

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DELA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1

UFAS (Algérie)

MEMOIRE

Présenté à la faculté de technologie

Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

OPTION : Génie Electrochimique

Par

M^{me} : GUERGOUR Saida

THEME

**Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux
usées par Electro-Fenton**

Soutenu le : 07 / 12 / 2014

Devant un jury composé de :

Mr : SEKKI A

Prof à l'université de Sétif 1

Président

Mr : NAAMOUNE F

Prof à l'université de Sétif 1

Rapporteur

Mr : KAHOUL A

Prof à l'université de Sétif 1

Examineur

Mr : CHEBLI D

Dr à l'université de Sétif 1

Membre invité

REMERCIEMENTS

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide (LEES) de l'Université Ferhat ABBAS de Sétif.

En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur NAAMOUNE Farid., Professeur à l'université Ferhat ABBAS, pour avoir accepté de m'encadrer et de me diriger ainsi que pour les discussions enrichissantes. Merci pour ces conseils, orientations et ses encouragements.

Je tiens également à remercier et à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur CHEBLI D, Maître assistant à l'Université F. ABBAS, pour ses conseils et son soutien moral et matériel.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur SEKKI A , Professeur à l'Université F. ABBAS, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger mon travail et d'en présider le jury.

Je remercie vivement Monsieur KAHOUL A, Professeur à l'Université F. ABBAS, ainsi que Monsieur CHEBLI D, Maître assistant à l'Université F. ABBAS, d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

En fin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Dédicace

A la mémoire de celui qui me maquera toujours, mon père ;

A ma mère, mes sœurs et mes frères ;

A mon marie : BOUGUERRA M ;

A la soleil de ma vie : ma fille Ritedj

A tous ceux et celles qui me sont chers ; Avec

toute mon affection

Sommaire

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

Chapitre I :

Les colorants et méthodes classiques d'épuration

1-1-Les différentes utilisations d'eau.....	5
1-1-1-Principaux usages	5
A-agricultures	7
B-Industrie	7
C-Agglomération urbaine	7
1-2-Epuration des eaux	8
1-2-1-Filtration	8
1-2-2-Ebullition	9
1-2-3-Filtrage au carbone.....	9
1-2-4-Distillation.....	9
1-2-5-Osmose inverse.....	9
1-2-6-Hyper filtration	9
1-2-7-Chromatographie par échange d'ions	9
1-2-8-Photo-oxydation.....	10
1-3-La pollution de l'eau et le traitement appliqué sur les eaux usées	10
1-3-1-Introduction	10
1-3-2-Les différentes formes de la pollution des eaux.....	10

1-3-2-1-La pollution chimique	10
A-Pollution chimiques d'origine minérale.....	11
B-Pollution chimique d'origine organique	11
1-3-2-2-La pollution bactériologique	11
1-3-2-3- La pollution thermique.....	11
1-3-2-4- La pollution radioactive.....	11
1-4-LES PARAMETRES DE POLLUTION : « physique-chimique ».....	11
1-4-1-paramètres physiques.....	11
A-Température.....	11
B-Matières en suspension (M.E.S).....	12
C-Matières volatiles en suspension (M.V.S).....	12
D- pH	12
1-4-2-Paramètres chimiques :.....	12
A-Demande biochimique en oxygène « D.B.O5 »	12
B-Demande chimique en oxygène D.C.O.....	12
C-L'azote	12
D- phosphore	12
E -Les Chlorures	13
F-Soufre et des composants Soufrés	13
1- 5-LES EAUX USEES :.....	13
1-5-1-Définition.....	13
1-5-2-Catégories d'eaux usées :.....	13
A- Les eaux usées domestiques.....	13
B- Les eaux industrielles.....	13
C- Les eaux pluviales.....	14
1-5-3-traitement des eaux usées	14
1-5 3-1-les objectifs d'épuration des eaux usées	14
1-5-3-2- Les étapes et procédés de traitement des eaux usées.....	15
A- Le relevage	15

B- Les prés-traitements	16
C- Le traitement primaire.....	16
D- l'élimination biologique des matières polluantes	16
E- Les traitements biologiques.....	17
1-6- les procédés biologiques.....	17
1-6-1-Les procédés biologiques extensifs	17
1-6-2-Les procédés biologiques intensifs.....	17
1-6-3-Les installations à « boues activées » fonctionnent selon le principe des « cultures libres »	17
1-6-4-Les installations à « cultures fixées » peuvent recourir a différents types de supports pour les cultures bactériennes.....	18
1-6-5-Les nuisances liées aux stations d'épuration :	18
A- Le traitement des odeurs	18
B- Les contrôles.....	19
1-6-6-L'auto surveillance	19
A- Les contrôles officiels.....	20
B- Les contrôles sur documents	20
C- Les contrôles sur place	20
Conclusion	20
1-7- Les colorants textiles.....	21
1-7-1- Généralités.....	21
1-7-2- Classification de colorants textiles	22
1-7-2-1- Classification chimique.....	22
1-7-2-2- Classification tinctoriale.....	23
1.8- Les Colorants azoïques	25
1.8.1. Historique	27
1.8.2. Propriétés physico- chimiques	27

Chapitre 02 :

Les Procède d'Oxydation Avances.

II.1 INTRODUCTION	29
(1) Les procédés d'oxydation homogène.....	30
(2) La photolyse homogène UV	30
(3) La photocatalyse hétérogène.....	30
(4) La radiolyse	30
(5) Les procédés électrochimiques d'oxydation	30
II.2 Les radicaux hydroxyles.....	31
II.2.1 cinétique de réaction des radicaux HO•	31
II.2.1.2 Réactions parasite.....	32
II.2.2 Mécanismes de dégradation	33
II.2.2.1 Addition électrophile sur les noyaux aromatiques	33

II.2.2.1.2. Produits de rupture du noyau.....	35
II.2.2.1.3. Produits de polymérisation	35
II.2.2.2 Addition électrophile sur les alcènes.....	36
II.2.2.3 Abstraction d'atomes d'hydrogène.....	36
II.2.2.4 Transfert électronique.....	36
II.3 Production des radicaux HO [•]	37
II.3.1 Procédé d'ozonation.....	37
II.3.1.1 Ozonation (O ₃).....	37
II.3.1.2 Peroxonation (H ₂ O ₂ /O ₃).....	38
II.3.2 Procédé Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂).....	38
II.3.2. Mécanisme de décomposition de H ₂ O ₂ par Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ en Solution aqueuse..	39
II.3.3 Procédé photochimique Homogène UV.....	42
II.3.3.1 Photodissociation directe (UV).....	42
II.3.3.2 Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV).....	43
II.3.3.3 Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV).....	43
II.3.3.4 Photolyse de H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ / UV).....	44
II.3.4 Photocatalyse Hétérogène (TiO ₂)	45
II.3.5 Procédé électrochimique d'oxydation avancée	46
II.3.5.1 oxydation directe.....	47
II.3.5.2 Oxydation indirecte.....	47
II.4 Le procédé électro-fenton.....	48
II.4.1 Un procédé catalytique.....	49
II.5 Conclusion.....	53

Chapitre 03 :

Méthodes expérimentaux utilisés

III-partie expérimentale.....	54
III-1-spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (U-V)	54
a-Principe de l'UV-Vis.....	54
b- Domaine de l'ultraviolet et du visible.....	54
III-2 Méthode potentiostatique.....	55
III-3 Méthode galvanostatique	56

Chapitre 04 :

IV-1 : Conditions expérimentales	57
IV -2- Le dispositif expérimental :	57
IV .2.1 Les cellules électrolytiques :	58
IV .2.2 Le colorant bleu de méthylène :	58
IV.2.3 Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène :.....	59
IV.2.4 Toxicité du bleu de méthylène :.....	59
IV.2.5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé:.....	59
IV.3 Le spectre d'absorption du colorant :	60
IV.3.1 La droite d'étalonnage :	61
IV.3.2 Paramètres expérimentaux affectant la dégradation :.....	61
IV.3.3 La dégradation de méthyle bleu sur l'électrode en gravite :	61
IV. 3.3.1 Effet de concentration sur la dégradation du bleu de méthylène :.....	62
IV.3.3.2 : Effet de l'électrolyte support :	64
IV .3.3.3 : Effet de type d'électrode :.....	66
IV.3.3.4 : Effet de l'acide pour fixer le pH :.....	67
IV.3.3.5 : Effet de pH :.....	68
IV.3.3.6 : Effet de catalyseur :.....	70
IV. 3.3.7 : Effet de la densité du courant :	72
IV. 3.3.8 : Effet de volume de H ₂ O ₂ :	75
IV.3.3.9 : Effet de la température :.....	77
Conclusion	79

LEXIQUE

ANNEXES

Références bibliographique

Liste des tableaux :

CHAPITRE I :

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissant.....	22
Tableau I.2. Liste des amines aromatiques dont la présence est limitée.....	27

CHAPITRE II :

Tableau II .1 : Potentiel d'oxydoréduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide	30
Tableau II.2. : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO' par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	32
Tableau II.3. : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur aromatique.....	34
Tableau II.4. : Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H_2O_2 catalysée par Fe^{II}/Fe^{III}	41

CHAPITRE IV :

Tableau IV-1 : absorbance à 636 nm en fonction de la concentration des étalons	61
Tableau IV.2: évolution de la concentration du bleu de méthylène (10 mg/l) en fonction du temps	62
Tableau IV.3 : évolution de la concentration du bleu de méthylène ($25mg\ l^{-1}$) en fonction du temps	62
Tableau IV.4 : évolution de la concentration du bleu de méthylène ($40mg\ l^{-1}$) en fonction du temps.....	62
Tableau IV .5 : Evolution de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps pour C ($k_2SO_4 = 0.05M$).....	64
Tableau IV .6: Evolution de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps pour C $k_2SO_4 = 0.1M$	64
Tableau IV .7: Evolution de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps pour C $k_2SO_4 = 0.2M$	64
Tableau IV -8 : Evolution de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps pour l'électrode de Pt :.....	66
Tableau IV -9: Evolution de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps pour l'électrode de gravite	66
Tableau IV .10 : Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour HNO_3	68
Tableau IV.11 : Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour H_2SO_4	68
Tableau IV.12 : Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour $pH = 2$	69

Tableau IV.13 : Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
pH = 3.....	69
Tableau IV .14 : Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
pH = 4.....	69
Tableau IV .15: Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
C (Fe²⁺ = 0.05M).....	71
Tableau IV .16: Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
C (C_u²⁺ = 0.05M)	71
Tableau IV.17: Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
i = -3 mA/cm².....	73
Tableau IV .18: Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
i=-5 mA/cm².....	73
Tableau IV-19: Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
i = -10 mA/cm².....	73
Tableau IV-20: Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
i = -30 mA/cm².....	73
Tableau IV .21 : Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
V(H₂O₂) = 1ml.....	75
Tableau IV.22: évolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
VH₂O₂ = 3ml	75
Tableau IV.23: évolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
VH₂O₂=5ml	76
Tableau IV.24: évolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
VH₂O₂ = 10ml	76
Tableau IV .25 : Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
T = 25°C	77
Tableau IV .26 : Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
T = 45°C	77
Tableau IV.27: Evolution de la concentration de méthyle bleu en fonction du temps pour	
T = 65°C	77

Liste des figures :

CHAPITRE I :

Figure I -1 usage de l'eau par catégorie.

