h	-	-	100 ^h	25	83	-	-	-
Methanol			13.0 ^h			75 ^h	30	0			
Trichloro-éthylène			48.0 ^h			1.3 ^h	16	100			

Tableau II.4 (Suite) Principaux travaux effectués sur la dégradation des composés organiques par le système UV/H₂O₂ (4, 8, 10, 16, 19, 20)

substrat	lumière	Réacteur, vol (L)	H ₂ O ₂	T (°C)	PH	[C ₀]	t(min)	C _F (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _F (%)	Paramètres étudiés
(mélange de) benzène toluène ethylbenzene xylène			88.77 ^h			4.4 ^h 3.8 ^h 0.185 ^h 3.200 ^h	30	96 97 60 97			
Acides gras Acides Naphteniques				80 80	-	-	480 120	-	33300 430	62 90	T
mélange de 1,1-dichloroethylene trichloroethylene 1,1,2,2-tetra-chloro-ethylene	PM Hg 100 W	1	88 ^h	20	7	0.14 ^h 61.5 ^h 0.06 ^h	90 90 90	>99 99 >99			
(mélange de) benzène toluène chlorobenzène ethylbenzene xylène (p-,m-) o-xylène	PM Hg		100 ^h	-	-	6.850 ^h 50.800 ^h 22.500 ^h 6.000 ^h 36.000 ^h 45.700 ^h	5 5 5 5 5 5	>99 >99 >99 >99 >99 >99			[C ₀]
4-chlorophénol	2 x 100-J Xe flash lampes	Cell. Quartz	0.07 ^l	-	4.7	6.4 x 10 ⁻⁴ ^l	900 μs	>80	-	-	
Dioxane	BP Hg 25 W	10	100 ^h	-	3	100 ^h	60	88	-	-	Volume du Réacteur, UV Puissance
Dioxane	PM Hg 200-400 nm	200	100 ^h	-	3	100 ^h	60	94	-	-	
BTX (benzène, toluène, xylène)	PM Hg 200-400 nm	200	30 ^h	-	3	8 ^h 7 ^h 4 ^h	60	70	-	-	
Trinitro-toluène (TNT)	PM Hg 1000 W 200-300 nm	200	400 ^h	-	3	93 ^h	60	79	-	-	
TNT	BP Hg 25 W	10	400 ^h	-	3	108 ^h	60	24	-	-	
atrazine	BP Hg 16 W	0.100	2.5% v/v 0.24 ^l	16	6	-	180	-	1.5	≤80	H ₂ O ₂ [C ₀]
1,2-dimethyl- 3-nitrobenzène	PM Hg 125 W Phillips HPK	0.220	1% v/v 0.05 ^l	40	6.5	120-130 ^h	40	-	-	>90	H ₂ O ₂
Nitro-o-xylènes (déchets industriels)	PM Hg 125 W Phillips HPK	0.220	1% v/v 10% v/v	50 50	2 2	-	120 475	-	800 4500	>90 90	COT ₀ (H ₂ O ₂)

Tableau II.4 (Suite) Principaux travaux effectués sur la dégradation des composés organiques par le système UV/H₂O₂ [4, 8, 10, 16, 19, 20]

substrat	lumière	Réacteur, vol (L)	H ₂ O ₂	T (°C)	PH	[C ₀]	t(min)	C _F (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _F (%)	Paramètres étudiés
Diethyl malonate	PM Hg 5.5 W à 254 nm	8.5	35 x 10 ⁻¹	23	5.5	3 x 10 ⁻¹	50	100	-	-	Acide Humiq. et glycols polyéthylène
Chloroforme Mélange de trichloréthylène - Chloroforme (mélange de) benzène trichloroéthane	PM Hg 5000 W Haute intensité	75 L/min 230		-	-	20 ^h 40 ^h 40 ^h	80	97	-	-	
2,4-dinitro-toluene (DNT)	PM Hg 450 W		13 ⁱ	27-35	6-6.8	75.8 ^h	45	100	-	-	H ₂ O ₂ to DNT ratio molaire, [C ₀]
Trichloréthylène Dichlorométhane Tétrachlorure de Carbone t	LP ^h Hg	1 3 ⁱ	4.5 ^h	20	6.8	58 ^h 53 ^h 53 ^h	45 180 180	≥98 80 45	-	-	ratio molaire pH, T, [C ₀]
Tétrachloréthane						53 ^h	180	50			
Dibromoéthylène						53 ^h	180	52			
Chloroforme						53 ^h	180	93			
Tétrachloroéthylène						53 ^h	180	≥98			
Trichloréthylène benzène	BP Hg	1	9 x 10 ⁻⁴ ⁱ 8 x 10 ⁻⁴ ⁱ	25 25	6.8 6.8	3 x 10 ⁻⁴ ⁱ 10 ⁻⁴ ⁱ	40 50	>90 >90	-	-	H ₂ O ₂ [C ₀]
Benzène, Toluène o-xylène, m-xylène p-xylène, cumène	PM Hg 125 W, Phillips HPK >290 nm		0.025 ^h	-	-	2 x 10 ⁻⁴ ⁱ 2 x 10 ⁻⁴ ⁱ 2 x 10 ⁻⁴ ⁱ 2 x 10 ⁻⁴ ⁱ 2 x 10 ⁻⁴ ⁱ 2 x 10 ⁻⁴ ⁱ	186 108 102 66 114 24	50 50 50 50 50 50	-	-	

liste des symboles et leurs significations.

PM	Pression moyenne
BP	Basse pression Force électrique
V/V	Volumé dissous dans un volume
EP	Echelle pilote
ET	Echelle technique
C _F (%)	Pourcentage d'élimination par rapport à la concentration initiale
COT ₀ (ppm)	carbone organique total initial (particule par million)
COT _F (%)	pourcentage du Carbone organique total éliminé molaire
F	Milligramme par litre
h	Micro gramme par litre
i	0,7 ml de H ₂ O ₂ à 30% sont ajoutés chaque 5 minute durant 20min
k	0,15 ml de H ₂ O ₂ à 30% sont ajoutés à (t=0).
l	8,6 ml de H ₂ O ₂ à 30% sont ajoutés par heure
q	1ml de H ₂ O ₂ à 30% dans 100ml de la solution.
R	Ratio molaire H ₂ O ₂ / DNT
S	Ratio molaire H ₂ O ₂ / Trichloroéthylène
t	Ratio molaire H ₂ O ₂ / Dichlorométhane
t	Temps de réaction
ref	référence correspondante (voir bibliographie)

Chapitre III

La Modélisation

Chapitre III

LA MODELISATION

III.1 INTRODUCTION :

La modélisation des processus est une opération fondamentale qui répond à plusieurs objectifs dont l'importance relative dépend du phénomène étudié. Une fois établi il est possible de se rendre compte du comportement du système à la suite d'une modification d'un ou plusieurs paramètres.

Le modèle permet alors de faire des prévisions, de formuler des recommandations, il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation [21].

III.2 LES MODELES :

Un modèle est la représentation plus au moins approchée d'un processus, il en existe plusieurs types, mais lorsque l'ensemble du processus soumis à un examen est décrit de manière simplifiée au moyen d'un ensemble d'équations mathématiques on dit que l'on a affaire à un « MODELE MATHEMATIQUE » [21].

III.2.1 formulation des modèles :

L'établissement d'un modèle requiert des résultats expérimentaux, et le problème est de connaître le nombre, la précision des résultats et la localisation des renseignements nécessaires à l'établissement du modèle. D'où une planification des expériences à réaliser s'impose.

III.3 LA PLANIFICATION D'EXPERIENCE :

Schématiquement les deux grandes étapes qui encadrent l'expérimentation sont :

- En amont, la planification des expériences.
- En aval, l'analyse des données.

La planification nécessite impérativement l'établissement d'une relation de cause à effet entre certains paramètres du phénomène appelée facteurs qui sont supposés influencer le comportement du phénomène et d'autres appelés réponses qui caractérisent le résultat du phénomène[22].

III.3.1 Schématisation du phénomène :

Le schéma explicatif de la boîte noire figure III.1 représente très bien la situation dans laquelle les entrées sont les facteurs et les résultats sont les réponses. Dans notre cas les facteurs seront :

- X_1 : désigne la concentration en eau oxygénée.
- X_2 : désigne la concentration en phénol.
- X_3 : désigne le temps d'irradiation.
- X_4 : désigne la température à laquelle se déroule la réaction de dégradation.

La réponse Y quand à elle sera la concentration résiduelle en phénol.

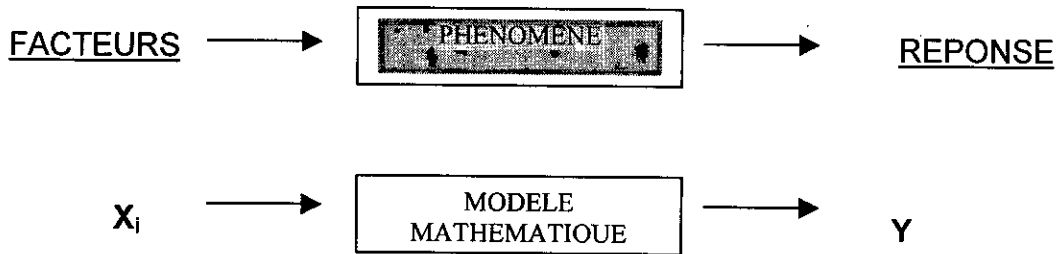


FIGURE N°III.1 Schématisation de l'opération de la modélisation [23].

III.3.2 Définition du plan d'expérimentation :

C'est l'ensemble des conditions expérimentales imposées aux facteurs qui se traduit par une série d'essais effectués selon un programme systématique, ces conditions sont choisies par la sélection de niveaux fixes pour chaque variable [23,22].

III.3.3 Objectif final du plan d'expérimentation :

L'objectif final du plan est de permettre l'élaboration d'un modèle mathématique moyennant le minimum d'essais. Ce modèle mathématique peut être à vocation explicative et donc la détermination de la valeur de ses coefficients sert à expliquer le phénomène étudié. Ou à caractère prévisionnel, dans ce cas il sera utilisé ultérieurement pour connaître la valeur (estimée) de la réponse sans effectuer l'expérience, cette utilisation est apparentée à une simulation elle permet par exemple de rechercher un extremum [23].

Toutefois, il ne faut pas perdre de vue l'intérêt financier à tirer par l'utilisation de tel plan puisque l'élaboration d'un nombre restreint de manipulation, nous fait gagner en temps et les produits.

III.4 LES TYPES DE PLAN OU MATRICES D'EXPERIENCES :

Les matrices d'expériences existent sous différentes formes dont :

III.4.1 les matrices d'Hadamard :

Le nombre d'expérience N qui les compose est toujours un multiple de 4. Se sont les matrices d'expériences dont les niveaux de chaque facteur ne prennent que deux états distincts (-1 et +1). Ou (-1) et (+1) correspondent respectivement aux valeurs limites inférieure et supérieure du domaine expérimentale d'étude [23].

III.4.1.a) Objectif d'utilisation :

La matrice d'Hadamard constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour rechercher les facteurs influents dans un domaine expérimental donné. Mais plus précisément pour séparer les facteurs en plusieurs classes suivant leurs influences sur la réponse.

Ce type de matrice permet de calculer les effets de K facteur avec $K \leq N-1$, ou N est le nombre d'expérience [23].

III.4.1.b) Construction de la matrice d'Hadamard :

Le tableau III.1 ci-dessous donne les lignes de départ pour chaque nombre de facteur à étudier.

TABLEAU N°III.1- premières lignes des matrices d'Hadamard [23]. Les signes (-) et (+) symbolisent les niveaux (-1) et (+1) des variables codées.			
NOMBRE FACTEUR	DE	NOMBRE D'EXPERIENCE	LIGNE DE DEPART
$K \leq 3$		4	+ + -
$4 \leq K \leq 7$		8	+ + + - + - -
$8 \leq K \leq 11$		12	+ + - + + + - - - + -
$12 \leq K \leq 15$		16	+ + + + - + - + + - - - -
$16 \leq K \leq 19$		20	+ + - - + + + + - + - - - - + + -
$20 \leq K \leq 23$		24	+ + + + + - + - + + - - + + - - + + - - - -

III.4.1.c) Algorithme de construction de la matrice d'Hadamard:

En partant de la ligne sélectionnée à partir du tableau précédent. L'élaboration de la matrice d'Hadamard se fait par application de l'algorithme suivant :

- Ecrire la première ligne
- La permuter N-2 fois à droite, avec N le nombre d'expérience à réaliser.
- Supprimer les deux dernières colonnes.
- Ajouter une ligne de signe (-) [23].

III.4.2 Matrice factorielle complète 2^n :

III.4.2.a) Définition :

Une matrice factorielle complète notée 2^n est une matrice d'expérience obtenue en formant toutes les combinaisons des deux niveaux (-1) et (+1) de chacun des k facteurs à étudier [23].

Ou (-1) et (+1) correspondent respectivement aux valeurs limites inférieure et supérieure du domaine expérimentale d'étude.

III.4.2.b) Objectif d'utilisation :

Ce type de matrice permet de calculer l'effet moyen ; les effets principaux des facteurs ; leurs interactions deux à deux ; trois à trois ; jusqu'à l'interaction générale entre les K facteurs [23].

III.4.2.c) La matrice d'expérience :

La matrice d'expérience factorielle complète qui sera utilisée ultérieurement est notée 2^4 . Elle est formée des 16 combinaisons décrites dans le tableau III.2 en variables codées, ou les X_i Représentent les facteurs à étudier.

TABLEAU N°III.2 -matrice d'expérience [23].
les signes (-) et (+) symbolisent les niveaux (-1) et (+1) des variables codées.

EXPERIENCE	X_1	X_2	X_3	X_4	EXPERIENCE	X_1	X_2	X_3	X_4
1	-	-	-	-	9	-	-	-	+
2	+	-	-	-	10	+	-	-	+
3	-	+	-	-	11	-	+	-	+
4	+	+	-	-	12	+	+	-	+
5	-	-	+	-	13	-	-	+	+
6	+	-	+	-	14	+	-	+	+
7	-	+	+	-	15	-	+	+	+
8	+	+	+	-	16	+	+	+	+

III.4.3 Définition des effets principaux et des interactions :

III.4.3.1 L'effet principal :

L'effet principal appelé aussi l'effet simple est défini comme la variation de la réponse provoquée par un changement de niveau de ce facteur. Il caractérise l'influence individuelle de ce facteur, et se calcule en faisant la moyenne entre les valeurs obtenues par la différence entre la moyenne des réponses et les valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (+1) ou (-1) [24].

III.4.3.2 Les interactions :

Elles correspondent à l'effet simultané de deux ou plusieurs facteurs [24].

III.4.3.2.1 Interaction deux à deux :

L'interaction entre les deux variables X_1 et X_2 a lieu si l'effet du changement de X_1 n'est pas le même pour les deux niveaux (-1) et (+1) de X_2 .