Figure I -2 : cycle d'eau dans une agglomération urbaine.

Figure I.3 colorant diazoïque dissymétrique.

CHAPITRE II :

Figure II.1. Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro-Fenton Oturan (2000).

CHAPITRE IV :

Figure IV-1 : Montage électrochimique de mesure.

Figure IV .2 : spectre d'absorption

Figure IV .3 : Courbe d'étalonnage à 636 nm pour le dosage de méthyle bleu.

Figure IV.4 : L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de décomposition.

Figure IV .5 : l'effet de l'électrolyte support.

l'effet de la densité du courant sur la dégradation du colorant.

Figure IV.6 : L'effet de type de l'électrode.

Figure IV -7 : l'effet de nature de l'acide pour fixer le pH.

Figure IV -8 : l'effet de pH.

Figure IV .9 : l'effet de catalyseur.

Figure IV .10: l'effet de la densité du courant sur la dégradation du colorant.

Figure IV .11 : comparaison des cinétiques de dégradation de méthyle bleu . l'effet de volume H_2O_2 .

Figure IV .12 : l'effet de volume H_2O_2 .

Figure IV .13: l'effet de la température.

ANNEXE :

Figure A .1 : Classification conceptuelle des procédés d'oxydation Fenton.

Abréviations et symboles

MB	Bleu de méthylène
C	Concentration au temps t
C ₀	Concentration initiale
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène (mg O ₂ /L)
ECS	electrode au calomel saturé
h	Heure
IARC	Agence internationale de recherche sur le cancer (International Agency for research on cancer)
k _{abs}	Constante de vitesse d'oxydation absolue
k _{app}	Constante de vitesse d'oxydation apparente
L	Litre
mA	milliampère
mL	millilitre
mM	millimole / Litre
min	Minute
mol	mole
M	mole / Litre
Φ	Rendement quantique
POA	Procédé d'oxydation avancée
s	seconde
t _R	Temps de rétention (min)
T	Température (°C)
US EPA	Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (United-States Environmental Protection Agency)
V	Vol
E-F	Eléctro-Fenten
Pt	platine
TC	Tige de carbone

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

*INTRODUCTION

En l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Estimée à 400 milliard de m³ en 1900, elle s'élevait à 7 000 milliard de m³ en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau (Blieffert, 2001) et les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsables de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel, auxquels s'ajoute les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains.

Depuis quelques années, des efforts relativement soutenus sont réalisés : développement de procédés moins consommateurs d'eau, recyclage de l'eau dans les procédés existants, modernisation des systèmes d'exploitation, etc.

L'environnement et l'eau représentent désormais à eux seuls 3% des investissements globaux des entreprises (Planistat, 2002). Malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. La collecte et le traitement des eaux usées domestiques seront obligatoires sur l'ensemble du territoire d'ici 2005.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose (Desjardins, 1997). Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé.

La France a pris conscience de la nécessité impérieuse de protéger, contre la pollution, ses réserves en eaux à partir de 1964. Cette loi-cadre sur l'eau du 16 décembre 1964 et ses décrets d'application ont instauré une gestion de l'eau dans son cadre naturel. L'état nous a doté d'une loi permettant une gestion réglementaire rationnelle des ressources en eau et offrant la possibilité par l'intervention des

INTRODUCTION GENERALE

agences financières de Bassin, à la fois d'introduire une incitation économique à la réduction des pollutions et de dégager des moyens de financement des ouvrages de dépollution d'intérêt commun. La loi sur l'eau du 3 Janvier 1992 a relancé la politique de l'eau en décrétant que l'eau faisait partie du patrimoine de la nation. Sa protection, sa mise en valeur et le développement de sa ressource utilisable sont d'intérêt général.

La gestion de la ressource en eau vise à assurer :

- la préservation des écosystèmes aquatiques et des zones humides,
- la protection et la restauration de la qualité des eaux superficielles et souterraines, • le développement et la protection quantitative de la ressource en eau de manière à satisfaire ou à concilier les exigences liées à la santé publique, aux activités économiques de loisirs,
- un développement économique de l'eau : il faut avoir conscience qu'elle peut devenir rare et chère.

En définitif, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention est donc essentielle et repose sur les 3 aspects suivants :

- 1) **L'aspect réglementaire** qui consiste à fixer des normes,
- 2) **L'aspect sanitaire** comporte en particulier le contrôle technique des installations,
- 3) **L'aspect scientifique** et technologique enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution .

Malgré tout il reste encore beaucoup de travail à faire notamment en ce qui concerne les effluents des industries textiles. Ces rejets font partie des eaux usées les plus maltraitées et sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et biotoxicité accrue à l'égard des bactéries (Arslan, 2001; Walker et Weatherley, 2001). La pollution par les déchets organiques toxiques est plus insidieuse qu'une pollution directe (odeur, couleur, trouble) car moins remarquable. La santé des organismes vivants se détériore lentement, leur vie est raccourcie, leur descendance pourra être atteinte de malformations, leur probabilité d'être atteint par un cancer

INTRODUCTION GENERALE

augmentera...La faune aquatique n'est pas la seule concernée. Nous ingurgitons ces mêmes polluants toxiques sans les avoir, par la biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants, végétaux, fruits, légumes...

Les procédés de traitement biologique, d'adsorption et de coagulation/floculation sont inopérants sur ces colorants bio-réfractaires et solubles (Pagga et Brown, 1986). Or les sous-produits de dégradation sont plus dangereux la plupart du temps que les colorants eux-mêmes

(IARC, 1982 ; EPA, 1998 ; Culp et al., 2002). L'oxydation par l'ozone et l'hypochlorite sont des méthodes efficaces de décoloration, mais ne sont pas souhaitables à cause de leur forts coûts en équipement et fonctionnement, ainsi que la génération d'une pollution secondaire à partir des chlore résiduel. Durant les dernières années, on a pu constater un engouement pour le développement des méthodes électrochimiques, telles que l'oxydation anodique et l'électro-oxydation, pour la destruction des polluants organiques toxiques et bio-réfractaires.

Cependant l'oxydation anodique requiert généralement de fort voltage (Vlyssides et al.,1999) ou des électrodes en matériaux spéciaux, tel que Pt/Ti (Vlyssides et al.,1999), PbO_2 (Schümann et Gründler, 1998), dopé en SnO_2 (Comminellis et Pulgarin,1993),diamant dopé en bore (Gandini et al., 2000), etc.

Des méthodes alternatives basées sur l'électro-oxydation indirecte moins contraignantes ont rapidement vu le jour. Ces procédés impliquent l'électro-génération d'oxydants forts tels que ClO^- obtenu par oxydation anodique de Cl^- en milieu alcalin (Yang, 1999) ou H_2O_2 formé par la réduction de O_2 à une électrode de graphite (Do et Chen, 1994 ; Brillas et al., 1995). Cette dernière méthode est la plus attractive car l'oxydant résiduel peut se décomposer lui-même ne laissant pas de pollution secondaire. Cependant cette application directe pour le traitement des polluants est limitée par ses capacités insuffisantes d'oxydation.

Pour résoudre ce problème, des sels de fer ferrique ou ferreux sont introduits dans le milieu. Par application d'un courant électrique, le catalyseur est continuellement régénéré dansle milieu réactionnel et réagit avec le peroxyde d'hydrogène électrogénéré pour former des radicaux



INTRODUCTION GENERALE

hydroxyles (HO[•]) par réaction chimique dite de Fenton. Ce sont ces oxydants puissants qui sont responsables de la complète minéralisation de la matière organique. De récentes études ont appliqué le procédé Electro-Fenton à la dégradation d'une variété de composés organiques incluant pesticides, polluants industriels, biphényles polychlorés, solvants chlorés et colorants organiques (Brillas et al., 1998 ; Chou et al., 1999 ; Lin et Chang, 2000 ; Oturan et al., 2000; Guivarch et al., 2003a, 2004). L'avantage de ce type de procédé est sa non-sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Ainsi le choix du procédé d'oxydation avancé basé sur la génération électrochimique indirecte de radicaux hydroxyles, communément appelé procédé Electro-Fenton, nous a paru le plus judicieux, pour le traitement de rejets chargés de colorants synthétiques toxiques. Au cours des

différents chapitres de cette étude, il sera expliqué dans une partie bibliographique, l'intérêt de traiter ce type de composés et comment les procédés électrochimiques d'oxydation avancée peuvent être appliqués sur ces produits chimiques. Les chapitres consacrés aux résultats de cette étude, mettront en évidence l'efficacité du procédé quant à la minéralisation des colorants azoïques et triphénylméthanes, ainsi que les mécanismes de réaction engagés avec les radicaux hydroxyles. Il sera également montré que les performances de ce type de traitement électrochimique peuvent être significativement améliorées en faisant varier les paramètres expérimentaux impliqués dans le système.

Pour l'atteindre nous avons divisé notre travail en deux parties :

Partie1 : étude bibliographique

- Chapitre1 : Les colorants et méthodes classiques d'épuration.
- Chapitre2 : Procédés d'oxydation avancée.

Partie2 : Etude expérimentale :

- Chapitre3 et 4 : Les méthodes expérimentales et leurs applications pour la dégradation du bleu de méthylène par procédé électro-fenton .
- Conclusion.

Chapitre I :

Les colorants et les méthodes classiques D'épuration

I-1- Les différentes utilisations d'eau :

L'eau quelle soit douce saumâtre ou saline, constitue l'élément le plus importantes nécessaires au développement économique et sociale d'une région donnée.

En effet les activités humaines utilisant de l'eau pour une multitude de fins en passant par l'usage résidentiel (boisson, cuisine, buanderie...) jusqu'au développement des ressources aquatiques (pisciculture.....).

La quantité d'eau et sa qualité sont fonction des besoins de l'usager et des moyens disponibles pour obtenir la quantité désirée.

Plusieurs facteurs interviennent, parmi les quels la population, le développement industriel et agricole, le climat et la capacité financière des institutions gouvernementales et autres [1].