Dans la présente étude les interactions deux à deux à étudier seront :

X_{12} , X_{13} , X_{14} , X_{23} , X_{24} , X_{34} ou X_{12} désigne l'interaction entre les variables X_1 et X_2 , et donc l'interaction entre la concentration en eau oxygénée et celle du phénol. Et de même pour l'ensemble des interactions restantes.

Ces interactions se calculent en faisant d'abord leurs produits, puis par la différence entre la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (+1) et la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (-1).

III.4.3.2.2 Interaction de plusieurs facteurs :

Ce type d'interaction se traduit par les différentes combinaisons des variables associées, dans notre cas les interactions seront les suivantes :

$$X_{123}, X_{124}, X_{234}, X_{134}, X_{1234}.$$

Leur détermination revient à faire leurs produits, puis on procède de la même façon que pour la détermination des interactions deux à deux.

Pour l'exemple, X_{123} désigne l'interaction mutuelle entre les variables X_1 et X_2 et X_3 , et donc l'interaction mutuelle entre la concentration en eau oxygénée et celle du phénol, et le temps d'irradiation.

III.5 AUTRES TYPES DE PLAN D'EXPERIENCE:

Dans le cas du plan factoriel 2^n . Chaque variable ne peut prendre que deux niveaux. Le nombre d'essais peut aussi être réduit à 2^{n-r} avec r l'ordre de la réduction du plan.

Il existe d'autres plans où les variables occupent 3, 4, ou même n niveaux. c'est le cas des plans 3^n , 4^n m^n .

On cherche alors à diviser le plan en bloc. C'est le principe de découpage en plans factoriels partiels, 3^{n-p} , 4^{n-p} , m^{n-p} étant les ordres de la réduction des plans [23].

III.6 LA POSTULATION DU MODELE :

Les différents effets peuvent être calculés en utilisant la méthode des régressions linéaires dite « des moindres carrés ». En postulant le modèle mathématique suivant :

$$Y = B_0 + \sum b_i X_{Ui} + \sum b_{ij} X_{Ui} X_{Uj} + \dots \dots \dots [23,25,26] .$$

B_0 : représente la valeur moyenne de la réponse.

b_i : représentent les effets principaux.

b_{ij} : représentent les interactions deux à deux .

b_{ijk} : représentent les interactions trois à trois.

b_{1234} : représente l'interaction entre tout les facteurs.

III.6.1 VALIDITE DU MODELE :

L'équation de la régression est obtenue par application du programme Microsoft Excel ® , la représentation obtenue est la meilleure possible mais encore faut il en discuter la valeur et ceci se fait à l'aide de l'examen de :

a) La signification des coefficients : en comparant chaque coefficient avec son écart type qui représente l'erreur commise pour la détermination de ce dernier, on obtient des renseignements importants. Si un coefficient est très grand par rapport à son écart type on le considérera bon si non on l'éliminera. L'effet simple ou l'interaction peut être aussi éliminé si leurs valeurs sont négligeables [25 ,26] .

b) L'analyse de la corrélation : le coefficient R^2 qui représente le coefficient de corrélation, nous renseignera sur la validité du modèle. En effet, plus ce coefficient est loin de l'unité plus ils sera considéré médiocre , et donc le modèle qui le fournit est moins représentatif [25,26] .

C) L'analyse des résidus : comme leurs nom l'indique, les résidus sont les différences entre la réalité et la représentation. Il ya donc n résidus qu'on obtient par différence entre les valeurs Y réellement observées et celles qui sont fournies par l'équation de la régression [26], avec n étant le nombre d'essais.

Une étude de la distribution de ces résidus par rapport à l'axe des abscisses reflète plus au moins la validité du modèle . en effet, plus les résidus sont distribués de part et d'autre par rapport à l'axe des abscisses des graphes qui les représentent plus le modèle est bon.

d) L'analyse de la régression : l'examen des graphes des régressions accompagnant le modèle postulé permettra de voir plus clairement la localisation de chaque point expérimentale par rapport à sa valeur déterminée à partir de la régression, et donc du modèle, le tout sur le même graphe[26] .

III.6.2 Le seuil de confiance :

Les résultats qui seront fournis après application de la régression linéaire seront justes à 95 %, 0,05 étant le seuil de confiance généralement adopté en génie chimique[26].

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

Protocole Expérimental

Chapitre IV

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

IV.1 INTRODUCTION

Cette seconde partie de notre étude est articulée en deux volets principaux

Le premier volet concernera la modélisation du phénomène de la dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂, selon une méthodologie d'étude bien appropriée.

Le deuxième volet comportera une étude cinétique des paramètres retenus dans le premier volet.

IV.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL:

Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de cette étude est commun pour les deux parties, il repose sur un même principe qui est l'étude de l'oxydation du phénol en présence de l'eau oxygénée dans un réacteur ou la phase liquide est irradiée par rayonnement UV.

IV.2.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Les expériences sont réalisées dans un réacteur photo catalytique en acier inoxydable de forme cylindrique, muni d'un double refroidissement par les systèmes réfrigérants, voir figure N ° IV.1

Au centre du réacteur, est placée la source d'irradiation ; soit une lampe à vapeur de mercure de type KATADYN.

La lampe est placée dans une gaine en quartz. L'agitation du milieu réactionnel liquide est assurée et par la recirculation de la suspension par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge à débit réglable, et par une agitation magnétique

L'eau oxygénée a été retenue comme oxydant.

a) caractéristiques du réacteur :

Le réacteur utilisé est un tube cylindrique, dans lequel est plongé la lampe UV. Les caractéristiques du réacteur sont résumées dans le tableau N °IV.1

TABLEAU IV.1 - caractéristique du réacteur photolytique utilisé.

Paramètre	unité	valeur
Volume Utile	ml	150
Débit	ml/s	14
Temps de séjour	s	10,71
Longueur d'onde	nm	253,7

b) grandeurs mesurées :

Le suivi de la réaction est assuré par le dosage du phénol résiduel, dans la phase liquide évoluant en système fermé par spectrophotométrie UV et donc par la mesure de la densité optique à 270nm. L'élimination de l'excès en eau oxygénée est réalisée par neutralisation au KMnO_4 .

Des prélèvements de 10 ml se font à intervalles réguliers de 30 minutes.

IV.2.2 MODE OPERATOIRE :

- ❖ La solution phénolée à traiter est une solution synthétique préparée à partir d'une eau déminéralisée et de phénol. Les différentes concentrations sont obtenues tout simplement en additionnant des quantités adéquates de phénol.
- ❖ L'eau oxygénée retenue comme espèce oxydante est à une concentration de 50% en masse. L'avantage de travailler à une telle concentration revient à employer des volumes de l'ordre de quelques microlitres, qu'on injectera dans la solution à traiter. Les concentrations utilisées varient de 50 à 200 mM/l
- ❖ La régulation de la température se fait à l'aide d'un système bain-marie dans le quel est plongé le réacteur.
- ❖ Les différents pH sont obtenus par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de NaOH à 1N et de HCl 1N.
- ❖ Les différents titres alcalimétriques sont obtenus par simple addition de CaCO_3 à différentes concentrations dans le réacteur.

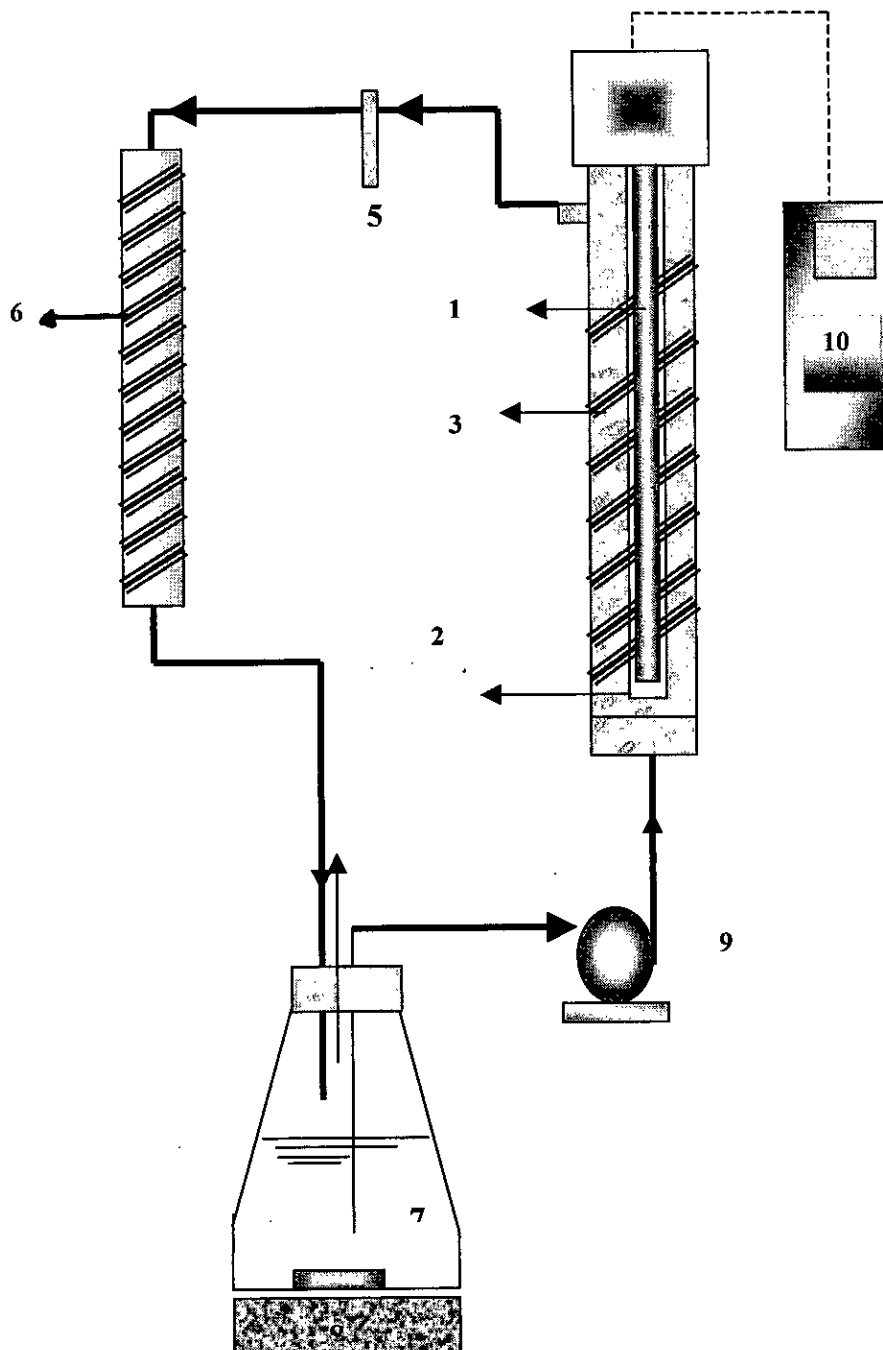


Figure n° IV.1 : Dispositif expérimental de dégradation des eaux phénolée par irradiation UV.

- | | | |
|--------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| 1) Lampe UV. | 2) gaine de quartz. | 3) réacteur cylindrique d'acier. |
| 4) système de refroidissement. | 5) point de prélèvement. | 6) système de refroidissement |
| 7) solution phénolée. | 8) agitation magnétique. | 9) pompe centrifuge. |
| 10) alimentation électrique. | | |

IV.3 La mise en évidence des réactions de photooxydation :

Avant d'entamer notre étude, nous avons jugé utile d'étudier La dégradation du phénol par emploi des rayonnements UV uniquement , puis par simple oxydation à l'eau oxygénée et enfin par combinaison des deux à la fois. Dans le but de mettre en évidence la nécessité de l'action conjuguée des rayonnements UV et de l'oxydant H_2O_2 .

Pour se faire , nous avons réalisé les expériences suivantes :

a) Première expérience : photolyse du phénol uniquement:

La réaction est envisagée en présence seulement des rayonnements ULTRA – VIOLET irradiant une solution de phénol à 200 mg/l. Les résultats sont rapportés sur la figure IV.2

b) Deuxième expérience : l'oxydation a l'eau oxygénée :

La réaction est envisagée en présence seulement d'eau oxygénée à 100 Mm/l injectée dans une solution phénolée de 200mg/l. Les résultats sont rapportés sur la figure IV.3

c) la photooxydation du phénol par UV/ H_2O_2 :

La réaction est envisagée cette fois avec une solution de phénol à 200 mg/l dans laquelle on injecte 100Mm/l d'eau oxygénée. le tout soumis à une irradiation dans le domaine de l'UV à 253,7 nm. Les résultats sont rapportés sur la figure IV.4.

La figure N° IV. 2 montre que l'essai de la dégradation du phénol à une concentration de 200 mg/l par rayonnement ULTRA –VIOLET uniquement, pour un temps d'irradiation de 120 min. n'a pas abouti. En effet, on n'observe aucune évolution de la concentration du phénol pendant les deux heures que dure la manipulation. Ce qui nous emmène à conclure que l'effet des rayonnements UV n'est pas du tout efficient sur des périodes courtes

Les mêmes observations sont relevées sur la figure N°IV.3 où on a porté l'évolution de la concentration du phénol en présence d'un oxydant fort à savoir l'eau oxygénée à des teneurs de 100 mM/l. En effet, nous constatons aucune évolution notable au cours du temps de la dégradation du phénol. Ceci montre que l'utilisation de l'eau oxygénée (fort oxydant) seule ne conduit pas à la dégradation du phénol dans les conditions expérimentales sélectionnées.

Par contre , nous observons, que dans la figure N° IV.4, qu'effectivement dans ces conditions, un abattement de la concentration du phénol est lieu. Ceci peut être expliqué par l'action des radicaux (OH°) (entités à fort pouvoir oxydant) générés par la photolyse du H_2O_2 par U.V., qui agissent selon différentes façons citées dans le paragraphe (mode d'action des U.V.) du chapitre II .

Ces premiers essais nous permettent de conclure à l'obligation d'appliquer les deux agents au même temps pour que le traitement soit efficace, Pris séparément, les traitements physique (Rayonnements UV) et chimique (eau oxygénée) ne sont ni efficaces ni efficients.

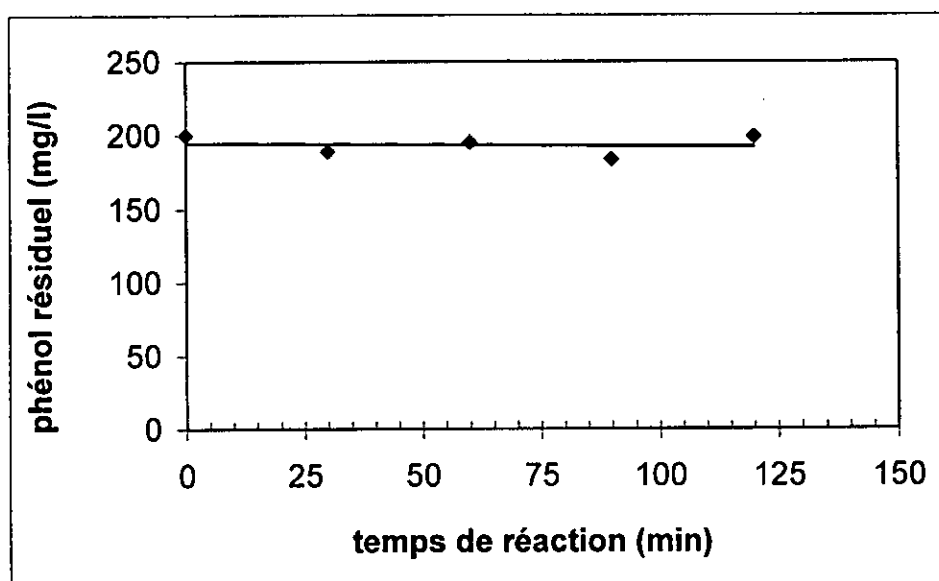


Figure N° IV.2 Photolyse du phénol par irradiation UV en absence d'eau oxygénée.