I-1-1-Principaux usages :

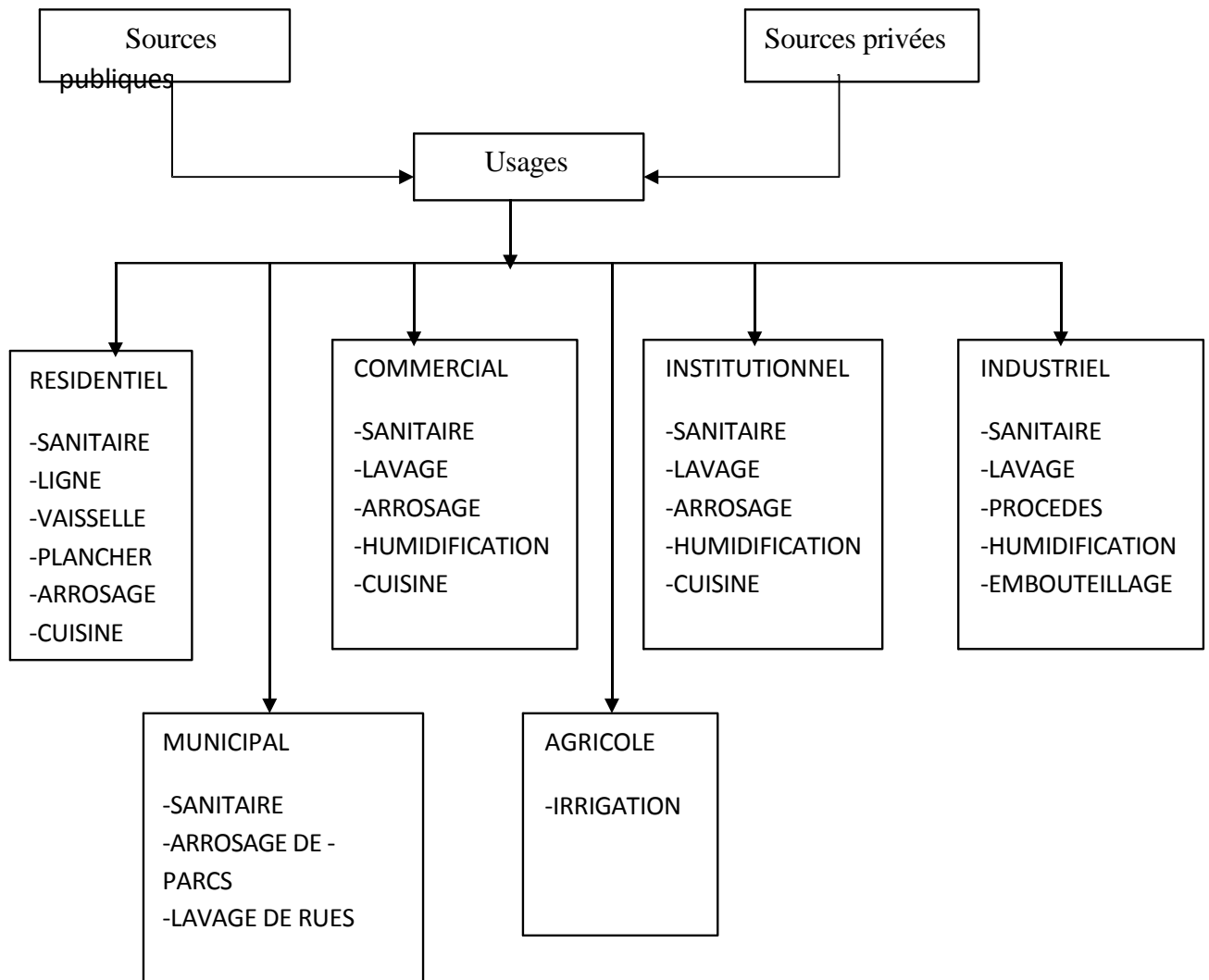
Les principaux usagés de l'eau peuvent être classés selon les secteurs suivants :

- agriculture
- industrie
- agglomération urbaine

Chaque secteur nécessite une eau ayant des propriétés physiques et chimiques spécifiques.

Le diagramme montre les devers usagés de l'eau pour certaines catégories.

Figure I -1 : usage de l'eau par catégorie [2].



A-agriculture :

Dans les régions arides et semi-arides, l'eau pour l'irrigation est un facteur essentiel au développement agricole. Les demandes dans ce secteur sont saisonnières, très fortes en été et moyennes ou faibles le reste de l'année.

La quantité de l'eau requise pour l'irrigation varie selon la nature de la récolte. Il est important de noter que 50% de l'irrigation dans les zones arides et semi-arides est utilisée sous formes d'évapotranspiration et d'eau dans le produit agricole.

Le reste de l'eau consommée s'infiltré dans le sol et constitue le flux de retour aux eaux souterraines et aux eaux de surfaces.

B-Industrie :

Les eaux dans ce secteur servent aux procédés de fabrication et au refroidissement des équipements. La demande est variable selon le type de l'industrie et la capacité de production. Les eaux de refroidissement peuvent être, soit des eaux douces soit des eaux salines, elles sont généralement retournées aux sources et subissent très peu de pertes et de transformation de qualité.

Quant aux eaux de procédés, on estime que les pertes par évaporation et par inclusion dans les produits fabriqués sont inférieures à 10%, presque 90% des eaux de procédés subissent une détérioration de la qualité et constituent des eaux usées industrielles à caractère polluant.

Le retour de ces eaux usées aux sources sans traitement préalable crée de sérieux problèmes de pollution au milieu récepteur.

C-Agglomération urbaine :

Les agglomérations urbaines constituent des centres de fortes demandes et de fortes consommations d'eau douce de surface et d'eau douce souterraines.

L'eau est utilisée par les usagers résidentiels et commerciaux pour la boisson, la cuisine, les besoins sanitaires, l'arrosage des plantes et des gazons, les piscines publiques et privées. Le lavage des rues, les incendies et diverses activités municipales comme les parcs. (**Figure I-2**) Bien que l'eau pour la boisson est essentielle à notre bien être, elle représente seulement 07. % de la quantité d'eau douce retirée de la source.

La consommation d'eau dans les agglomérations urbaines varie continuellement d'une journée à une autre et d'une saison à une autre compte tenu des divers usages.

-La figure suivant montre un cycle schématisé et simplifié de l'eau dans une zone urbaine.

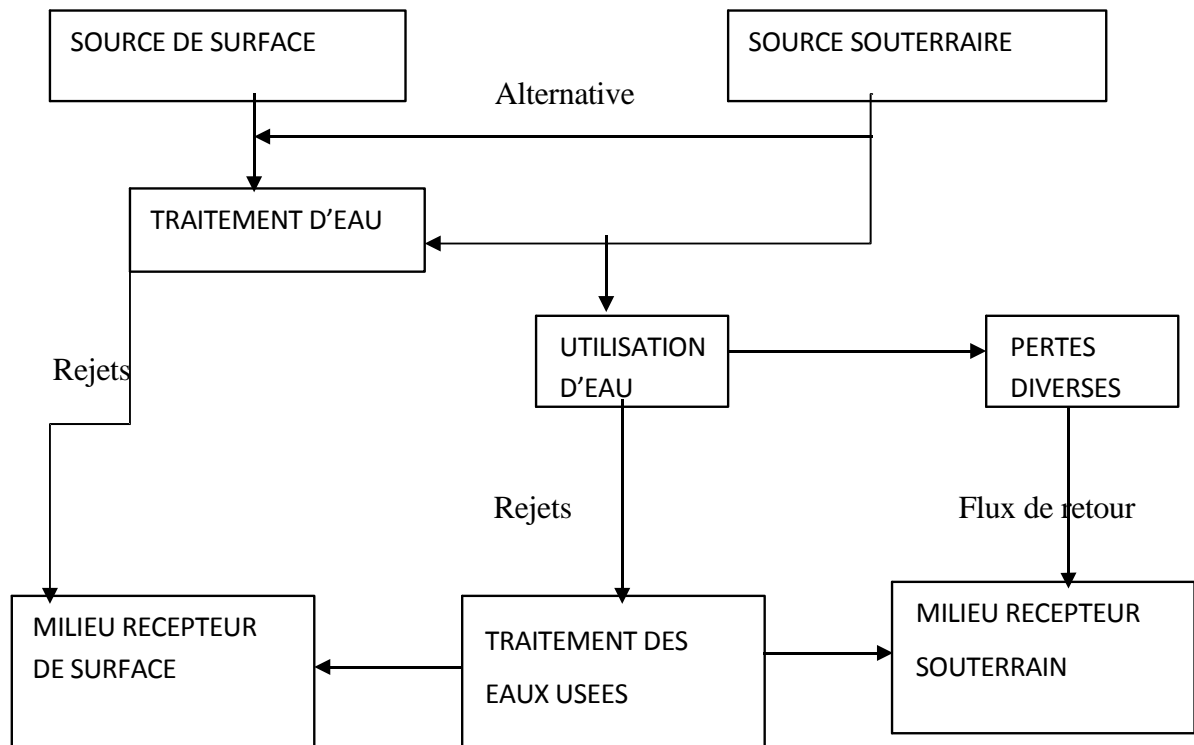


Figure I -2 : cycle de l'eau dans une agglomération urbaine

I-2- Epuration des eaux :

L'eau pure ou relativement pure est nécessaire à beaucoup d'applications industrielles et à la consommation humaine. Les humains ont besoin d'eau sans trop de sels et autres impuretés, comme des produits toxiques ou des bactéries pathogènes [3].

-Les méthodes courantes pour purifier l'eau :

I-2-1- Filtration :

L'eau est passée à travers un filtre qui intercepte les petites particules. Plus petites sont les mailles du filtre, plus petite doit être une particule pour passer. La filtration n'est pas suffisante, mais est souvent nécessaire comme étape préparatoire, pour empêcher les plus grosses particules d'interférer avec les méthodes de purifications plus avancées. On distingue la filtration (quelques micromètres), de la microfiltration (de 1 à 0,1 micromètres), de l'ultrafiltration (jusqu'à 0,0001 micromètre). L'ultrafiltration permet d'obtenir une eau purifiée au niveau particulaire et bactérien.

I-2-2- Ebullition :

L'eau est maintenue à ébullition un temps suffisamment long pour inactiver ou tuer les microorganismes qui vivent dans l'eau à température ambiante. L'ébullition n'élimine pas les solutés qui ont une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau, au contraire leur concentration peut augmenter si l'eau s'évapore. L'autoclave et la Cocotte minute raffine et améliore le procédé en y ajoutant une pression élevée, qui évite la fuite de l'eau et augmente sa température avant ébullition.

I-2-3- Filtrage au carbone :

Le charbon de bois, un composé à haute teneur en carbone, absorbe beaucoup d'autres composés dont certains toxiques. Le chlore est éliminé par catalyse et les organiques sont dissous par absorption. L'eau est passée à travers du charbon actif (issu du charbon), pour la purifier de ces composés. Cette méthode est surtout utilisée pour filtrer l'eau des ménages et l'eau des aquariums. Elle permet aussi d'éviter le colmatage par les composés organiques dissous.

I-2-4- Distillation :

On fait bouillir l'eau de façon à produire de la vapeur, qui s'élève, et est mise en contact avec une surface refroidie où la vapeur se condense à nouveau en eau et peut être recueillie. Les solutés ne se vaporisent normalement pas et restent ainsi dans la solution mise à bouillir. Cela dit, même la distillation ne purifie pas complètement l'eau, du fait de contaminants ayant à peu près la même température d'ébullition que l'eau, et de gouttelettes d'eau non vaporisée transportées avec la vapeur.

I-2-5- Osmose inverse :

Une forte pression mécanique (en milliers d'hectopascals) est appliquée à une solution impure pour forcer l'eau à passer à travers une membrane semi-perméable. On appelle cela l'osmose inverse parce que l'osmose normale verrait l'eau pure se déplacer dans l'autre sens pour diluer les impuretés. L'osmose inverse est en théorie la meilleure méthode pour la purification à grande échelle de l'eau, mais il est difficile de créer de bonnes membranes semi-perméables. Selon de type de membrane.

I-2-6- Hyper filtration :

Obtient 85 à 98% d'élimination des ions inorganiques, 99% des colloïdes, bactéries, pyrogènes et virus, 88 à 98% d'élimination de la silice. Cette méthode est parfois appelée hyper filtration.