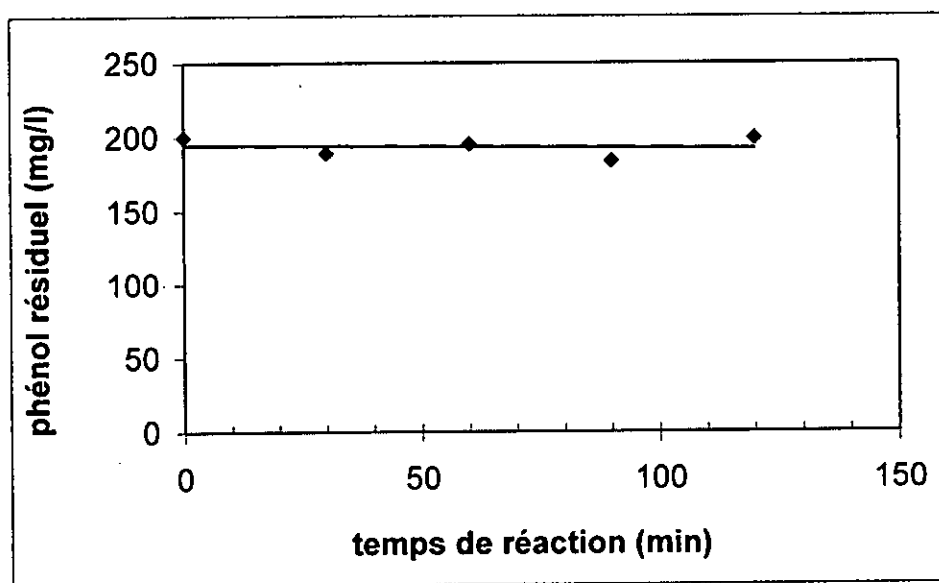


Figure N° IV.3 Oxydation du phénol par eau oxygénée en absence d'irradiation.

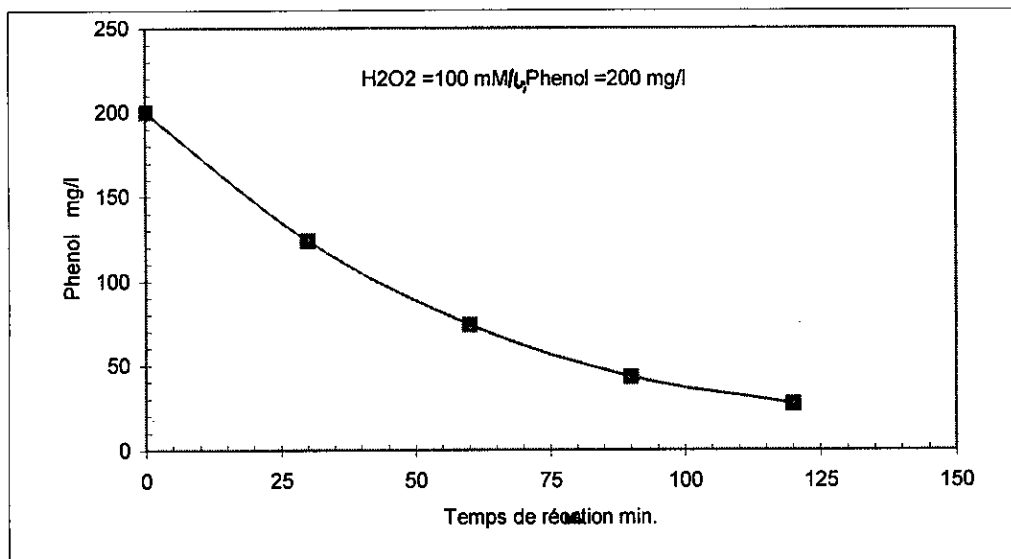


Figure N° IV.4 Photooxydation du phénol par le procédé combiné UV/ H_2O_2 .

Chapitre IV

Essais de Modélisation

Chapitre v**ESSAIS DE MODELISATION****V.1 INTRODUCTION :**

Dans ce présent chapitre on fera appel aux notions théoriques citées dans la partie bibliographique pour une application du processus de la modélisation de la dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂. Cette modélisation se fera selon des plans expérimentaux tels qu'ils ont été définis précédemment (dans la partie bibliographique).

On commencera d'abord par la désignation de nos variables d'entrée et de sortie.

V.2 DESIGNATION DES VARIABLES D'ENTREE ET DE SORTIE :

La modélisation du phénomène de la dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂ nécessite l'établissement d'une relation entre les variables d'entrées qui sont dans notre cas : X₁ ; X₂ ; X₃ ; X₄. designant respectivement la concentration en eau oxygénée ; la concentration en phénol ; le temps d'irradiation ; la température. Et la réponse Y qui représente la concentration résiduelle en phénol dans la solutions aqueuse.

Les conditions ci sont choisies d'une façon sélective et représentées dans le tableau N° V.1

Tableau N ° V.1 Les conditions expérimentales pour le système d'oxydation avancé UV/H₂O₂ pour la dégradation du phénol.

LES FACTEURS (X _i)		UNITES	(-1)	(+1)
X ₁	H ₂ O ₂	mMole	50	200
X ₂	PHENOL	mg/L	200	400
X ₃	TEMPS D'IRRADIATION	min	30	120
X ₄	TEMPERATURE	°C	20	50

V.3 ELABORATION DES PLANS D'EXPERIENCES :

La méthodologie à suivre durant cette étape est tout simplement la suivante :

- ❖ L'élaboration de la matrice d'Hadamard qui déterminera les variables à prendre en considération des autres.
- ❖ Cette étape sera suivie d'une application de la matrice factorielle complète qui nous donnera le modèle finale à adopter après chaque amélioration suggérée.

V. 3.1 La matrice d'Hadamard :

La construction de cette matrice se fait a partir du tableau III.1 donnant la ligne de départ correspondant à K facteur égal à 4, le nombre d'expérience à réaliser sera de 8 expériences. La ligne de départ est la suivante :

+ 1 ; + 1 ; + 1 ; - 1 ; + 1 ; - 1 ; - 1

V. 3.1.1 Application de l'algorithme d'Hadamard :

L'application de l'algorithme donné au paragraphe III.4.1.c nous donne le plan d'expérience en variables codées (voir tableau V.2).

Tableau N ° V.2 matrice d'Hadamard en variables codées.

EXPERIENC E	❖ X1	❖ X2	❖ X3	❖ X4
	Concentration enH ₂ O ₂	Concentration En phénol	temps d'irradiation	Température
1	1	1	1	-1
2	-1	1	1	1
3	-1	-1	1	1
4	1	-1	-1	1
5	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1
7	1	1	-1	1
8	-1	-1	-1	-1

V.3.1.2 EXPERIMENTATION :

L'application de la méthode de la planification d'expériences dans cette première partie se traduira par l'élaboration selon le protocole expérimental donné précédemment des huit expériences suivantes :

- L'irradiation à 253,7 nm d'une solution à 400mg/l de phénol, dans laquelle on a injecté 200 mM/l d'eau oxygénée. l'irradiation a lieu à 20 et à 50°C.
- L'irradiation à 253,7 nm d'une solution à 400mg/l de phénol, dans laquelle on a injecté 50mM/l d'eau oxygénée. l'irradiation aura lieu à 20 et à 50°C.
- L'irradiation à 253,7 nm d'une solution à 200mg/l de phénol, dans laquelle on a injecté 200mM/l d'eau oxygénée. L'irradiation aura lieu à 20 et à 50°C.
- L'irradiation à 253,7 nm d'une solution à 400mg/l de phénol, dans laquelle on a injecté 50mM/l d'eau oxygénée. l'irradiation aura lieu à 20 et à 50°C.

Les résultats de cette première série de réactions sont rapportés sur la figure V.1 [a,h]

Une première observation des courbes de la figure V.1 montre que le phénol est bien dégradé par le procédé combiné d'oxydation avancé UV/H₂O₂, dans toutes les conditions opératoires auxquelles il a été soumis. Les courbes montrent que pratiquement la dégradation atteint à chaque fois un maximum qui se traduit par un palier .

On remarque aussi que pour la même concentration initiale en phénol et à la même température, l'allure des courbes n'est pas la même ce qui suppose l'influence directe de la concentration en eau oxygénée, puisque c'est le seul facteur qui est en diffère.

le tableau V.3 récapitulatif de cette première étape permet une lecture directe des résultats obtenus après application de la matrice d'Hadamard.

Les valeurs de la réponse (Y) sont obtenues par simple lecture sur les graphes correspondants aux conditions expérimentales retenues représentées sur le figure N° V.1

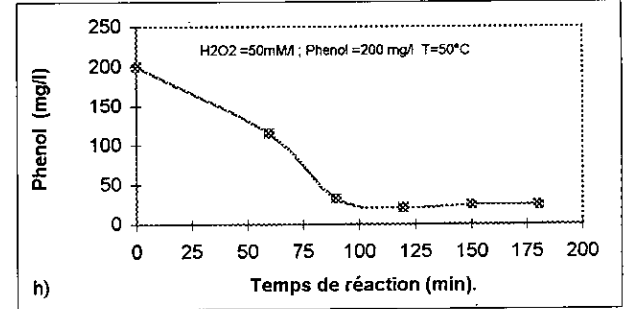
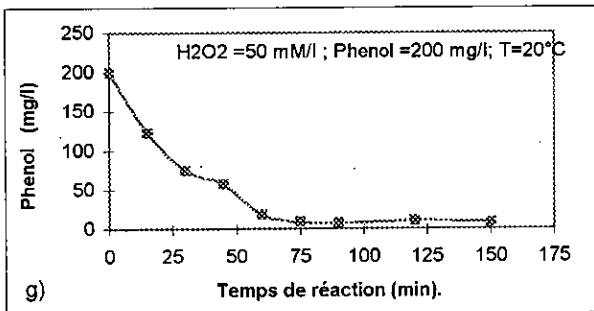
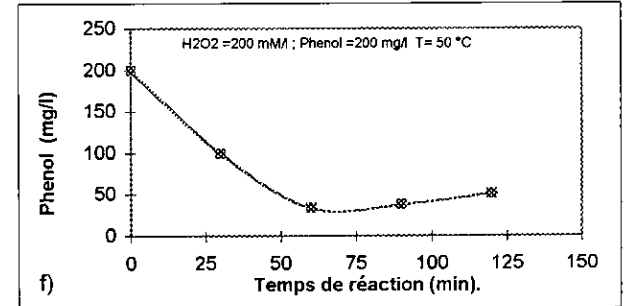
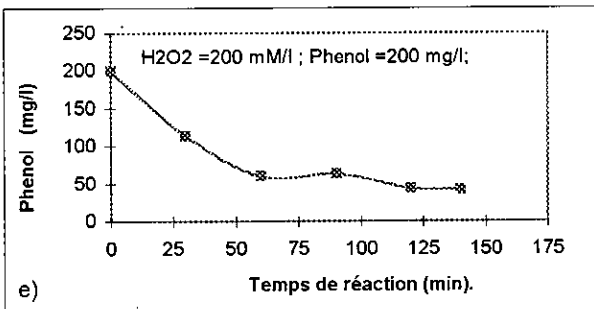
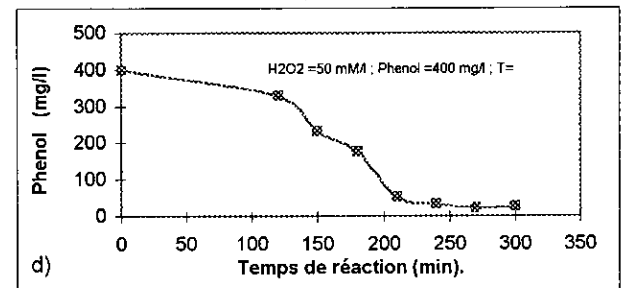
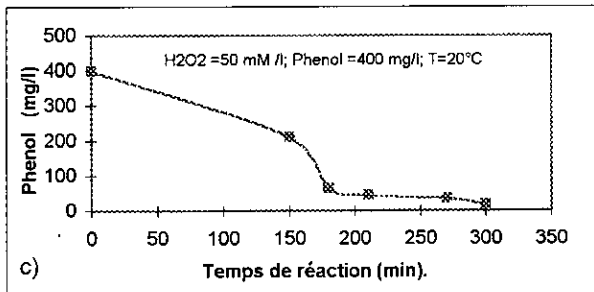
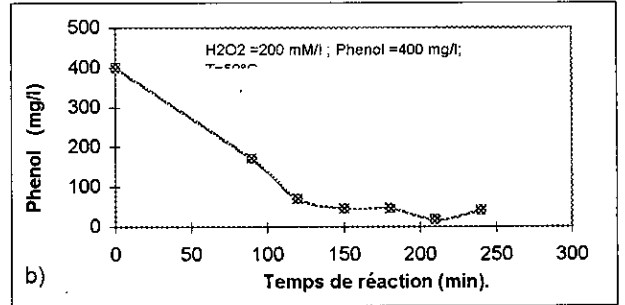
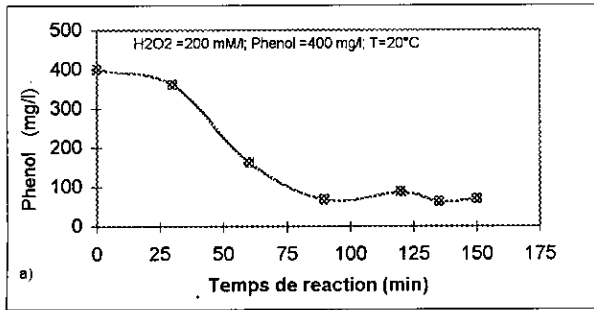


FIGURE N° V.1 (a-h) serie d'experiences pour l'élaboration de la matrice d'Hadamard,

Tableau N °V.3 Résultats obtenus après application de la matrice d'Hadamard.