I-2-7- Chromatographie par échange d'ions :

Dans ce cas, l'eau est passée à travers une colonne de résine qui capte les ions en libérant en échange d'ions hydroxydes (pour les ions négativement chargés : sulfates, carbonates...) ou hydronium (pour les ions positifs : calcium, magnésium, autres métaux...qui se recombinent pour reformer de l'eau. Dans de nombreux laboratoires, cette méthode de purification remplace la distillation car elle procure un grand volume d'eau très pure plus rapidement et en consomme moins d'énergie. L'eau obtenue de cette façon est appelée eau

déionisée ou eau déminéralisée. Contrairement à la distillation, la déminéralisation permet une production à la demande. Les résines échangeuses d'ions sont parfois couplées à une postfiltration afin d'éliminer les particules issues de la résine. [1]

I-2-8- Photo-oxydation :

L'eau subit un rayonnement ultraviolet de haute intensité. Cela permet de cliver et d'ioniser les composés organiques, qui peuvent ensuite être éliminés dans les colonnes échangeuses d'ions. Cela provoque en outre l'apparition de composés oxydants, capables de détruire les micro-organismes et certaines molécules [3].

I-3- La pollution de l'eau et le traitement appliqué sur les eaux usées :**I-3-1- Introduction :**

Le terme de pollution désigne l'ensemble des rejets des composés toxiques que l'homme libère dans l'écosystème, mais aussi les substances qui peuvent être vraiment dangereuses pour les organismes et exercent une influence perturbatrice sur l'environnement.

En d'autres termes la pollution est une modification défavorable du milieu naturel pouvant affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, hydriques ou d'ordre biologique. Elle peut affecter aussi ou altérer le milieu physique et les possibilités récréatives dans la nature [4].

I-3-2- Les différentes formes de la pollution des eaux :

En générale il existe quatre formes de pollutions des eaux : - La pollution chimique.

- La pollution bactériologique.
- La pollution thermique.
- La pollution radioactive.

I-3-2-1- La pollution chimique :

Ce type de pollution est classé en deux catégories : -la pollution biodégradable.

-la pollution non biodégradable.

Parmi les polluants non biodégradables figurant les substances minérales et certaines composés organiques telles que les composés aromatiques.

Les composés biodégradables se composent de substances organiques de composés azotés et phosphoriques.

A- Pollution chimiques d'origine minérale :

Les substances minérales peuvent être classées en :

- Eléments essentiels : N, P, Na.....
- Eléments désirables : Fe, Mn, Zn, Cu.....
- Eléments toxiques : Pb, Se, Hg, As, Cr, Sn, Cd,

B- Pollution chimique d'origine organique :

Ce type de pollution constitue une partie importante de la pollution hydrique parmi les polluants chimiques d'origine organique figurant :

- les détergents.
- les pesticides.
- les phénols.
- les hydrocarbures.
- les matières organiques banales (protides, lipides....).

I-3-2-2- La pollution bactériologique :

Celle-ci est très variée, par conséquent il est difficile d'établir un inventaire complet des maladies provoquées par les organismes présents dans l'eau (maladies à transmission hydrique) parmi ces maladies nous citons :

- le collera.
- la fièvre typhoïde.
- la dysenterie amibienne.
- la dysenterie bacillaire.

I-3-2-3- La pollution thermique :

Par exemple pour les eaux industrielles, le refroidissement de certaines technologies augmente la température à 300⁰C et plus.

I-3-2-4- La pollution radioactive :

Redoutable, surtout lorsqu'il s'agit de produits à très longue durée de vie, exemple : plutonium [3].

I-4- Les paramètres de la pollution : « physique-chimique » :**I-4-1- paramètres physiques :**

Les caractéristiques des eaux résiduaires peuvent altérer le milieu récepteur dans lequel elles se déversent. Ces altérations sont diverses selon les paramètres physiques engagés on peut citer :

A-Température :

La température est le paramètre le plus important dans la pollution hydrique elle a une influence directe sur le comportement des différentes substances contenues dans l'eau.

B- Matières en suspension (M.E.S) :

Ce sont des matières non dissoutes dans l'eau, pouvant être éliminées par centrifugation ou filtration.

Les M.E.S se composent des substances suivantes : sable, argile, boues, diverses matières organiques, minérales et végétales.....

Les M.E.S constituent la partie la plus importante de la pollution des eaux, cette partie doit être éliminée car, des teneurs élevées peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissout et limitent le développement de la vie aquatique.

C- Matières volatiles en suspension (M.V.S) :

Elles représentent la fraction organique des M.E.S, au constituent (70-80%) des M.E.S.

D- pH :

Ce paramètre exerce une influence directe sur la solubilité des différents contenus dans une solution.

En effet, l'agressivité d'une eau est en fonction du pH, l'adoucissement à la chaux et au carbonate de soude relève de la détermination de pH.

I-4-2- Paramètres chimiques :**A- Demande biochimique en oxygène « D.B.O5 » :**

La D.B.O5 est la demande biochimique en oxygène nécessaire pendant cinq jours aux micro-organismes, pour dégrader ou minéraliser la matière organique présente dans un litre d'eau donc plus la charge organique est élevée, plus la D.B.O5 est grande.

B- Demande chimique en oxygène D.C.O :

Elle exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement la matière organique et minérale présente dans un litre d'eau.

Le D.C.O constitue un paramètre très important pour la surveillance des eaux usées urbaines et des rejets industriels.

C-L'azote :

Les eaux usées renferment des quantités importantes des substances nutritives telles que l'azote et le phosphore qui favorisent, par suite de leur versement dans le milieu naturel la croissance rapide d'algues et de plantes aquatiques.

D- Phosphore :

Dans les eaux résiduaires le phosphore peut se rencontrer sous forme de sels minéraux (ortho-phosphate et poly-phosphate) ou sous forme de composés organiques qui sont soit solubilisés soit fixés sur les matières en suspension, le phosphore participe à la diminution de la dureté de l'eau, il facilite l'émission des huiles et des graisses.

E- Les Chlorures :

Les chlorures présents dans les eaux à des concentrations différentes.

F-Soufre et des composants Soufrés :

Ces éléments ont une origine urbaine et industrielle. Le soufre colloïdal libre et les composés soufres réducteurs se trouvent généralement dans les eaux minérales naturelles mais on peut recentrer certains composés soufrés dans l'eau après certaines pollutions ou sous l'action de bactéries ou germes pouvant entraîner la réduction des sulfates [5].

I - 5-LES EAUX USEES :**I-5-1-Définition**

Les eaux usées sont des eaux chargées de déchets qui les rendent impropres à l'utilisation. On distingue trois grandes catégories d'eau usées :

- les eaux domestiques.
- les eaux industrielles.
- les eaux pluviales.

I-5-2-Catégories d'eau usées :**A- Les eaux usées domestiques :**

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en eaux ménagères qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines et sont généralement chargées de détergents de graisses de solvants, de débris organiques. Et en eaux « vannes » il s'agit dans rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées.

On constate que la pollution journalière produite par une personne utilisant de 150 à 200 litres d'eau est évaluée à :

- de 70 à 90 grammes de matières en suspension.
- de 60 à 70 grammes de matières organiques.
- de 15 à 17 grammes de matières azotées.
- de 4 à 5 grammes de phosphore.....

B- Les eaux industrielles :

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures. Certaines d'entre elles deviennent l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles sont mêlées aux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des usines de dépollution.

C- Les eaux pluviales :

Elles peuvent aussi constituer la cause de pollutions importantes des cours d'eau notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles) puis en ruisselant des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huile de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds...). En outre, lorsque le système d'assainissement est dit « unitaire » les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques. En cas de fortes précipitations, les contraintes de préservation des installations d'épuration peuvent imposer un déversement (délestage) de ce « mélange » très pollué dans le milieu naturel. Enfin, dans les zones urbaines les surfaces construites rendent les sols imperméables et ajoutent le risque d'inondation à celui de la pollution [5].

I-5-3- Traitement des eaux usées :

Collectées par le réseau d'assainissement d'une agglomération, les eaux usées urbaines contiennent de nombreux éléments polluants, provenant de la population (eaux ménagères, rejets des toilettes-eau « vannes »...et des activités commerciales et industrielles. Elles sont acheminées vers une station d'épuration où elles subissent plusieurs phases de traitement [6].

I-5-3-1- Les objectifs d'épuration des eaux usées :

Trois principaux paramètres mesurent les matières polluantes des eaux usées domestiques :

Les matières en suspension(MES) exprimées en mg par litre. Ce sont les matières non dissoutes contenues dans l'eau. Elles comportent à la fois des éléments minéraux et organiques.

La demande biochimique en oxygène(DBO), exprimée en mg d'oxygène par litre. Elle exprime la quantité de matières organiques biodégradables présente dans l'eau. Plus précisément, ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie. Pour mesurer ce paramètre, on prend comme référence la quantité d'oxygène consommée au bout de cinq jours. C'est la DBO₅, demande biochimique en oxygène sur cinq jours.

La demande chimique en oxygène(DCO), exprimée en mg d'oxygène par litre. Elle représente la teneur totale de l'eau en matières oxydables. Ce paramètre correspond à la quantité d'oxygène qu'il faut fournir pour oxyder par voie chimique ces matières.

Les teneurs en azote et en phosphore sont également des paramètres très importants. Les rejets excessifs de phosphore et d'azote contribuent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau. Ce phénomène se caractérise par la prolifération d'algues et la diminution de l'oxygène dissous, ce qui appauvrit la faune et la flore des eaux superficielles (cours d'eau, lacs, etc...)

Les eaux usées contenant aussi des contaminants microbiologiques, bactéries, virus pathogènes et parasites, le rejet des eaux usées à proximité de lieux de baignade ou de zone d'élevage de coquillages fait courir un risque pour la santé. Il doit faire l'objet de précautions particulières.

Pour quantifier globalement des matières polluantes contenues dans les eaux usées domestiques (et assimilées), on utilise comme unité de mesure "l'équivalent habitant". La

notion d'équivalent habitant est utilisée pour quantifier la pollution émise par une agglomération à partir de la population qui y réside et des autres activités non domestiques. Selon la définition de la directive européenne du 21 mai 1991''relative au traitement des eaux urbaines résiduaires'', un équivalent habitant représente une DBO5 de 60g d'oxygène par jour.

I-5-3-2- Les étapes et procédés de traitement des eaux usées :

La dépollution des eaux usées nécessite une succession d'étapes faisant appel à de plus gros déchets présents dans les eaux usées. L'épuration doit permettre, au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée.

Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, trois niveaux de traitements sont définis.

Les prés traitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les traitements primaires regroupent les procédés physiques ou physico-chimiques visant à éliminer par décantation une forte proportion de matières minérales ou organiques en suspension. A l'issue du traitement primaire, seules 50 à 60% des matières en suspension sont éliminées. Ces traitements primaires ne permettent d'obtenir qu'une épuration partielle des eaux usées. Ils ont d'ailleurs tendance à disparaître en tant que seul traitement, notamment lorsque régimentaires, une phase de traitement secondaire doit être conduite.

Les près traitement consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont des simples étapes de séparation physique.

Les traitements secondaires recouvrent les techniques d'élimination de matières polluantes solubles (carbone, azote, phosphore). Ils constituent un premier niveau de traitement biologique. Pour satisfaire à la réglementation actuelle, les agglomérations de plus de 2000 équivalents-habitants devront être recordées à des stations d'épuration permettant un traitement secondaire des eaux usées d'ici fin de 2005. Le traitement secondaire est donc désormais le niveau minimal de traitement qui doit être mis en œuvre dans les usines de dépollution.