Points expérimentaux à réaliser.	En variables Codées				En variables naturelles				Concentration résiduelle en phénol [mg/l]
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	
1	1	1	1	-1	200	400	120	20	70 , 86
2	-1	1	1	1	50	400	120	50	329,26
3	-1	-1	1	1	50	200	120	50	20,43
4	1	-1	-1	1	200	200	30	50	100 , 2
5	-1	1	-1	-1	50	400	30	20	380
6	1	-1	1	-1	200	200	120	20	43,75
7	1	1	-1	1	200	400	30	50	323
8	-1	-1	-1	-1	50	200	30	20	74,63

V.3.1.3 ESTIMATION DES EFFETS :

L'application de la méthode des régressions linéaires connue sous le nom de la méthode des moindres carrés nous donne les résultats figurant sur le tableau V.4 ou les coefficients b_i traduisent l'effet ou l'influence des paramètres sélectionnés.

Tableau n°V.4 Résultats de la matrice d'Hadamard.

Coefficients	Résultats en variables naturelles
B_0	167,76625
B_1	33,31
b_2	-108,01375
b_3	50,19125
b_4	-25,45625

Nous rappelons que l'intérêt de l'utilisation de la matrice d'Hadamard réside dans le fait qu'elle constitue une première étape de la recherche, qui nous permettra de connaître les effets des facteurs (variables d'entrée). Ces facteurs d'entrée seront dits influents si les valeurs de leurs coefficients ne sont pas négligeables.

A priori les coefficients b_1, b_2, b_3, b_4 , correspondant respectivement à la concentration en eau oxygénée, à la concentration en phénol, au temps d'irradiation, et à la température sont non négligeables, les facteurs qu'il représentent semblent donc avoir une influence sur la dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂. De ce fait une étude plus profonde dans le but d'approcher le plus possible le système UV/H₂O₂ pour la dégradation du phénol est possible et se fera sans avoir à écarter aucun des paramètres précédents. Cette approche se fera par le biais de la matrice factorielle complète.

V. 3.2 LA MATRICE FACTORIELLE COMPLETE 2⁴ :

Après établissement de la matrice d'Hadamard qui nous a permis de conclure quand aux effets non négligeables des quatre facteurs cités précédemment. Une série d'essais complémentaires à celle réalisée sera normalement développée. L'ensemble de ces expériences regroupées sous un même plan défini la matrice factorielle complète

Nous rappelons que la matrice factorielle complète 2⁴ est obtenue par combinaison et criblage des quatre variables d'entrée X_1, X_2, X_3, X_4 . L'intérêt de son élaboration est de modéliser le phénomène de dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂ en faisant recours à un minimum d'essais.

Dans notre cas il n'est pas nécessaire de réaliser les huit expériences restant puisque la variable X_3 qui désigne le temps d'irradiation nous permet de faire les deux lectures indispensables à la réalisation de notre plan expérimental, c'est à dire à 30minute d'irradiation et à 120minute. Ce qui une fois de plus nous permet de gagner du temps et d'économiser les produits.

Le tableau V.5 récapitulatif permet une lecture directe des résultats obtenus après application de la matrice factorielle complète 2⁴. Les valeurs de la réponse (Y) sont obtenues par simple lecture sur la figure V.1 [a, h] correspondants aux conditions expérimentales retenues.

Tableau N °V.5 - résultats obtenus après l'application de la matrice factorielle complète 2^4

Points expérimentaux à réaliser.	En variables Codées				En variables Naturelles				La réponse concentration résiduelle en phénol [mg/l]
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	(Y)
1	1	1	1	1	200	400	120	50	70,86
2	1	1	1	-1	200	400	120	20	87,26
3	1	1	-1	1	200	400	30	50	323,00
4	1	1	-1	-1	200	400	30	20	290,00
5	1	-1	1	1	200	200	120	50	50,75
6	1	-1	1	-1	200	200	120	20	43,75
7	1	-1	-1	1	200	200	30	50	100,2
8	1	-1	-1	-1	200	200	30	20	113,34
9	-1	1	1	1	50	400	120	50	329,26
10	-1	1	1	-1	50	400	120	20	275,00
11	-1	1	-1	1	50	400	30	50	385,00
12	-1	1	-1	-1	50	400	30	20	380,00
13	-1	-1	1	1	50	200	120	50	160,00
14	-1	-1	1	-1	50	200	120	20	10,17
15	-1	-1	-1	1	50	200	30	50	20,43
16	-1	-1	-1	-1	50	200	30	20	74,63

V.3.2.1 ESTIMATION DES EFFETS :

L'objectif de cette étude est la modélisation du phénomène de la dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂ en faisant le plus possible un minimum d'essais. Cette modélisation se fera étape par étape, on commençant par l'établissement du modèle sans interactions, les résultats obtenus décideront si une amélioration de ce modèle doit avoir lieu ou non.

Cette amélioration n'est autre qu'une introduction des effets d'interactivité entre les différents facteurs d'entrée.

a) Etude du modèle sans interactions ($y=B_0+b_1X_1+B_2X_2+b_3X_3+b_4X_4$)

L'application de la matrice factorielle sans considération des effets des interactions permet d'avoir les résultats figurant sur le tableau V.6

	<i>Coefficients</i>	<i>Erreur-type</i>
B ₀	-21,7926442	94,5281119
b ₁	-0,46276923	0,27503634
b ₂	0,97944279	0,20627725
b ₃	-0,91604487	0,45839389
b ₄	0,68894231	1,37518168

La comparaison en valeurs absolues des coefficients avec les erreurs types commises pour leurs détermination montre l'existence d'un grand écart entre la valeur de la constante B₀ et son écart type ce qui peut nous permettre la supprimer.

L'examen du coefficient de corrélation déterminé à l'aide de l'utilitaire d'analyse du logiciel EXCEL de Microsoft montre l'éloignement de la valeur de ce coefficient de l'unité **R² = 0,72** et donc la non représentativité du modèle sans interactions.

Une étude plus attentive concernant l'analyse des résidus représentée sous forme de graphes sur la figure V.2 de (a) à (h) montre une distribution non uniforme des résidus par rapport à l'axe des abscisses.

les courbes de régressions des variables X₁, X₂, X₃, X₄, rapportées sur les figures V.2 de [a,h] montrent qu'effectivement le modèle proposé ne représente pas tout a fait le phénomène étudié du fait de l'existences d'écart entre certaines valeurs de la réponse Y expérimentales et leurs prévisions tirées du modèle proposé.

C'est la raison pour laquelle une amélioration de ce modèle est non seulement suggérée mais nécessaire en prenant compte, cette fois, l'effet des interactions des paramètres deux à deux qui traduisent l'action simultanée des variables considérées.

b) Etude du modèle à interaction deux à deux ($Y = B_0 + \sum b_i X_{ui}$)

L'objectif qui ressort de l'établissement de cette nouvelle matrice est d'introduire en plus des effets principaux, l'effet des interactions deux à deux ce qui améliorera éventuellement le modèle proposé.

On procède de la même façon que dans le cas des sans interactions, les valeurs des variables d'entrée X₁₂, X₁₃, X₁₄, X₂₃, X₂₄, X₃₄ sont obtenues par simple multiplication des valeurs des variables d'entrée sans interactions.

Exemple : $X_{12} = X_1 * X_2$.

X_1 : désigne la concentration en H_2O_2 .

X_2 : désigne la concentration en phénol.

X_{12} : désigne l'interaction entre ces deux variables.

Estimation des effets : l'application de la matrice factorielle avec interactions deux à deux permet d'avoir les résultats suivants :

Tableau n°V.7 Résultats de la matrice factorielle avec interactions deux à deux.

	Coefficients	Erreur-type
B_0	-472,13422	136,470368
b_1	2,09866047	0,61801659
b_2	2,26248558	0,37614159
b_3	1,870224	1,03002765
b_4	0,30669765	2,85504023
b_{12}	-0,0053413	0,00144777
b_{13}	-0,00904225	0,00321727
b_{14}	-0,00802487	0,0096518
b_{23}	-0,00794001	0,00241295
b_{24}	-0,00056798	0,00723885
b_{34}	0,0207433	0,01608633

La comparaison en valeurs absolues des coefficients obtenus avec les erreurs types commises pour leurs détermination relève l'existence d'un écart entre la valeur de la constante b_4 et son écart type ce qui peut nous permettre de la supprimer. De même pour la valeur de b_{24} désignant l'interaction entre la température et la concentration en phénol.

L'examen du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,96$) permet l'observation d'une amélioration du modèle proposé qui prend compte des effets simples et des effets d'interaction deux à deux.

Seulement l'analyse des résidus représentée sous forme de graphes figure V.4 montre une distribution non uniforme des résidus par apport à l'axe des

abscisses. Ceci nous permet de dire que malgré l'amélioration observée de ce modèle par rapport à celui proposé précédemment ce modèle est encore perfectible donc amélioration éventuelle est possible bien qu'il soit acceptable .

Les figures V.5 représentant les courbes de régressions des variables X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_{12} , X_{13} , X_{14} , X_{23} , X_{24} , X_{34} . montrent qu'effectivement pour le modèle proposé dans ce cas l'amélioration est nettement visible par rapport aux graphiques des régressions du modèle sans interactions, les points expérimentaux s'approchent plus de ceux de la prévision, ce qui concorde avec l'amélioration du coefficient de corrélation.

Toutefois on suggère encore une généralisation du modèle en prenant compte cette fois de l'effet des interactions deux à deux et de toutes les autres interactions existantes. Ce qui pourrait éventuellement nous rapprocher encore du phénomène étudié ou tout au contraire nous éloigner, et par conséquent on reviendra au modèle précédent.

c) Le modèle à Interaction d'ordre multiple

$$Y = B_0 + \sum b_i X_{Ui} + \sum b_{ij} X_{Uij} X_{Uj} + \dots$$

L'objectif qui ressort de l'établissement de cette matrice est d'introduire en plus des effets principaux, et des effets d'interactions deux à deux , toutes les autres interactions possibles. Ceci toujours dans le soucis d'apporter une amélioration éventuelle du modèle proposé.

On procède de la même façon que dans les cas précédents .les valeurs des variables d'entrée X_{123} , X_{124} , X_{234} , X_{134} , et X_{1234} traduisent l'action simultanée des variables considérées trois à trois, ainsi que l'action de l'interaction généralisée des quatre variables à la fois. leurs valeurs sont obtenues par simple multiplication des valeurs des variables d'entrées sans interactions.

Exemples : $X_{123}=X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$; $X_{1234}=X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4$.

X_1 : désigne la concentration en eau oxygénée.

X_2 : désigne la concentration en phénol.

X_3 : désigne le temps d'irradiation.

X_4 : désigne la température à laquelle se déroulé la réaction.

X_{123} : désigne l'interaction entre les trois facteurs à la fois.

X_{1234} : désigne l'interaction entre l'ensemble de ces facteurs à la fois.

Estimation des effets : l'application de la matrice factorielle complète 2^4 avec toutes les interactions existantes permet d'avoir les résultats suivants :

Tableau n°V.8 résultats de la matrice factorielle avec l'ensemble des interactions.

	Coefficients	Erreur-type
Constante	-193,345466	0
b ₁	1,17684339	0
b ₂	1,54367308	0
b ₃	-1,005026	0
b ₄	-6,17063443	0
b ₁₂	-0,00395244	0
b ₁₃	-0,00348682	0
b ₁₄	0,00640827	0
b ₂₃	-0,00116229	0
b ₂₄	0,01500932	0
b ₃₄	0,08305249	0
b ₁₂₃	3,9335E-06	0
b ₁₂₄	-0,00014844	0
b ₂₃₄	-2,0375E-07	0
b ₁₃₄	4,214E-11	0
b ₁₂₃₄	-8,5383E-12	0

La comparaison en valeurs absolues des coefficients obtenus avec les erreurs types commises pour leurs détermination montre que les écarts sont tellement négligeables $< 10^{-8}$ qu'ils ont été arrondis à zéro. Ceci nous permet donc de les retenir sans exception. Cependant les valeurs de certains coefficients sont très faibles notamment b₁₂₃, b₁₃₄, b₂₃₄, b₁₂₃₄. D'ou la non signification des interactions qu'ils représentent.

L'examen du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,987$) permet la constatation d'une nette amélioration du modèle proposé qui prend compte des effets simples et de tous les effets d'interaction existants

L'analyse des résidus représentée sous forme de graphes sur la figure V.6 montre une distribution uniforme des résidus par rapport à l'axe des abscisses. Ceci nous permet de dire que le modèle proposé cette fois est celui qui répond le mieux aux critères de validation des modèles.

La figure V.7 représentant les courbes de régressions des variables $X_1, X_2, X_3, X_4, X_{12}, X_{13}, X_{14}, X_{23}, X_{24}, X_{34}, X_{123}, X_{124}, X_{234}, X_{134}, X_{1234}$. montrent qu'effectivement le modèle proposé cette fois s'approche le plus du phénomène étudié. Du fait que les valeurs de la réponse (Y) expérimentales et leurs prévisions fournies par le modèle proposé s'approchent le plus possible.

Le modèle mathématique postulé: la récapitulation des résultats obtenus suite à cette étude représentée dans le tableau V.9 nous amène à faire la conclusion suivant :

Le modèle mathématique fourni par la méthode des moindres carrés retenus finalement sera le suivant:

$$Y = -193,345466 + 1,17684339 X_1 + 1,54367308 X_2 - 1,005026 X_3 - 6,17063443 X_4 - 0,00395244 X_{12} - 0,00348682 X_{13} + 0,00640827 X_{14} - 0,00116229 X_{23} + 0,01500932 X_{24} + 0,08305249 X_{34} - 0,00014844 X_{124}$$

Tableau n°V.9 : Récapitulation des résultats obtenus

Modèle	Modèle sans interactions.	Modèle avec interactions deux à deux.	Modèle avec interactions d'ordre multiple
Coefficient de corrélation.	0.72	0.96	0.987
Analyse des résidus.	Distribution non uniforme.	Distribution non uniforme.	Distribution uniforme.
Analyse des régressions.	Moyenne	Bonne	Très Bonne

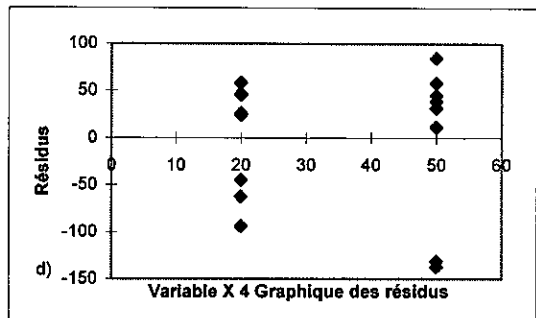
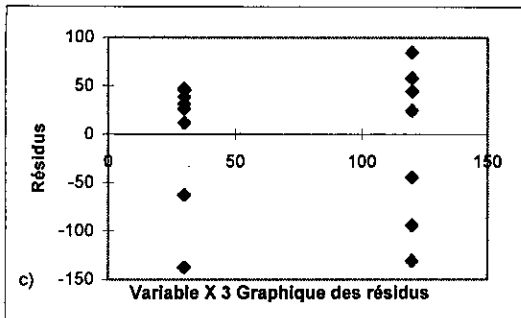
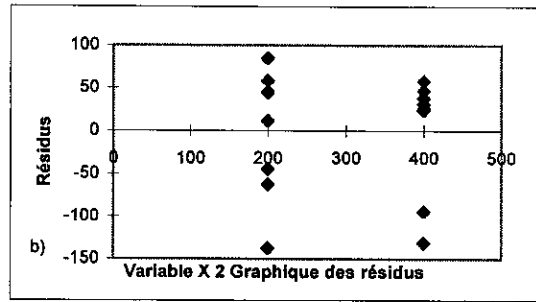
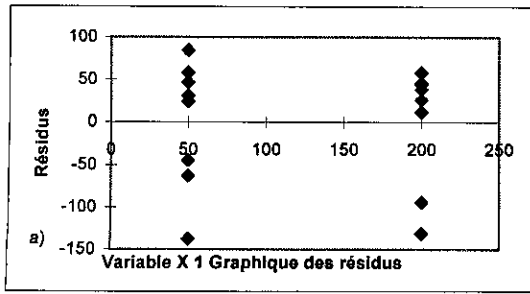


FIGURE N° V.2 de (a) à (d) Courbes de résidus pour le système à 4 variables d'entrée sans interactions.

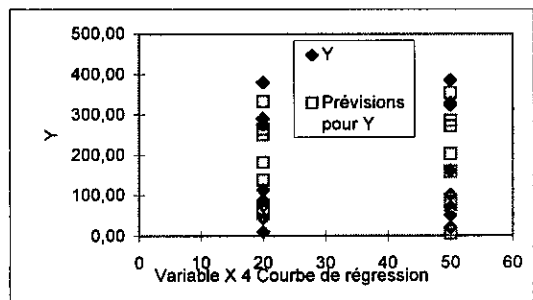
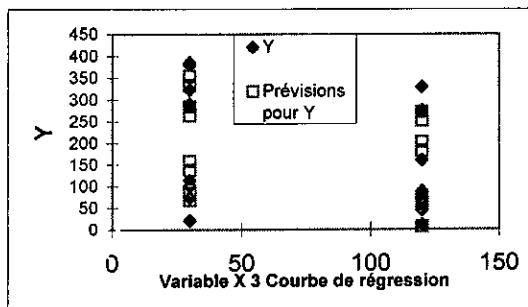
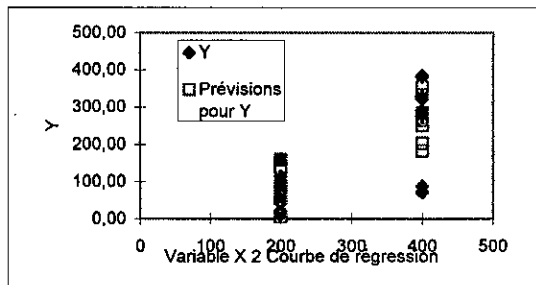
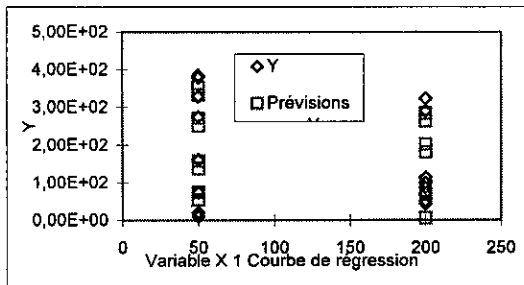


FIGURE N° V.3 de (e) à (h) Courbes de régressions pour le système à 4 Variables d'entrée sans interactions.

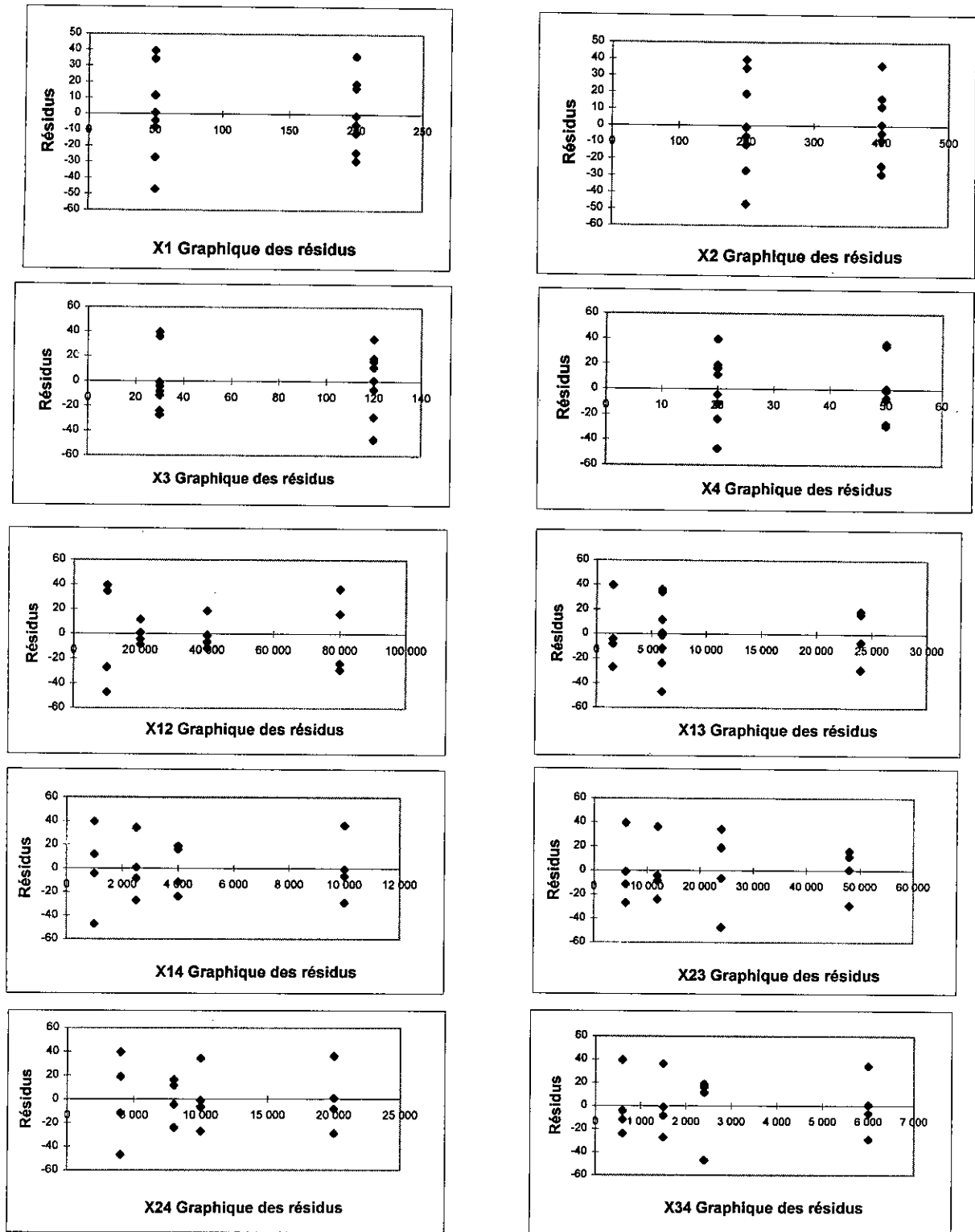


Figure N° V.4 : courbes de résidus pour le système à 4 variables d'entrée avec les interactions deux à deux.

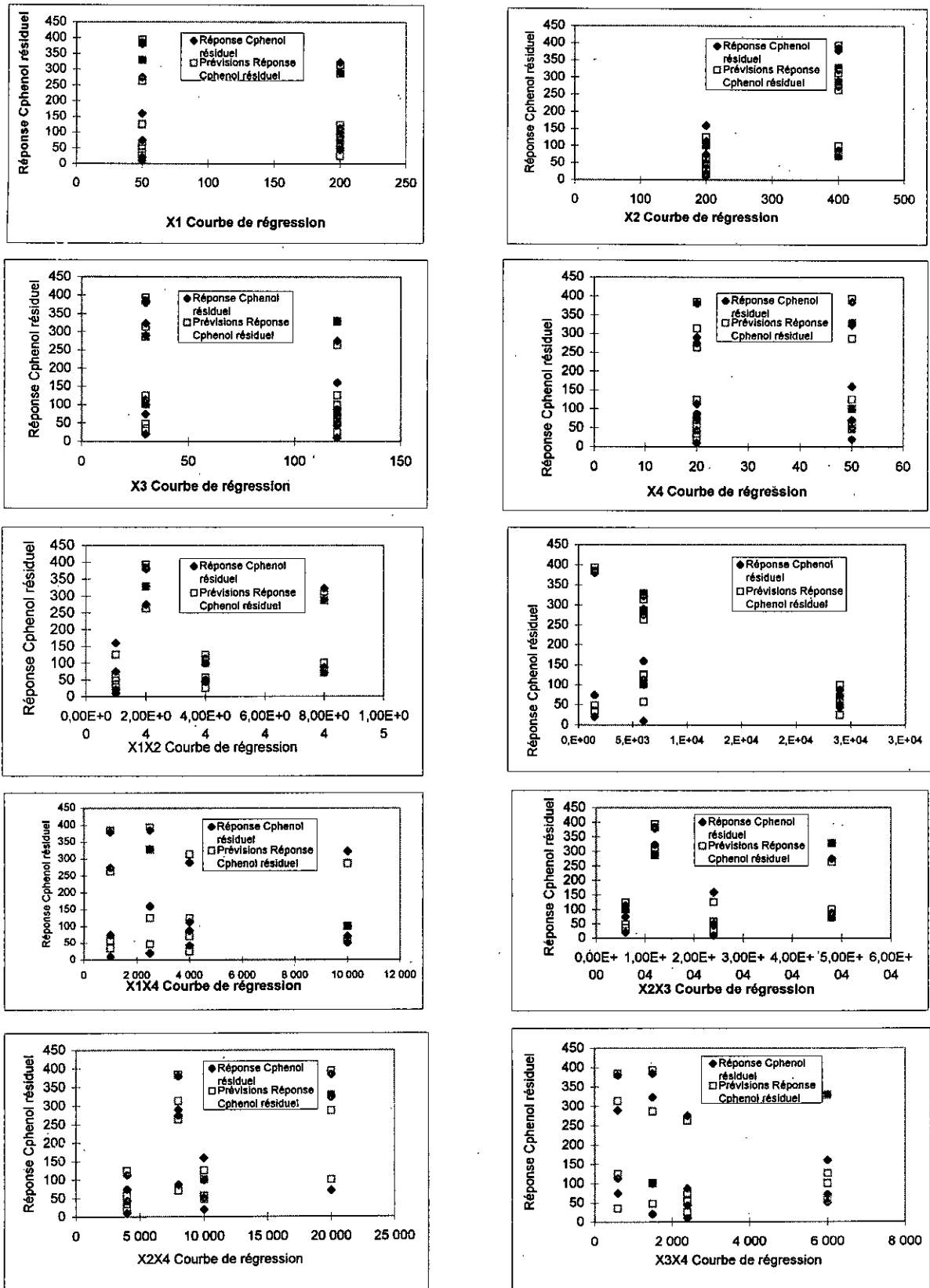


Figure N° V.5 : courbes de régression pour le system à 4 variables d'entrée avec interaction deux à deux.

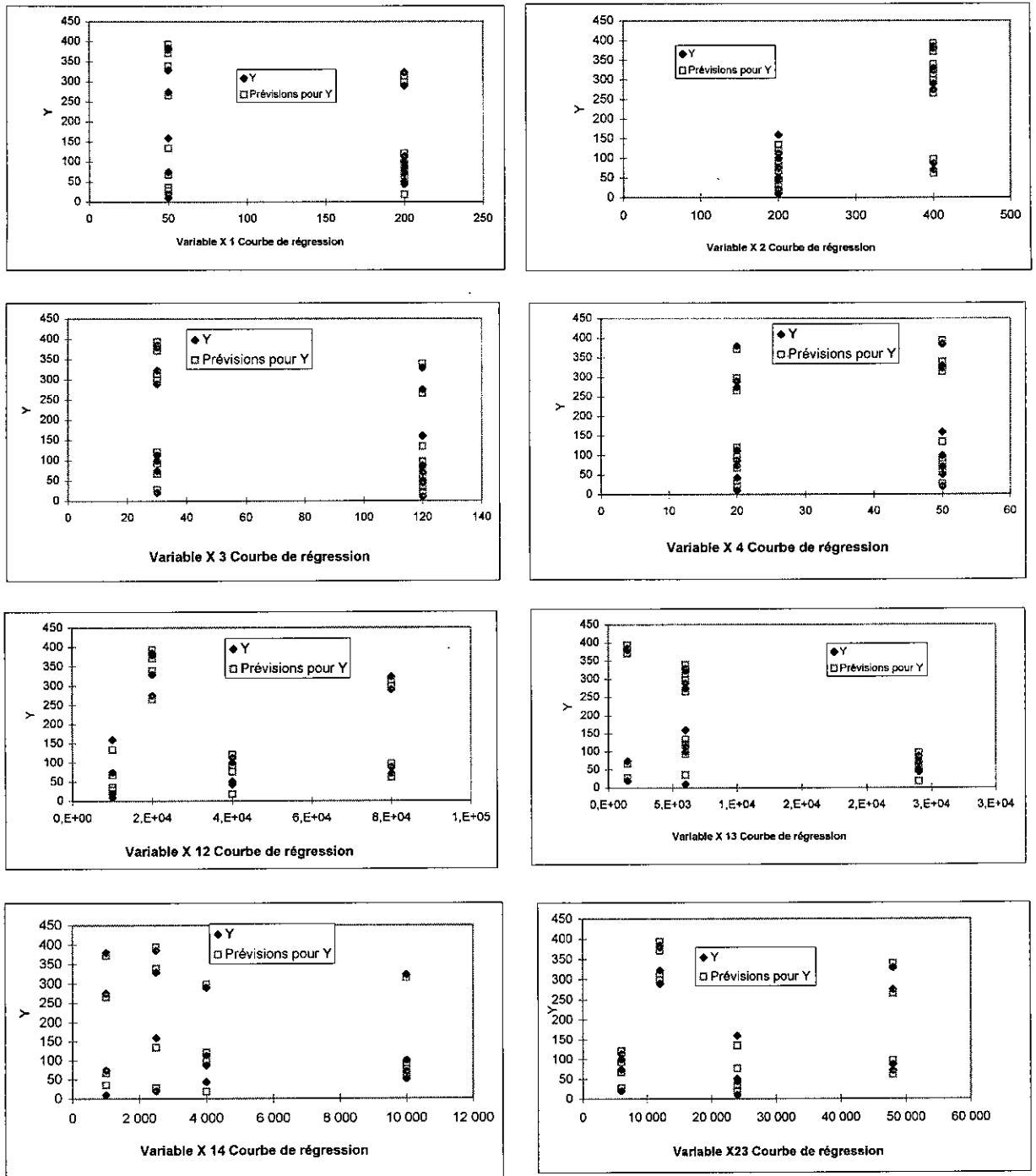


Figure V.7. Courbes de régressions du système à 4 variables d'entrée, avec interactions d'ordre multiple.