Dans certains cas, des traitements tertiaires sont nécessaires notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible. A titre d'illustration les rejets dans les eaux de baignade, dans des lacs souffrant d'un phénomène d'eutrophisation ou dans des zones d'élevage de coquillages sont concernés par ce troisième niveau de traitement. Les traitements tertiaires peuvent également comprendre des traitements de désinfection. La réduction des odeurs peut encore être l'objet d'attentions particulières.

A- Le relevage :

Le transport des eaux usées dans les collecteurs se fait généralement par gravité sous l'effet de leur poids. Une station de relèvement permet d'acheminer les eaux usées dans la station d'épuration lorsque ces dernières arrivent à un niveau plus bas que les installations de dépollution. Cette opération de relèvement des eaux s'effectue grâce à des pompes ou à des vis d'Archimède.

B- Les prés-traitements :

Les prés-traitements ont pour objectif d'éliminer les éléments les plus grossières qui sont susceptibles de gêner les traitements ultérieurs et d'endommager les équipements. Il s'agit des déchets volumineux (dégrillage) des sables et graviers (dessablage) et des graisses (dégraissage, déshuilage).

Au cours du dégrillage les eaux usées passent ménagères. Le tamisage, qui utilise des grilles dont l'espacement est plus réduit, peut compléter cette phase de prétraitement. Ce pendant il génère beaucoup plus de déchet. Le dessablage débarrasse les eaux usées des sables et des graviers par sédimentation. L'écoulement de l'eau a une vitesse réduite dans un bassin appelé « dessaleur » entraîne leur dépôt au fond de l'ouvrage. Au travers d'une grille dont les barreaux plus ou moins espacés retiennent les matières les plus volumineuses. Ces éliminés avec les ordures.

C- Le traitement primaire :

Le traitement primaire fait appel à des procédés physiques avec décantation plus ou moins aboutie éventuellement assortie de procédés physico-chimiques tels que la coagulation-floculation ces traitements éliminent 50 à 60% des matières en suspension mais en suffisent généralement plus pour satisfaire l'exigence épuratoire de la réglementation actuelle. Avec la coagulation et, la floculation dans des décanteurs lamellaires on peut éliminer jusqu'à 90% des M.E.S.

La décantation primaire classique consiste en une séparation des éléments liquides et des éléments solides sous l'effet de la pesanteur. Les matières solides se déposent au fond d'un ouvrage appelé « décanteur » pour former les « boues primaires ». Ces dernières sont récupérées au moyen d'un système de raclage. Ce traitement élimine 50 à 55% des matières en suspension et réduit d'environ 30% la DBO et la DCO.

La décantation est encore plus performante lorsqu'elle s'accompagne d'une floculation préalable. La coagulation-floculation permet d'éliminer jusqu'à 90% des matières en suspension et 75% de la DBO. Cette technique comporte une première phase l'adjonction d'un réactif, qui provoque l'agglomération des particules en suspension puis une accélération de leur chute au fond de l'ouvrage. Les amas de solides ainsi obtenus sont appelés « floccs ».

D- l'élimination biologique des matières polluantes :

Dans la grande majorité des cas l'élimination des pollutions carbonée et azotée s'appuie sur des procédés de nature biologiques. Les procédés membranaires combinent quand à eux des procédés biologiques et physiques.

Certaines installations de dépollution des eaux usées font toute fois recours à des filières de traitement physico-chimiques qui peuvent dans différents cas (part importante d'effluent industriels dans les eaux collectées, conditions de températures inadaptées aux traitements biologiques, niveaux de rejet moins exigeants....) s'avérer plus opportunes [7].

E- Les traitements biologiques :

Les traitements biologiques reproduisent artificiellement ou non, les phénomènes d'autoépuration existants dans la nature. L'autoépuration regroupe l'ensemble des processus par lesquels un milieu aquatique parvient à retrouver sa qualité d'origine après une pollution.

Les techniques d'épuration biologiques utilisent l'activité des bactéries présentes dans l'eau, qui dégradent les matières organiques. Ces techniques sont soit anaérobies, c'est-à-dire se déroulant en absence d'oxygène, soit aérobies c'est-à-dire nécessitant un apport d'oxygène. Parmi les traitements biologiques, on distingue les procédés biologiques extensifs et intensifs.

I-6- Les procédés biologiques :**I-6-1- Les procédés biologiques extensifs :**

Le lagunage utilise la capacité épuratrice de plans d'eau peu profonds. Concrètement les eaux usées sont envoyées dans une série de bassins au minimum trois. L'oxygène est apporté par les échanges avec l'atmosphère au niveau du plan d'eau et par l'activité de photosynthèse du micro algues de surface. La pollution organique se dégrade sous l'action des bactéries présentes dans le plan d'eau. Le rayonnement solaire détruit en outre certains germes (lagunage de finition, dans les derniers bassins). La durée de séjour des eaux usées dans les bassins peut atteindre 60 jours et les eaux à traiter doivent avoir subi une décantation préalable (lagunage primaire).

Ce mode d'épuration permet d'éliminer 80% à 90% de la DBO, 20% à 30% de l'azote et contribue à une réduction très importante des germes. Il a cependant l'inconvénient d'utiliser des surfaces importantes et de ne pas offrir des rendements constants durant l'année. Il est surtout bien adapté aux communes rurales.

I-6-2- Les procédés biologiques intensifs :

Ils regroupent toute une série de techniques ayant en commun le recours à des cultures bactériennes qui « consomment » les matières polluantes. Il existe deux grandes catégories de procédés biologiques artificiels :

Les installations à « cultures libres », dans lesquelles la culture bactérienne est maintenue en suspension dans le courant des eaux usées à traiter.

Les installations à « cultures fixées », où la culture bactérienne (appelée aussi bio film, film biologique, ou biomasse) repose sur un support (caillou, plastique, milieu granulaire...).

I-6-3- Les installations à « boues activées » fonctionnent selon le principe des « cultures libres » :

Il s'agit d'un système d'épuration aérobie, c'est-à-dire nécessitant un apport d'oxygène. La culture bactérienne est maintenue dans un bassin aéré et brassé. Un système d'aération permet à la fois d'apporter l'oxygène nécessaire à l'épuration et de brasser les eaux usées. Ce brassage est indispensable pour homogénéiser le mélange et éviter les dépôts. Les matières organiques contenues dans l'eau se transforment en carbone (sous la forme de dioxyde de carbone-CO₂) sous l'action des bactéries. Les résidus ainsi formés, contenant ce stock de bactéries, sont appelés « boues ».

Après un temps de séjours dans ce bassin d'aération, l'effluent est renvoyé dans un clarificateur, appelé aussi décanteur secondaire. L'eau épurée est ainsi séparée des boues par décantation.

Ensuite, les boues sont soit envoyées dans une unité de traitement spécifique, en vue de leur épandage agricole ou de leur élimination, soit réinjectées pour partie dans le bassin d'aération. On qualifie cette opération de « recirculation des boues ». Ce recyclage d'une partie des boues produites par le système d'épuration permet de maintenir la masse des bactéries contenue dans les bassins d'aération à un niveau compatible avec les performances épuratoires attendues. Les traitements par boues activées éliminent de 70% à 85% de la DBO₅, selon les installations [8].

I-6-4-Les installations à « cultures fixées » peuvent recourir à différents types de supports pour les cultures bactériennes :

La technique des lits bactériens consiste à faire ruisseler les eaux à traiter sur un support solide où se développe une culture de micro-organismes épurateurs, le film biologique ou bio film. Les eaux usées traversent le réacteur et au contact du film biologique, les matières organiques se dégradent. Un clarificateur doit être placé en aval du lit bactérien pour éliminer les boues résultant des matières organiques dégradées. Un décanteur est également placé en amont du lit pour éviter les colmatages.

Le rendement maximum de cette technique est de 80% d'élimination de la DBO. Peu utilisés, ces procédés équipent moins de 10% du parc français de station d'épuration. Ils sont en général réservés aux installations d'une taille inférieure à 2000 équivalents-habitants. La bio filtration utilise une culture bactérienne fixée sur un support granulaire fin, ou « milieu granulaire », immergé dans un bassin. Le milieu granulaire sert à la fois de filtre et de support aux cultures bactériennes. Cette installation offre donc la possibilité de réaliser conjointement la dégradation des matières polluantes et la clarification des eaux usées. Les matières utilisées pour le support sont soit naturelles (argiles, schistes), soit synthétiques (billes de polystyrène expansé). Quel qu'il soit, le matériau retenu doit se caractériser par son action filtrante et permettre une fixation maximale des cultures biologiques. Un système d'aération apporte l'oxygène nécessaire à l'intérieure du filtre, mis au point dans les années 80. cette technique élimine environ 90% de la DBO et peut également éliminer l'azote. Elle présente l'avantage d'utiliser des installations plus compactes qui permettent une intégration facile des usines d'épuration en milieu urbain [1].

I-6-5- Les nuisances liées aux stations d'épuration :

A- Le traitement des odeurs :

La dépollution des eaux usées produit des odeurs, qui sont parfois perçues comme une gêne par les riverains des stations d'épuration. Les principales sources de mauvaises odeurs sont les boues et leur traitement, ainsi que les installations de relevage et de pré traitement. Le seuil de tolérance de ces nuisances olfactives est objectif et aucune norme en matière d'émissions malodorantes n'existe. Cependant, les exploitants de stations d'épuration cherchent à limiter les odeurs dégagées par les traitements.

La conception des stations est le premier élément permettant de limiter l'émission d'odeurs dans le voisinage. Il faut par exemple veiller à réduire les surfaces d'échange entre l'air et les

eaux usées. Ainsi les ouvrages les plus odorants sont souvent regroupés pour concentrer l'émission d'effluves nauséabonds. Leur couverture est aussi une manière d'atténuer les émissions malodorantes.

Des installations de désodorisation chimique ou biologique sont également mises en place au sein des stations d'épuration. La désodorisation chimique est la technique la plus utilisée. Les gaz malodorants sont captés puis envoyés dans des tours de lavage où un liquide désodorisant est pulvérisé. Ces lavages peuvent comporter de la soude, de l'acide/ou de l'eau de javel, réactifs qui captent ou neutralisent les mauvaises odeurs.

La désodorisation biologique consiste à faire passer l'air au travers d'un matériau poreux sur lequel on développe un bio film, de façon analogue aux bio-filtres utilisés pour le traitement de l'eau.

B- Les contrôles :

A l'instar de ce qui se passe pour la production d'eau potable, l'épuration des eaux usées fait l'objet de contrôles définis par la réglementation.

Le contrôle des rejets des stations d'épuration s'inscrit dans le cadre générale de l'auto surveillance réalisée par l'exploitation. Cette surveillance s'effectue sous le contrôle des services administratifs chargés de la police des eaux et ses modalités ont été précisées par l'arrête du 22 décembre 1994 « relatif a la surveillance des ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées ».

I-6-6- L'auto surveillance :

L'auto surveillance concerne le système d'assainissement dans son ensemble, c'est-à-dire le réseau de collecte et les stations de traitement des eaux usées.