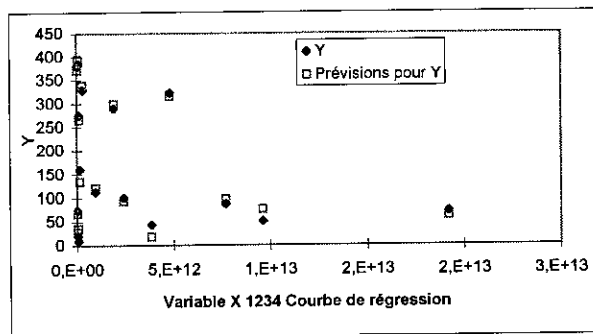
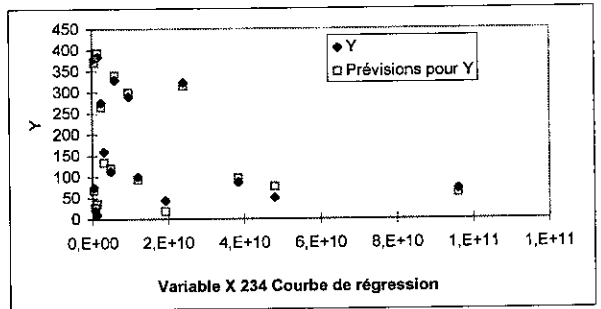
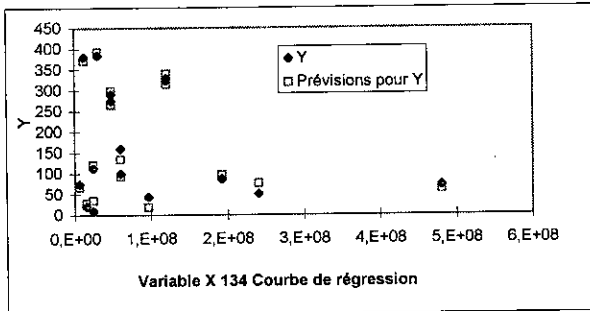
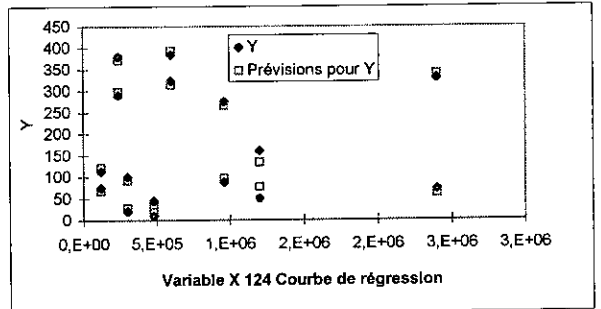
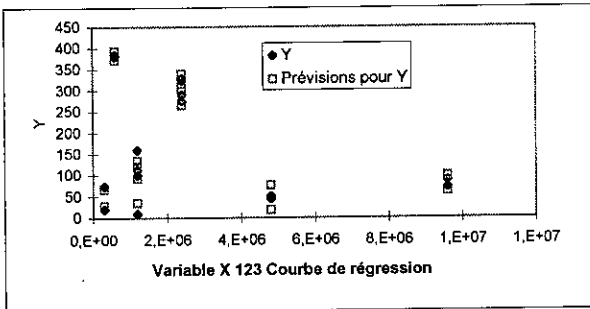
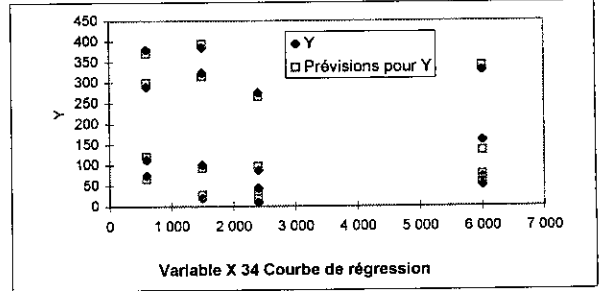
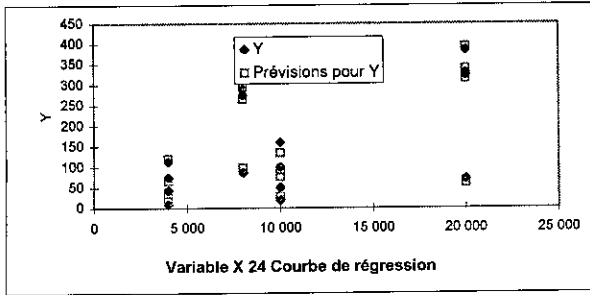


Figure 7. Courbes de régressions pour le système à 4 variables d'entrée avec interactions d'ordre multiple (suite)

CHAPITRE VI

Etude de la cinétique de dégradation du phénol Par traitement combiné UV/H₂O₂

Chapitre VI

Etude de cinétique la dégradation du phénol par traitement combiné UV/H₂O₂

Après avoir étudié l'efficacité du système (UV/H₂O₂) pour la dégradation du phénol, une série d'essais a été élaborée afin d'étudier l'influence des paramètres étudiés dans le chapitre MODELISATION (concentration en phénol, concentration en eau oxygénée, temps d'irradiation, température). ainsi que celle d'autres facteurs tels le pH et l'alcalinité qui sont supposés avoir une influence sur le système en question.

VI.1 Etude de l'influence de la concentration initiale en eau oxygénée :

L'effet de la concentration en eau oxygénée est étudié en premier lieu. La solution synthétique à traiter est d'une concentration de 200 mg/l, que nous avons gardée constante durant tout les essais. Nous avons fait varier la concentration en eau oxygénée en introduisant des quantités bien précises de H₂O₂ de façon à faire varier la concentration de cet oxydant dans le volume réactionnel de 50 à 300mM/l. Tout les autres paramètres sont gardés constants durant toutes les manipulations, à savoir, la température : 20°C, le volume réactionnel : 500 ml, le débit de la pompe d'alimentation = 14ml/s, etc..

L'irradiation se fait à l'aide d'une lampe KATADYN(R) à 253,7nm. Le dispositif expérimental utilisé est celui représenté sur la figure IV.1. Les résultats sont rapportés sur la figure VI.1 démontrent bien que l'intérêt de l'utilisation de l'eau oxygénée comme oxydant réside dans le fait qu'il génère deux radicaux hydroxyles par molécule d'H₂O₂. ce qui suppose que l'utilisation d'une plus grande concentration augmentera la génération des radicaux (OH°), et par conséquent l'augmentation du taux de dégradation.

Les résultats montrent que malgré l'augmentation de la concentration en eau oxygénée et donc de celle des radicaux hydroxyles l'abattement est plus important à la plus faible concentration qui est de 50 mM/l. Les courbes tracées à cet effet montrent que plus la concentration initiale en eau oxygénée est élevée plus la dégradation en phénol obtenue est moindre.

Ceci peut être expliqué par une inhibition (ralentissement) des réactions par excès d'eau oxygénée, ou peut-être même par une éventuelle orientation des réactions dans un sens qui défavorise le mécanisme de la dégradation.

L'élaboration d'un autre essai en gardant cette même concentration en eau oxygénée c'est à dire à 50 mM/l et en augmentant la concentration initiale en phénol figure N°VI.2 montre qu'au bout de 120 min. de réaction le taux d'abattement est de 95% pour une concentration initiale en phénol de 200mg/l alors qu'il est de 35 % pour une concentration initiale en phénol de 400mg/l.

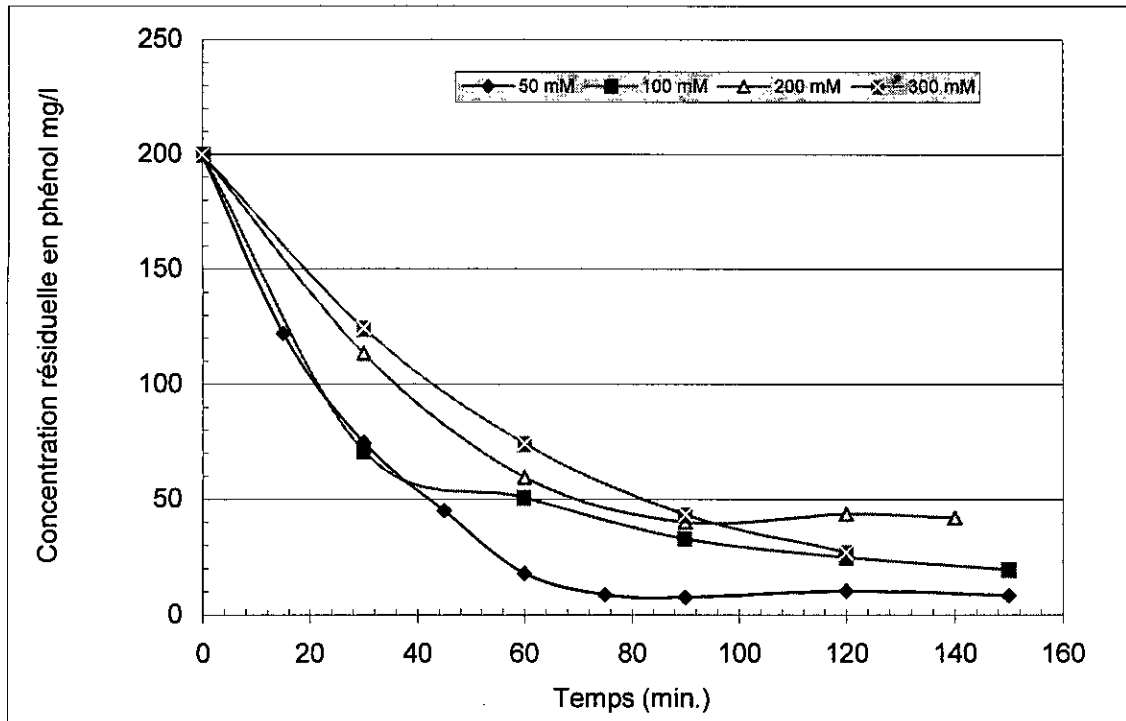


Figure N° VI.1 : Influence de la teneur en eau oxygénée sur la cinétique de dégradation du phénol par traitement UV

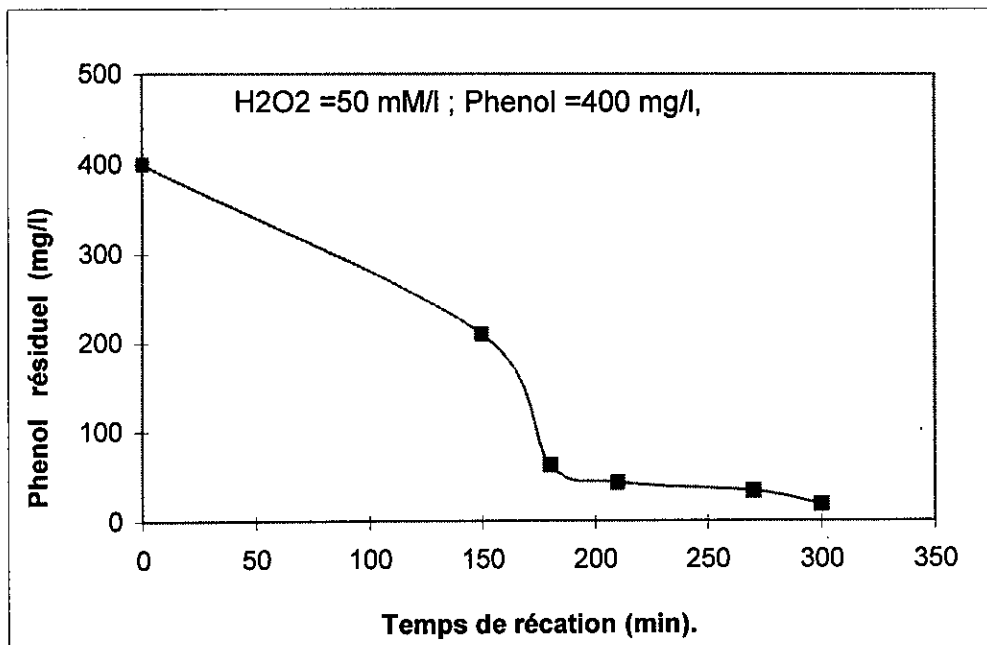


FIGURE N° VI.2 Influence de la teneur en eau oxygénée sur la cinétique de dégradation du phénol par traitement UV pour une concentration initiale en phénol de 400mg/l.

Ce qui laisse supposer que pour la dégradation du phénol en présence d'eau oxygénée il existe un rapport entre la concentration en oxydant (en eau oxygénée) et la concentration initiale en phénol.

VI.2 Etude de l'influence de la teneur initiale en phénol :

L'effet de la concentration initiale en phénol a été étudié. La solution synthétique à traiter contient dans tous les essais de l'eau oxygénée à une concentration de 50 mM/l, les autres conditions opératoires demeurent inchangées.

Nous avons fait varier la concentration initiale en phénol en introduisant des quantités adéquates de phénol, de façon à faire varier sa concentration dans le volume réactionnel de 50 à 400 mg/l. Tous les autres paramètres sont gardés constants durant toutes les manipulations.

L'irradiation se fait à l'aide de la même lampe KATADYN^(R) à 253,7nm. Les résultats sont rapportés sur la figure VI.3.

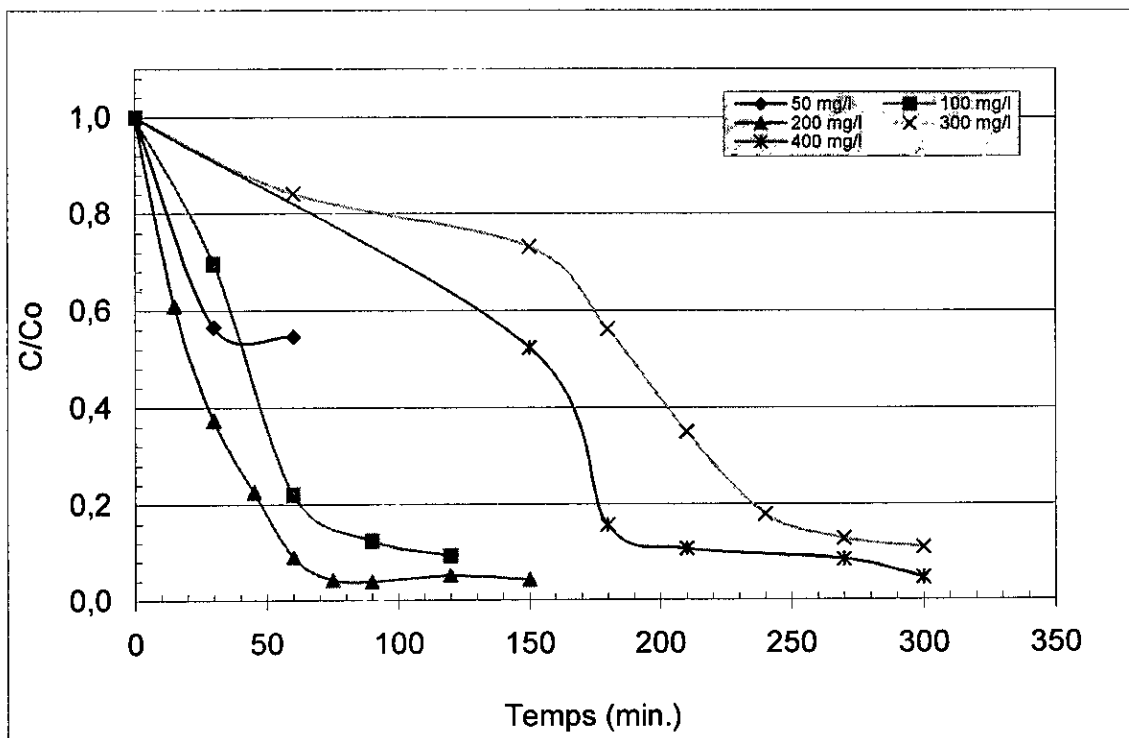


Figure N°VI.3 Influence de la teneur en phénols à 50 mM/l H₂O₂

L'examen des courbes expérimentales montre que le taux de dégradation diminue pour des concentrations initiales en phénol supérieures à 200mg/l. Ce qui peut être expliqué par une consommation (totale mais provisoire) des radicaux hydroxyles générés ce qui a fait retarder la dégradation par rapport à la concentration initiale de 200mg/l.

Quand aux concentrations de 100 et 50 mM/l, l'abattement n'est pas moins rapide pour la première, toutefois il demeure moins important par rapport à celui observé à 200 mg/l. Nous constatons aussi que la solution ayant une teneur de 50 mg/l en phénol a subi une dégradation très médiocre ou seulement un abattement de l'ordre de 50 % est constaté .

Cependant, les observations faites nous renvoi à l'hypothèse émise précédemment concernant l'existence d'un rapport entre la concentration du polluant et celle de l'oxydant entre donc le phénol et l'eau oxygénée.

VI.3 Etude de l'influence de la température sur le système combiné UV/H₂O₂ pour la dégradation du phénol :

L'effet de la température a fait également l'objet de cette étude. La solution synthétique de phénol à traiter à une concentration initiale en phénol de 200mg/l, et une concentration initiale en eau oxygénée de 50mM/l, ces concentrations ont été gardées constantes durant tout les essais.

Nous avons fait varier la température par régulation à l'aide d'un système bain-marie dans lequel est plongé la fiole contenant la solution à traiter, de façon à faire varier la température de 15 à 50°C. Tout les autres paramètres sont gardés constants durant toutes les manipulations.

L'irradiation se fait à l'aide de la même lampe KATADYN à 253,7nm. Les résultats sont rapportés sur la figure VI.4.

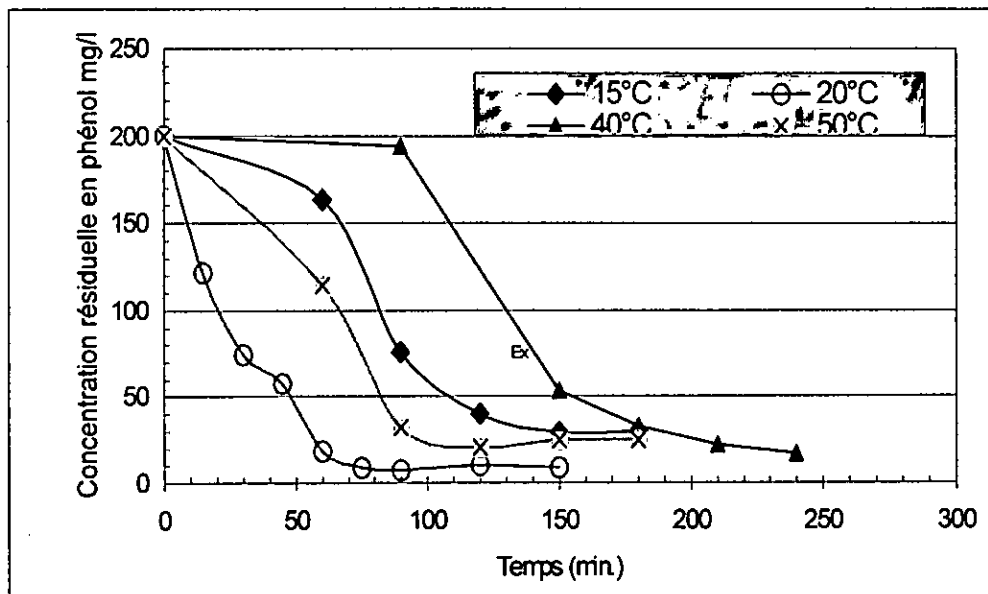


FIGURE N° VI.4 influence de la température sur la dégradation du phénol par le système UV/H₂O₂

La figure VI.4 montre l'existence d'une température optimale à laquelle correspond l'abattement le plus important.

Pour une plus grande lisibilité des résultats obtenus, nous avons rapporté le pourcentage d'abattement réalisé pour chaque manipulations aux temps 90 et 120 minutes sur la figure VI.5, qui montre justement que la cinétique est plus rapide à 20 et à 50°C qu'à 15 et 40°C.

Le tracé de l'histogramme donnant le pourcentage d'abattement du phénol à 20 et à 50°C à différents rapports représenté sur la figure VI.6, montre que quelque soit le rapport correspondant à 120 min. d'irradiation, l'abattement à T=20°C est plus important qu'à celui de la série de 50°C.

Le tracé de l'histogramme représentant le pourcentage d'abattement du phénol à T=20°C aux différents rapports (concentration en phénol/ concentration en eau oxygénée) rapporté sur la figure VI.7 confirme que la dégradation atteint son maximum au voisinage du rapport 4.

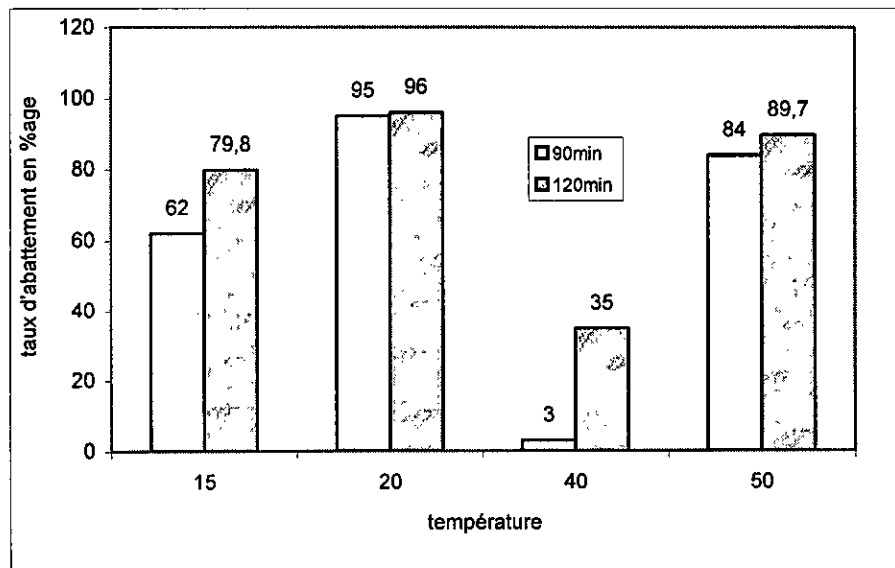


Figure N° : VI.5 Evolution de la dégradation du phénol par UV en présence d'H₂O₂ à 90 et 120min

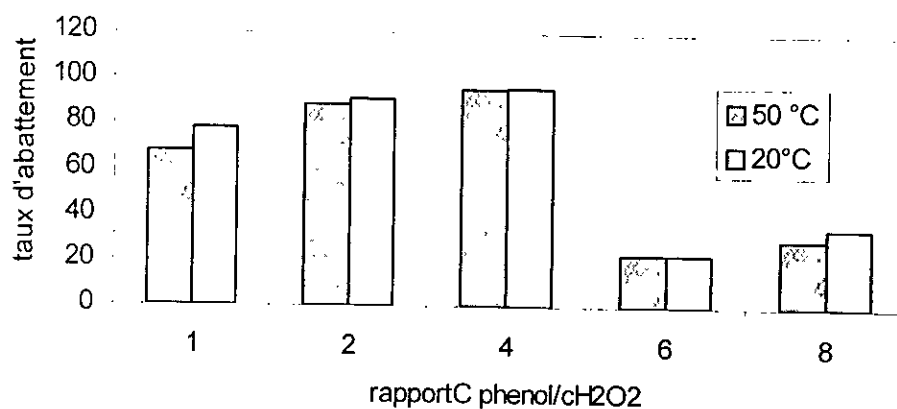


Figure N° : VI.6 Evolution de la dégradation du phénol par UV en présence d'H₂O₂ à 20 et à 50°C pour différents rapports (C phénol/C H₂O₂) à 30 min

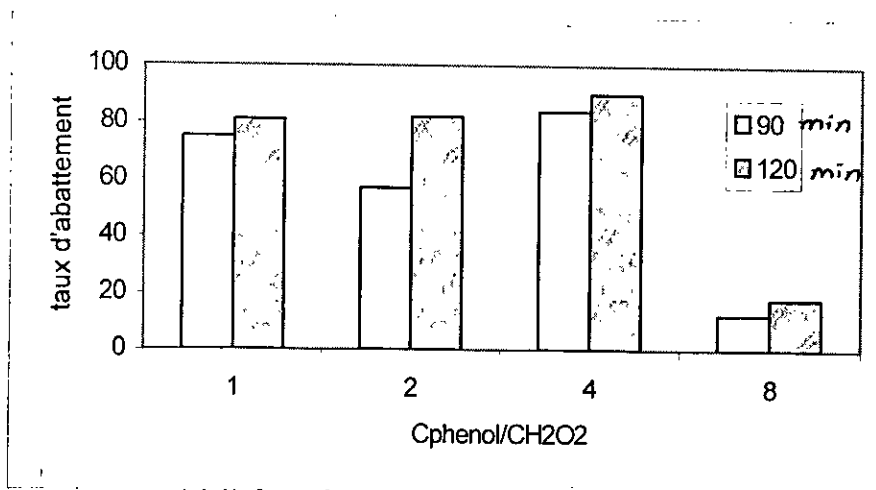


Figure N° : VI.7 Evolution de la dégradation du phénol par UV en présence d'H₂O₂ à 20 °C pour différents rapports (C phénol/C H₂O₂) à 90 à 120 min

VI.4 Etude de l'influence du pH initial sur la cinétique de dégradation du phénol par UV/H₂O₂ :

L'effet du pH initial de la solution synthétique à traiter a été étudié . Nous avons fait varier les pH initiaux par ajustement de notre solution par des solutions de NaOH et HCl à 1N. De façon à faire varier le pH dans le volume réactionnel .

Tous les autres paramètres sont gardés constants durant toutes les manipulations.

L'irradiation se fait en gardant constantes les concentrations initiales en phénol et en eau oxygénée de 200mg/l et de 100mM/l respectivement. Les résultats sont rapportes sur la figure VI.8.

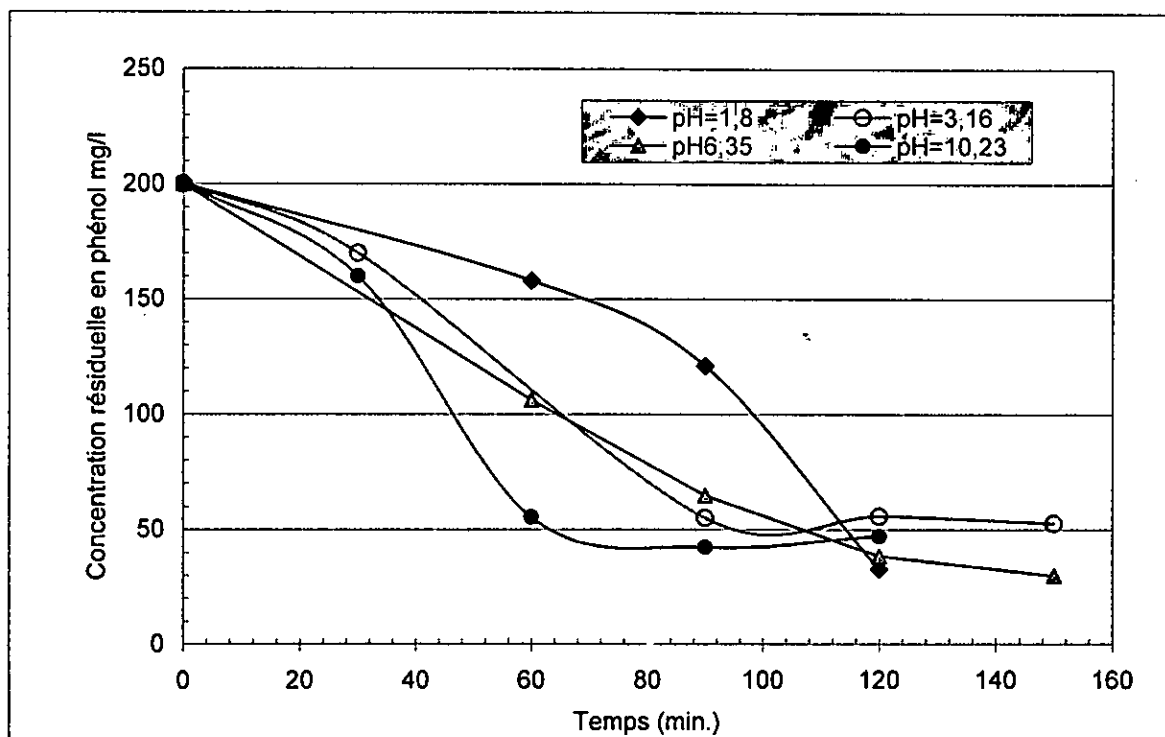


FIGURE N°VI.8. Influence du pH de la solution sur la cinétique de dégradation de phénol par U.V. à 253,7 nm en présence d'eau oxygénée.

L'observation des courbes de la figure VI.8 montre que la dégradation du phénol par le procédé combiné UV/H₂O₂ est plus rapide aux pH alcalins (10,23 et 6,35) Plus donc le pH est élevé plus la dégradation est rapide .

Cet effet peut être attribuer à un apport supplémentaire en radicaux hydroxyles qui correspond aux pH élevés.