Elle consiste en une série de mesures pratiquées par l'exploitant de la station d'épuration. Elle permet de mesurer l'efficacité de l'épuration, de s'assurer de respect des normes de rejets, de la bonne élimination ou évacuation de sous-produits de l'épuration (boues, graisses, etc.) et de détecter les éventuelles anomalies de fonctionnement de l'installation. L'exploitant de la station d'épuration doit mettre en œuvre un programme d'auto surveillance de chacun des principaux rejets de l'usine et des sous-produits générés par le processus d'épuration. Concrètement, les responsables des stations d'épuration établissent chaque mois et année un rapport de fonctionnement contenant les mesures, qu'ils envoient au service chargé de la police de l'eau et à l'agence de l'eau. Les mesures effectuées portent sur plusieurs paramètres :

Le débit de l'eau rejetée, les matières en suspension (MES), la DBO5, la DCO, l'azote, l'azote ammoniacal, les nitrates, le phosphore et les boues d'épuration.

La fréquence de ces analyses est fixée par la réglementation et varie en fonction de la taille de la station d'épuration. Par exemple, les mesures portant sur le débit, les MES, la DCO et la DBO5 sont quotidiens dans les installations d'une capacité supérieure à 300 000 équivalents-habitants.

Le préfet peut renforcer les exigences de l'auto surveillance. Il peut par exemple prescrire des mesures spécifiques concernant certains polluants. Il peut aussi imposer une surveillance portant sur le milieu naturel recevant l'eau traitée.

L'auto surveillance du système d'assainissement vise aussi à justifier de la bonne marche du réseau de collecte et de la station d'épuration et de leur fiabilité. Dans cette optique, un certain nombre de paramètres comme, par exemple, le débit de pointe par heure à l'entrée de la station, la consommation de réactifs, d'énergie et la production de boues, sont régulièrement mesurés.

Dans le cadre de l'auto surveillance, l'exploitant de la station doit régulièrement tenir à jour des documents écrits et transmettre des rapports mensuels et une synthèse annuelle au service chargé de la police de l'eau et à l'Agence de l'eau.

A- Les contrôles officiels :

Les services chargés de la police des eaux auprès du préfet vérifient la qualité du dispositif de surveillance mis en place par l'exploitant. Cette vérification s'opère à deux niveaux, par le contrôle des documents tenus par l'exploitant et par les visites sur place pour constater la validité des informations transmises.

B- Les contrôles sur documents :

Le service chargé de la police des eaux est destinataire des bilans mensuels et annuels des résultats des analyses des rejets et du suivi du fonctionnement du réseau de collecte et de la station d'épuration. En cas d'anomalie détectée par l'exploitant, ce dernier doit lui communiquer immédiatement le résultat des analyses. En outre, le service chargé de la police des eaux valide le manuel d'auto surveillance rédigé par l'exploitant des installations d'assainissement et décrivant son organisation interne, ses méthodes d'analyse et d'exploitation, Ce manuel est remis à jour périodiquement.

C- Les contrôles sur place :

Le service chargé de la police des eaux effectue des visites périodiques. Il valide ainsi la bonne représentativité des données fournies et la pertinence du dispositif d'auto surveillance mis en place par l'exploitant. Pour compléter ces opérations de contrôle, il peut procéder à des contrôles inopinés et réaliser des analyses.

Conclusion :

D'après ce chapitre on a constatées que la pollution est un élément nocif pour l'environnement. Il existe des différents types des polluants (la pollution Bactériologique, thermique, radioactive.....

Nous nous sommes convainque que la pollution due aux eaux usées provoque une grande altération sur l'environnement.

Pour remédier à ce problème il faut procéder à des méthodes de traitement qui ont pour objectif de minimiser la nocivité d'eaux polluées.

1-7- Les colorants textiles :

1-7-1- Généralités :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Pagga et Brown, 1986).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore (Witt, 1876); la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore: ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Capon, 1999).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochromes donneur d'électrons (amino, hydroxy.....etc) est placée sur un système aromatique conjugué,

ce groupe se joint à la Conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Zhenwang, 2000) [5]

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

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

1.7.2. Classification des colorants textiles :

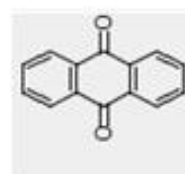
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

1.7.2.1. Classification chimique :

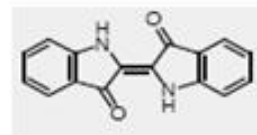
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1).

- Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

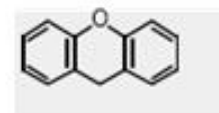
les plus importants



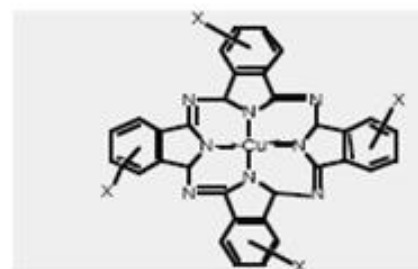
• Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypo-chromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



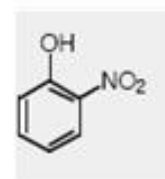
• Les colorants xanthène, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



• Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



• Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



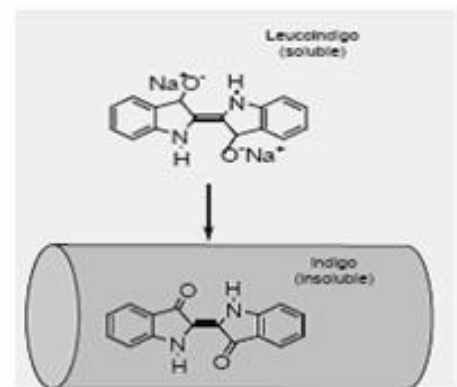
1.7.2.2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Encyclopaedia universalis, 2003).

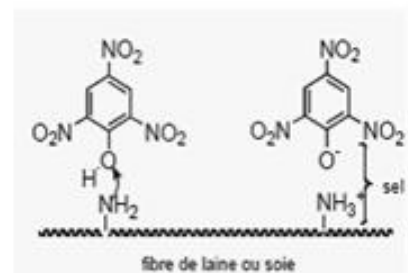
- Les colorants acides ou anioniques. Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

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

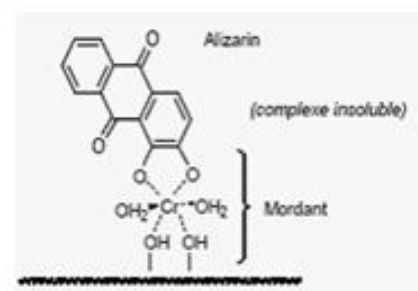
- Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.



- Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



- Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile



- Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinyle sulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.
- Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [8-11].

I.8. Les Colorants azoïques :

Les colorants azoïques (teintures et pigments) sont les substances organiques les plus couramment employées pour la coloration, ils contiennent tous une liaison azoïque au moins. Cette liaison azoïque peut par réduction donner les amines aromatiques Correspondantes. Pas tous les colorants azoïques sont dangereux, mais uniquement ceux sont solubles et qui peuvent se décomposer ou se couper pour donner l'une des 22 amines cancérigènes présentant dans le Tableau I.1 . Un article textile teint avec un colorant à risque mal fixé présente des solidités teintures plutôt faibles. Ce qui peut entraîner, en cas de transpiration par exemple, un dégorgement du colorant sur la peau. Dans ce cas la liaison chimique azoïque est rompue et l'amine aromatique ainsi libérée est assimilée par l'intervention des azoréductases (enzymes dégradants l'amine) va se concentrer dans la vessie et provoquer ainsi un risque de cancer.

La plus part des pigments azoïques ne sont pas concernés dès lors qu'ils sont quasiment insolubles et ne peuvent pas se couper dans les conditions normales.

Les colorants azoïques sont très efficaces pour la coloration de toutes sortes d'articles tels que certains gants, sacs, chaussures...etc.

Les dangers de certains colorants azoïques ayant été avérés, ceux-ci ont été dans une large mesure remplacés par d'autres colorants malgré le fait que ses produits de substitution soient souvent plus coûteux. Ce remplacement s'est fait à grande échelle dans UE mais à moins grande échelle dans d'autres pays [9].

Numéro CAS	Substances	Numéro CAS	Substances
92-67-1	Biphényl-4-ylamine 4-aminobiphényl Xenylamine	119-93-7	3,3'-diméthylbenzidine 4,4'-bi-o-toluidine
92-87-5	Benzidine	838-88-0	4,4'-méthyléni-o-toluidine
95-69-2	4-chloro-o-toluidine	120-71-8	6-méthoxy-m-toluidin p-crésidine
91-59-8	2-naphtylamine	101-14-4	4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline) 2,2'-dichloro-4,4'-méthylénedianiline
97-56-3	o-aminoazotoluéne 4-amino-2',3diméthylazobenzéne 4-o-tolyazo-o-toluidine	101-80-4	4-4'-oxydianiline
99-55-8	5-nitro-o-toluidine	139-65-1	4-4'-thiodianiline
106-47-8	4-chloroaniline	95-53-4	o-toluidine 2-aminotoluéne
615-05-4	4-méthoxy-m-phénylénédiamine	95-80-7	4-méthyl-m-phénylénédiamine
101-77-9	4,4'-méthylénedianiline 4-4'-diaminodiphénylméthane	137-17-7	2, 4,5-triméthylaniline

91-94-1	3,3'-dichlorobenzidine 3,3'-dichlorobiphényl-4,4'- ylénediamine	90-04-0	o-anisidine 2-méthoxyaniline
119-90-4	3,3'-diméthoxybenzidine o-dianisidie	60-09-3	4-amino azobenzène

Tableau I.2. Liste des amines aromatiques dont la présence est limitée [16-17].

I.8.1. Historique :

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Grises qui effectue les premiers travaux systématique a partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques. Intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis, les colorants azoïques constitue la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'il représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Bauer et al. 2001) que sur celui de la multiplicité des structures étudiées.

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teintures et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents, or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires au procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga et Brown 1986) [10].

I.8.2. Propriétés physico- chimiques :

On nomme « azoïque » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel Aso (-N=N- unissant deux groupements « Alkyle » ou Aryles identiques ou nom (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore Aso (-N=N-).

L'introduction de groupe azo en tu deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'adsorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que le couleur apparaît (effet bathochrome), le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune oronge,

L'introduction de groupes amine ou phénol à également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorants diazoïque : Fig. I.1), Aussi peut on obtenir presque toutes les nuances au spectre. La présence dans un tel édifice de substituant sulfonés nitrés ou halogènes, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les secondes cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance, c'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture, en général plus le Système π de la molécule est conjugué plus la longueur d'onde qu'il absorbe sera grande, cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

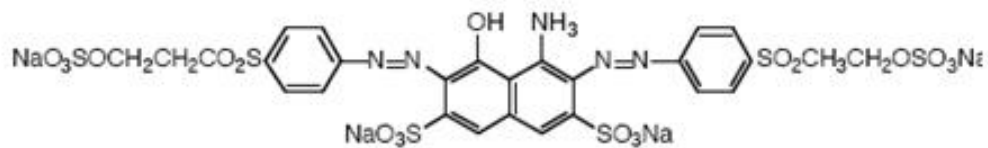


Figure I.1 colorant diazoïque dissymétrique [11].

Chapitre II :

Procédé d'oxydation avancée

II.1 INTRODUCTION

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) à température ambiante.

Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des HO^\bullet . Les radicaux libres HO_2^\bullet et leur base conjuguée $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux libres hydroxyles (Bielski et al., 1985). [12]

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (tableau II.1), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ne pas induire de pollution secondaire,
- ne pas être toxique,
- ne pas être corrosif pour les équipements,
- être le plus rentable possible,
- être relativement simple à manipuler.

On comprend aisément pourquoi des oxydants puissants comme XeF , OF_2 et H_4RnO_6 , ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhanés cancérigènes avec les matériaux organiques (Rook, 1974). Ainsi seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène : (HO^\bullet , O , O_3 et H_2O_2), sont attractifs pour les traitements de l'eau. [13].

Tableau II. 1 : Potentiel d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide pH=0 (T=25°C)

Réaction rédox	E° (V/ENH)
$\text{XeF} + e^- \Rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \Rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + e^- \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,7
$\text{HO}^\bullet + e^- \Rightarrow \text{HO}^-$	2,33
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \Rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \Rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$	1,76
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e^- \Rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \Rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + 2e^- \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2e^- \Rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

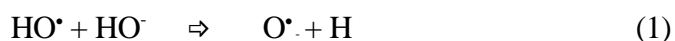
- (1) **Les procédés d'oxydation homogène** : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
- (2) **La photolyse homogène UV** : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux HO^\bullet .
- (3) **La photocatalyse hétérogène** : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- (4) **La radiolyse** : Des espèces HO^\bullet , H^\bullet , $e^{-\text{aq}}$ sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.
- (5) **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau). [14].

Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts

économiques. C'est pour cette raison qu'une partie de ce chapitre est consacrée aux procédés d'oxydation avancée photochimiques homogènes et hétérogènes et électrochimiques avec une attention plus particulière pour les procédés Fenton et Electro-Fenton. Les paragraphes suivant n'ont pas pour but de détailler les principes des procédés mais simplement d'en exposer les caractéristiques principales afin de mettre en valeur l'apport du procédé Electro-Fenton aux POA.

II.2 LES RADICAUX HYDROXYLES

Le radical hydroxyle est l'un des plus fort oxydant parmi ceux basés sur l'oxygène (cf. tableau II.1) ($E^\circ = 2,7 \text{ V/ENH}$ (Buxton et al., 1988)). En milieu alcalin fort, les radicaux HO^\bullet existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène $\text{O}^{\bullet-}$ ($\text{pK}_a = 11,9$ (Buxton et al., 1988)) réagissant plus lentement par attaque nucléophile. Pour les pH acides qui nous intéressent dans cette étude (proche de 3), c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile. [25].



Les radicaux hydroxyles sont produits dans les POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits phytosanitaires et colorants . Ces oxydants comme nous pourrons le voir au cours des paragraphes suivants , réagissent avec des constantes cinétiques de réaction très élevées sur les composés organiques (de l'ordre de $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les aromatiques) et conduisent dans la plupart des POA jusqu'à la minéralisation des polluants.

II.2.1 CINETIQUE DE REACTION DES RADICAUX HO^\bullet

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir les taux d'oxydation et l'efficacité des différents POA. Si beaucoup de données cinétiques sont disponibles pour les réactions entre HO^\bullet et les substrats organiques dans l'eau (tableau II.2), il y a néanmoins une pénurie en ce qui concerne les constantes cinétiques d'oxydation des polluants environnementaux.

II.2.1.2 Réactions parasites

Les réactions des radicaux HO• avec les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Haag et Yao, 1992), ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des HO• et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la matrice ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}, \text{Fe}^{\text{II}}$) et/ ou les réactifs eux-mêmes ($\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_2, \text{Fe}^{2+}$) (tableau II.3). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques. [15].

Tableau II. 2 : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO• par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire

Réactions	k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
$\text{HO}^\bullet + \text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{HO}^- + \text{HCO}_3^{\bullet-}$	$8,5 \times 10^6$
$\text{HO}^\bullet + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{HO}^- + \text{CO}_3^{\bullet-}$	$3,9 \times 10^8$
$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	1×10^{12} (pKa=10,33)
$\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	1×10^{12} (pKa=6,35)
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{PO}_4^- \Rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HO}^-$	2×10^4
$\text{HO}^\bullet + \text{PO}_4^{3-} \Rightarrow \text{HO}^- + \text{PO}_4^{2-}$	1×10^7
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^- \Rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	$7,5 \times 10^9$
$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$
$\text{HO}^\bullet + \text{O}_3 \Rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$

II.2.2 MECANISMES DE DEGRADATION

L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est-à-dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée excepté pour des matériaux extrêmement dangereux comme le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (Patnaik, 1999). Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements micro-biologiques. [16].

Les radicaux hydroxyles de nature électrophile (Oturán et Pinson, 1992 ; Do et Chen 1993 ; Pratap et Lemley, 1998) sont des réactifs non-sélectifs qui réagissent sur le substrat selon trois types de réaction :



Les réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène par $HO\cdot$ sont reconnues pour être d'un ou deux ordres de magnitude inférieurs aux réactions d'addition et de transfert électronique (Padjama et Madison, 1999). Etant donné qu'une grande partie de cette étude traite de la compréhension des mécanismes de dégradation des colorants azoïques et triphénylméthanes par les radicaux hydroxyles, les trois types de réactions seront détaillés dans les paragraphes suivants avec une attention particulière pour l'addition électrophile des radicaux $HO\cdot$ sur les noyaux aromatiques, qui reste la voie principale de réaction pour les deux familles de colorants citées. [18].

II.2.2.1 Addition électrophile sur les noyaux aromatiques

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes. Il est possible de prédire le site d'hydroxylation pour les composés aromatiques substitués en utilisant les règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique (tableau II.4). Ainsi l'attaque sera plus rapide et orientée en ortho et para sur les noyaux substitués par des groupements activants ($-OH$, $-NR_2$) que sur des groupements désactivants orienteur méta ($-$

NO₂, -COOR) (Neta et Dorfman, 1968). [19].

Tableau II. 3: Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur aromatique (Vollhardt et Schore, 1995)

Orienteurs en ortho et par	Orienteurs en méta
Activants modérés et forts -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHCOR, -OH, -OR Activants faibles Alkyle, phényle Désactivants faibles -F, -Cl, -Br, -I	Désactivants forts -NO ₂ , -CF ₃ , NR ₃₊ , COOH, -COOR, - COR, SO ₃ H, -CN

Le mécanisme de réaction des radicaux hydroxyles avec des benzènes substitués (ArX) a été décrit à la fois en l'absence et en présence d'oxygène (Walling, 1975 ; Kunai et al., 1986). Pour illustrer les réactions des radicaux hydroxyles sur des benzènes substitués, nous avons choisi de traiter le cas simple du phénol. Une description complète du mécanisme d'oxydation contenant tous les produits intermédiaires est inenvisageable à cause de la trop grande quantité de réactions impliquées. Les sous-produits de l'oxydation du phénol se déclinent en : polyhydroxybenzène / quinone, produits de rupture du noyau aromatique et produits de polymérisation. [20].

II.2.2.1.1. Polyhydroxybenzène :

Dans le cas des substrats aromatiques portant un substituant électrodonneur (orienteur ortho, para), la première étape de l'oxydation passe par la formation de radicaux 1,2 et 1,4 hydroxycyclohexadienyle (HCHD) après addition des HO• sur le noyau aromatique (O'Neill et al., 1975 ; Raghavan et Steenken, 1980, Anderson et al., 1987). Les deux radicaux formés sont le 1,2 et le 1,4 dihydroxycyclohexadienyl (DHCHD). La formation du 1,3 DHCHD n'est pas discutée dans la littérature, probablement parce que ce radical est très stable. [21].

II.2.2.1.2. Produits de rupture du noyau :

La formation des polyhydroxybenzènes est mentionnée comme étant une réaction qui ouvre les noyaux aromatiques mais cet aspect des réactions d'oxydation avec le réactif de Fenton est très complexe et a été peu étudiée. Le noyau benzénique est fragilisé par ses substituants hydroxylés électro attracteurs . Sous l'oxydation continue des HO[•]et de O₂,le noyau aromatique serrompt et libère des hydrocarbones aliphatiques insaturés C₆ et porteurs de groupes polyfonctionnels (carboxyle, aldéhyde, carbonyle ou alcool). La formation des aliphatiques C₆ est suivie d'une fragmentation en dérivés à chaîne carbonnée plus petite. Les composés observés sont des hydrocarbones saturés et insaturés C₁ - C₆ porteurs de groupes polyfonctionnels carboxyle-, aldéhyde-, cétone .

En milieu oxydant les groupes fonctionnels alcool sont convertis en aldéhyde, tandis que les aldéhydes sont oxydés en acides carboxyliques. Les acides susceptibles d'être formés se scindent en quatre groupes : les acides mono- et di- carboxyliques saturés et insaturés .Ainsi les acides carboxyliques maléique, oxalique, glyoxylique et formique sont les ultimes sousproduits obtenus avant minéralisation complète en CO₂ et H₂O .

II.2.2.1.3. Produits de polymérisation :

Les radicaux phenoxy formés à partir du phénol peuvent se recombinaer entre eux et engendrer des sous-produits secondaires de dimérisation en l'absence de O₂ Ainsi le couplage moléculaire de deux radicaux phénol est à l'origine des composés dihydroxybiphenyl (DHBP) tandis que les hydroxydiphénylether (HDE) proviennent de la dimérisation des radicaux dihydroxyhexadienyl. Le pur purogallin quant à lui est obtenu par dimérisation dipolaire de l'ortho-quinone du pyrogallol. Les produits de condensation multi-noyaux: dibenzofurane, dibenzofuranol, dibenzo-p-dioxyne, 9H-xanthéne-9-one, 2,3-dihydro-1H-indéne-1-one sont formés suite à une oxydation supercritique du phénol. Les produits de polymérisation également appelés "acides humiques synthétiques" consistent en un assemblage des unités monomères hydroquinone ,et hydroxybenzoquinone. Ces molécules plus difficiles à dégrader sont également beaucoup plus toxiques que les phénols, en particulier les benzofuranes et les dioxyne.

II.2.2.2 Addition électrophile sur les alcènes

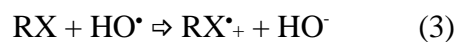
L'oxydation des alcènes par les radicaux hydroxyles donne lieu à la formation de radicaux hydroxyalkyle. Après oxydation en hydroxyalkylperoxy, les radicaux se dimérisent en un intermédiaire tetraoxyde). La fragmentation principale fournit un aldéhyde ou cétone, de l'oxygène et un radical α -hydroxyalkyle qui sera à son tour oxydé en aldéhyde ou cétone

II.2.2.3 Abstraction d'atomes d'hydrogène

Les radicaux hydroxyles peuvent également oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Les oxydations successives aboutissent à la formation de liaisons insaturées et de radicaux hydroperoxy.

II.2.2.4 Transfert électronique

Le mécanisme de transfert électronique (Eq.4) n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions engendrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxy, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de CO_2 et H_2O .