VI.5 Etude de l'évolution du pH au cours de la dégradation :

Le but de cette manipulation consiste à suivre l'évolution du pH de la réaction de dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂. Cette manipulation est réalisée à titre complémentaire de la précédente afin de pouvoir justement comprendre l'intervention du pH dans ce type de réaction. Pour se faire nous avons suivi l'évolution du pH à l'aide d'une électrode spécifique de type WTW pour la dégradation d'une solution à 200mg/l de phénol et à 100mM/l d'eau oxygénée. Les résultats sont rapportés sur la figure VI.9

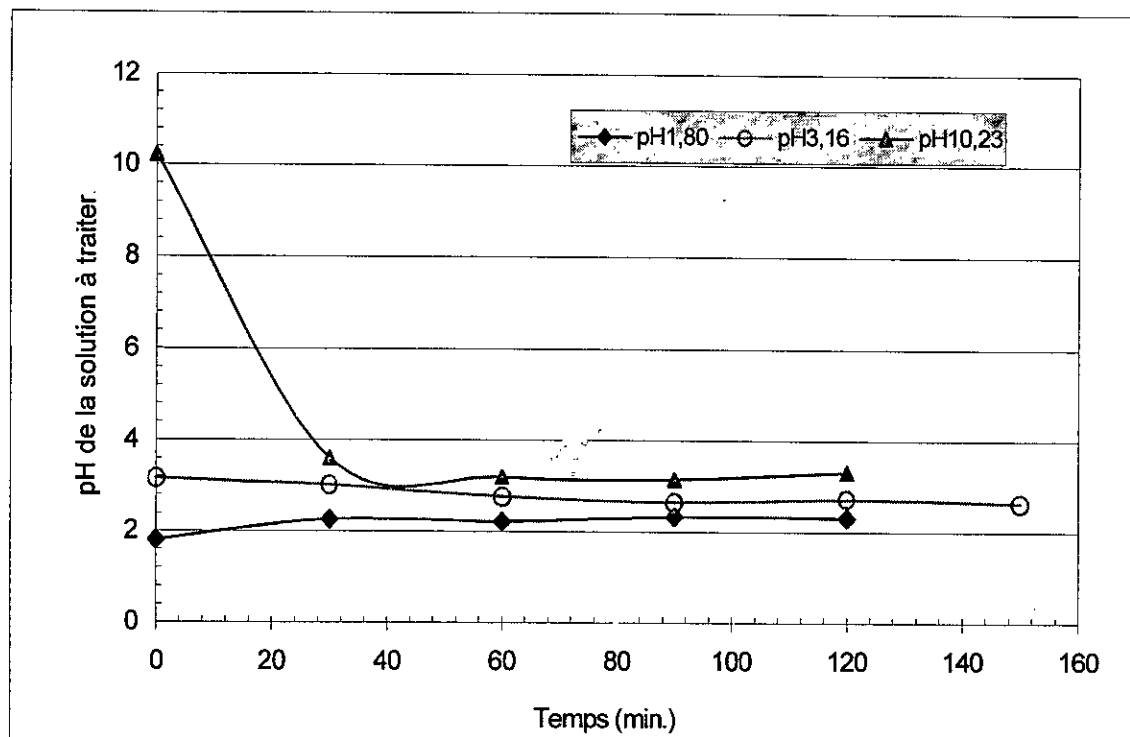


FIGURE N° VI.9 Evolution du pH de la solution aqueuse phénolée au cours des essais de dégradation par UV/H₂O₂ aux différents pH initiaux .

Nous constatons d'après la figure VI.9 que quelque soit le pH auquel la réaction a été déclenchée la valeur de ce dernier se stabilise presque pour chaque réaction.

Cette stabilisation est plus au moins proche pour les différents pH puisque les paliers sont observés entre les valeurs 2 et 4 du pH. Ce qui pourrait être expliqué par une atteinte d'un équilibre.

L'allure de ces courbes permet aussi de supposer que l'effet du pH n'est pas vraiment important dans notre cas mis à part sa contribution à l'accélération des réactions lors des premières minutes car l'apport en radicaux hydroxyles qui fait

suite à l'élévation du pH semble être insignifiant devant la quantité des radicaux hydroxyles générés par l'action combinée des UV et de l'eau oxygénée.

VI.6 Etude de l'influence de l'alcalinité sur la dégradation du phénol par le système (UV/H₂O₂) :

L'effet de l'alcalinité sur la dégradation du phénol par le système combiné UV/H₂O₂ a été étudié. La solution synthétique à traiter contient dans tous les essais de l'eau oxygénée à une concentration de 100 mM/l, et du phénol à 200 mg/l.

Nous avons fait varier le titre alcalimétrique en introduisant des quantités adéquates de CaCO₃, en mg/l de façon à faire varier la concentration des ions CO₃²⁻ dans le volume réactionnel de 100 à 800 mg/l. Ce qui correspond aux différents titres alcalimétriques retenus en degrés français. Tous les autres paramètres sont gardés constants durant toutes les manipulations.

L'irradiation se fait à l'aide de la lampe KATADYN à 253,7 nm. Les résultats sont rapportés sur la figure VI.10.

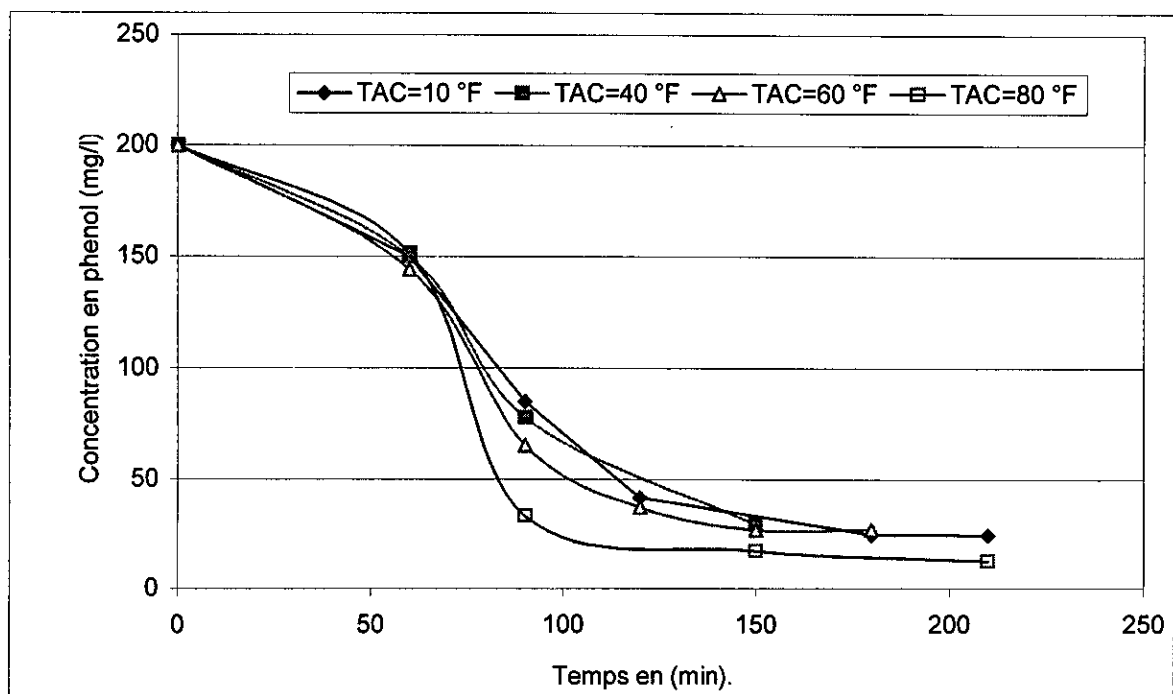


FIGURE N° VI.10 Influence de l'alcalinité sur la cinétique de la dégradation du phénol par traitement UV en présence d'eau oxygénée

D'après la figure VI.10 l'introduction des ions CO_3^{2-} , ne semble pas inhiber les réactions photolytiques ayant lieu lors de la dégradation du phénol dans notre cas

L'allure des courbes montre que plus le titre alcalimétrique est élevé plus la dégradation est importante (TAC = 80°F). La dégradation est plus au moins similaire pour les autres titres (10°F, 40°F, 60°F).

Cette allure pourrait être attribuer aux pH des solutions à traiter qui est varie proportionnellement avec les différents titres alcalimétriques étudiés, et donc la dégradation est plus importante pour le titre le plus important et donc pour le pH le plus élevé.

CONCLUSION

L'objectif de ce présent travail a consisté à étudier l'effet de la combinaison des radiations ultraviolettes avec un oxydant fort pour la dégradation d'un aromate à haut pouvoir toxique et difficilement dégradable d'une part . D'autre part à identifier quelques facteurs exerçant une influence sur ce type de dégradation par l'utilisation de plans expérimentaux en suivant une démarche méthodologique élaboré pour ce type de recherche.

Les résultats que nous avons obtenus tout au long de ce travail, nous permettent de tirer les informations suivantes :

Le système UV/H₂O₂ d'oxydation poussée diffère des autres procédés physico-chimique utilisés (adsorption, électrosorption) pour la dégradation du phénol. Du fait qu'il fait intervenir l'action de la lumière pour photolyser l'eau oxygénée pour générer des radicaux hydroxyles comme étant une étape d'initiation d'un enchaînement de réaction aboutissant à une minéralisation (complète ou partielle) du phénol.

Les plans expérimentaux élaborés au cours de cette étude ont consisté en premier lieu à une identification des facteurs exerçant une influence sur notre système combiné UV/H₂O₂ par le biais de la matrice d'Hadamard qui a montré l'influence de la concentration en eau oxygénée et celle du phénol, le temps d'irradiation ainsi que l'effet de la température.

Une étude complémentaire par l'utilisation de La matrice factorielle complète nous a permis un meilleur aperçu en introduisant les effets des interactions entres les facteurs c'est à dire l'action simultanée de ces facteurs qui ont été regroupé sous forme de modèle mathématique.

L'étude cinétique quand à elle a comportée en plus des effets des facteurs cités précédemment l'influence du pH et de l'alcalinité de la solution aqueuse dans laquelle le phénol a été dissous.

Les résultats ont montré qu'une concentration de 50 mM/l en rapport avec une concentration de 200 mg/l en phénol donne les meilleurs résultats. Il a été également observé que la dégradation est bien meilleure à 20 °C.

Les résultats ont aussi montré que la dégradation est plus importante aux pH alcalins et que l'alcalinité n'exerce pas une influence sur les réactions ayant lieu dans nos conditions opératoires mais c'est plutôt l'effet de l'augmentation du pH qu'elle induit qui semble l'emporter.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] [http:// www.md.ucl.ac.be](http://www.md.ucl.ac.be)
- [2] J. Rodier : Analyse de l'eau, 7ème édition, Paris (1984).
- [3] F. Fabre et R. Truhaut : Précis de toxicologie, Tome 1 , Edition Sedes, Paris (1985).
- [4] J.P. Duguet, B. Dussert , J. Malleval et F. Flessinger : Polymerization effects of ozone : Applications of the removal of phenolic compounds from industrial waste waters, Wat. Sci Tech, 19, 919- 930, (1987).
- [5] M.P. Fedorak et E.S Hurdey : Anaerobic treatment of phenolic coal conversion waste water in semi- continuous cultures, Wat. Res., 20,1, pp 113- 122 (1986).
- [6] Technique de l'Ingénieur, J 6020- 2046 (1997)
- [7] Journal officiel N°93-160 du 10 Juillet 1993 (1993).
- [8] S. Hassan, J.G Sublette et A Maule : Porphyrin- catalised dégradation of chlorinated phenols and nitro- substituted tolenes. Journal of Biotech. N° 24 195- 201 (1992).
- [9] M. D Gurol et R. Vatistas : Oxidation of phenolic compound by ozone and ozone + U.V radiation accomperative study ;Wat. Res. 21, 8 pp 895- 900 (1987).
- [10] M. D. Gurol et R. Vatistas : photolytic ozonation of phenols Wat. Sci, 19 ; pp 1177- 1180 (1987).
- [11] J. Masschelein : Ozone et ozonation des eaux ; 2^{ème} édition (1991).
- [12] A.J Drapeau et S. Jankovic Manuel de microbiologie de l'environnement, O.M.S. Genève pp 191- 195 ,(1977).
- [13] J.Traynard et Y.Beaudry ; La biocontamination de l'eau par le rayonnement ultraviolet ; l'eau,l'industrie, les nuisances ; N°127-; pp48- 49 (1989).
- [14] J.Barou S.Corre, P. Denis; Désinfection par UV des effluents issus d'une station d'épuration ; TSM ;N°5 ; ; pp 263-264. (1994)
- [15] J.Barou et al ; Désinfection des eaux par rayonnement UV ; l'eau, l'industrie, les nuisances ; N°178 ; p32. (1994)
- [16] S.Colorio ; Les UV dans le traitement des eaux ; L'eau, l'industrie, les nuisances ; N°170; pp 35-36. (1994).
- [17] <http://.apnet.com>.
- [18] Yung -Shuen Shen, Young Ku Et Kuen Chyr Lee ; The effect of light absorbance on the décomposition of Chloro-phénols by UV radiation and UV/H₂O₂ processes ; Wat. Res.29; 3 ; 907-914,(1995).

- [19] S.Guittonneau et al Comparative study of the photodégradation of aromatic compounds in water by UV and UV/H₂O₂ ; Environ. Techno.letters ; 9 ; pp 1115-1128. (1988)
- [20] O. Legrini et al Photochemical processes for water treatment ; Chem.. Revue 671-698. (1993)
- [21] P.Trambouse, J.P.Wauquier ; le développement des procédés de raffinage et pétrochimie ; Edition Technip, Paris (1975).
- [22] P.Duea, M.Girault Analyse de la variance et plans d'expériences ; Edition Wiley Interscience (1978).
- [23] R.Perrin et J.P.Scharff ; Chimie industrielle (1) ; Masson ; ; pp 259-316. Paris (1995)
- [24] V.Pavlic, U. Saxena ; Che.Eng ; 76 ; 21 175-180. (1969)
- [25] A.Liorzou Initiation pratique à la statistique ; Edition Eyrolles; Paris (1979).
- [26] J.D. Lagrade ; Initiation à l'analyse des données ; Edition Dunod pp31-38. Paris (1983)
- [27] P.L.Yue, O. Legrini, AiChE Nat. Meeting, San Francisco, (1989).
- [28] P.L.Yue, P. L.; O. Legrini, . Wat. Pollut. Res. J. Can. 27 (1), 123-137(1992)
- [29] Schaller, F.; Ollram, F. Water Supply 1989, SS19-11-SS19-13 (1989).
- [30] G.R. Peyton, Glaze R., Photochemistry of Environmental Aquatic Systems; American Chemical Society: Symposium Series 327, Washington, DC, 76-88. (1986)
- [31] D.J. Zeff, ; J.T Barich, in Symposium on Advanced Oxidation Processes and Treatment of Contaminated Water and; Wastewater Technol. Center- Burlington, Ontario, Canada, 1990.
- [32] L. Jakob, O. Legrini, ; E.Oliveros,; A. Braun, Photocatalytic and photolytic degradation of nitro-o-xylenes containing industrial waste waters; EPFL: Lausanne, Switzerland, 1992 (résultats non publiées cité par 29).
- [33] Sundstrom, D. W.; Klei, H. E. NTIS publ. nr. PB87-149357,(1986)
- [34] D.G Hager, Innovat. Hazard. Wasti Technol. Ser. 2,143-153.(1990)
- [35] D.G.Hager, C.G. Loven, C.I.Giggy, Chemical Oxidation Destruction of Organic Contaminants in Groundwater. Nati. Conf. Exhib. Washington DC, (1987).