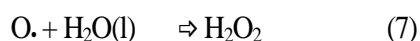
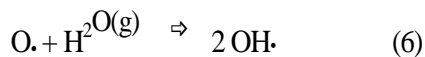
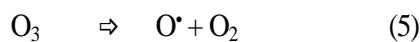
II.3 PRODUCTION DES RADICAUX HO• :

PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE

II.3.1 PROCEDE D' OZONATION

II.3.1.1 Ozonation (O₃)

L'ozone, oxydant puissant ($E^\circ=2.07$ V), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Eq. 5) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq.6), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq.7). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres

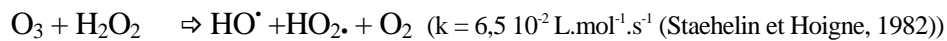


L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition (Solozhenko et al., 1995 ; Yediler et al., 2000 ; Alvares et al., 2001 ; Zhang et al., 2004 ; Neamtu et al., 2004). Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer (Solozhenko et al., 1995), alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile (Tzitzis, 1994 ; Szpyrkowicz et al., 2001). Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques (Yediler et al.,

2000 ; Ince et Tezcanli, 2001 ; Alvares et al., 2001). De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O₃ dans l'eau : environ 0,1 mM à 293 K (Lide, 1999) et son transfert de masse est un facteur limitant. [22].

II.3.1.2 Peroxonation (H₂O₂/O₃)

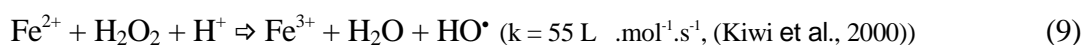
Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Duguet et al., 1989) (Eq. 8) :



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O₃, la forte consommation énergétique et dépend de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO[•] et le type de polluant (Hernandez et al., 2002). En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent. [23].

II.3.2 PROCEDE FENTON (Fe²⁺ / H₂O₂)

Fenton décrit à la fin du 19^e siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide (Fenton, 1894). Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺ nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques (Spadaro et al., 1994 ; Bandara et al., 1996 ; Benitez et al., 2001 ; De Heredia et al., 2001). Quarante ans plus tard, Haber et Weiss (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci dessous et communément appelée réaction de Fenton :



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement

des composés organiques :

- (1) les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (9) réagissent très rapidement (cf. paragraphe II.2.1.1), [24].
- (2) les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement,
- (3) les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton est un procédé efficace pour le traitement des colorants synthétiques (Kuo, 1992 ; Spadaro et al., 1994 ; Bandara et al., 1996 ; Lin et Lo, 1997). Les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques suivant les mécanismes détaillés paragraphe II.2.2 pour conduire à la minéralisation de la matière organique. Mais ce procédé, comme il sera expliqué au paragraphe suivant, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène et peut alourdir les coûts de traitement. [25].

II.3.2. Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les espèces $Fe(II)$ et/ou $Fe(III)$ en solution aqueuse, acide et homogène ($pH < 4$) passe par la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes, en mettant en jeu la formation de complexes du fer (Haber et Weiss, 1934 ; Barb et al., 1949, 1951 ; Walling et Weil, 1974 ; De Laat et Gallard, 1999). Par souci de lisibilité, les molécules d'eau coordonnées dans les sphères de coordination du fer ne sont pas représentées dans les formules chimiques. [26].

Le tableau II.5 dresse un inventaire non exhaustif des réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le fer II et III

peuvent être découpées en quatre types :

(1) L'hydrolyse de Fe (III) (Eq. 10 à 15) ,

(2) L'étape d'initiation du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{II} ou Fe^{III} inclut la formation des complexes Fe^{III} -hydroperoxique : $[Fe^{III}(HO_2)]^{2+}$ et $[Fe^{III}(OH)(HO_2)]^+$, en équilibre acido-basique à $pH \leq 3$ ($k=1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (Eq. 18 à 20) et leur décomposition moléculaire en Fe^{2+} et radicaux hydroperoxyde $HO_2\cdot / O_2\cdot^-$ (Eq. 21 à 23) . $[Fe^{III}(OH)(HO_2)]^+$ se forme à partir de $[Fe^{III}(OH)]^{2+}$ (réaction 19) qui est l'espèce dominante à $pH > 2,3$ (Eq. 10) .

(3) Les étapes de propagation de chaîne. Selon Gozzo (2001), l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq.16) passerait par la formation d'un complexe $[Fe^{II}(H_2O_2)(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe^{II}(HO_2)(H_2O)_5]^+$ ou $[Fe^{II}(HO_2)(H_2O)_6]^+$ qui se décomposerait en milieu acide en $[Fe^{III}(OH)(H_2O)_5]$ puis $[Fe^{III}(H_2O)_6]$ (Eq. 17). Dans les réactions 24 à 28, le feroscille entre les formes Fe^{II} et Fe^{III} par réaction avec les radicaux $HO\cdot$, $HO_2\cdot$ et $O_2\cdot^-$, tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction 29 et les radicaux hydroperoxyde produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq. 30).

(4) Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq. 31 à 35).

Tableau II.4 : Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H₂O₂ catalysée par Fe^{II} / Fe^{III}

N°	Réaction	Constante de réaction
10	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	$2,9 \times 10^{-3} \text{ M}$
11	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2+} + 2\text{H}^+$	(pKa = 2,3)
12	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2+} + \text{H}^+$	$7,62 \times 10^{-7} \text{ M}^2$
13	$\text{Fe}(\text{OH})_{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}^+$	pKa= 3,6
14	$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_{2+} + 2 \text{H}^+$	pKa = 7,9
15	$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_{2+} + 2 \text{H}^+$	$0,8 \times 10^{-3} \text{ M}$
16	$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{30} + 3 \text{H}^+$	$1 \times 10^{-12} \text{ M}$
16	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$	$53 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}^+$	
17	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_5] + \text{HO}^\bullet$	
	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_5] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6] + \text{H}_2\text{O}$	
18	$\text{Fe}^{3+} + 3/2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$K = 3,1 \times 10^{-3}$
19	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$K = 2,0 \times 10^{-4}$
20	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^3$
21	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$2,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
22	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet$	$2,7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
23	$[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+} + [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^7 (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$

Propagation de chaîne (réaction des radicaux oxygénés)		
24	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$4 \infty 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
25	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$8 \infty 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
26	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 2 \infty 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
27	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^\bullet \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \infty 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
28	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^\bullet + \text{H}^+ \Rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$	$1,2 \infty 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
29	$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \infty 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
30	$\text{O}_2^\bullet + \text{H}^+ \Rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1 \infty 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (pKa=4,8)
31	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \infty 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
32	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet$	$9,7 \infty 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
33	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$0,71 \infty 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
34	$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^\bullet \Rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	$1,01 \infty 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
35	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \infty 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

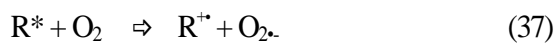
Parmi toutes ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton (Eq. 16) est intéressante pour la production des radicaux HO^\bullet , tandis que les réactions 24 - 26 et 28 consomment les radicaux HO^\bullet et HO_2^\bullet . Ainsi une part substantielle des oxydants est indisponible pour l'oxydation des substrats organiques. Par ailleurs, dans le système Fenton, les ions Fe^{3+} s'accumulent via les réactions 16, 18 - 19, 24 - 25 et 28, conduisant à leur précipitation sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$, et les ions Fe^{2+} ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions 21 - 23 et 26 - 27 notamment les réactions limitantes 21 - 22 et 26 dont les cinétiques de réaction sont relativement lentes. De ce fait, le système Fenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur.

II.3.3 PROCÉDE PHOTOCHEMIQUE HOMOGÈNE UV

II.3.3.1 Photodissociation directe (UV)

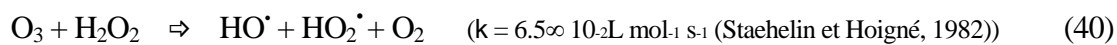
Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250$)

nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (Eq. 36) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction 37 et 38). Le traitement des organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.



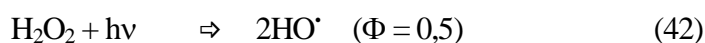
II.3.3.2 Photolyse de l'ozone (O₃/UV)

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H₂O₂ (Eq.39) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (Eq. 40). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO[•]. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (Sauleda et Brillas, 2001). Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante (Hernandez et al., 2002).



II.3.3.3 Photo-peroxonation (O₃/H₂O₂/UV)

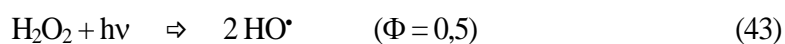
Dans le système O₃ / H₂O₂ / UV, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (Eq. 39) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H₂O₂ (Eq. 42). L'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition de O₃ en radicaux HO[•] (Eq. 40).



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation, photo décomposition directe et décomposition radicalaire (Acero et al., 2002). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 et de sa réactivité lente sur H_2O_2 . [28].

II.3.3.4 Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2 /UV)

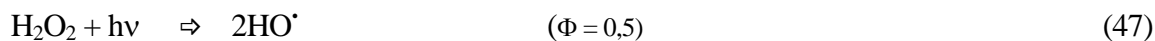
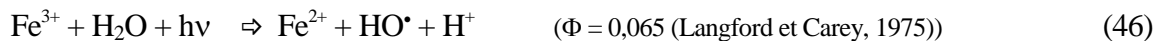
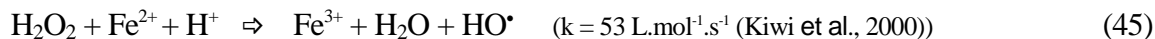
La photo décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV ≤ 300 nm (Eq. 43). La photolyse de H_2O_2 est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H_2O_2 . Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV, sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde. De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux (H_2O_2 lui-même en forte concentration (Hong et al., 1996)). [29].



II.3.3.5 Photocatalyse homogène (système H_2O_2 / Fe^{2+} / UV) : Procédé Photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (Eq. 45) couplée à l'irradiation UV/ visible pour le traitement d'eaux usées. L'irradiation UV/ visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO^\bullet par réaction de Fenton d'une part (Eq. 45), réduction du fer ferrique (Eq. 46) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Eq. 47)

d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations.



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 augmente plus la quantité de HO^\bullet produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation de colorant est important (Kang et al., 2000). Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H_2O_2 ait complètement réagi et n'est plus que le résultat des réactions photochimiques (Eq. 36 - 38 et 46) une fois H_2O_2 consommé. Bien que moins exposé à la turbidité de la solution que les autres procédés de photolyse, ce procédé en est malgré tout dépendant.

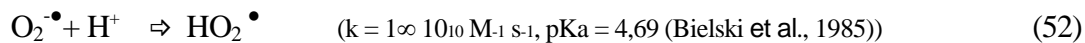
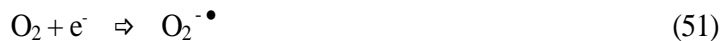
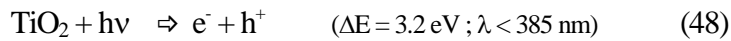
La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption (H_2O_2/UV , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$). Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, H_2O_2/UV), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés. [30].

II.3.4 PHOTOCATALYSE HETEROGENE (TiO_2)

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO_2 , ZnO et CdS , le TiO_2 présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants (Bessekhouad et al., 2003). L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation (ΔE) du semi-conducteur crée des trous déficitaires en électrons

(h^+) dans les couches de valence et libère des électrons libres (e^-) dans la bande de conduction[31].

(Eq. 48). Les radicaux hydroxyles sont produits par oxydation de l'eau (Eq. 49) ou des ions hydroxyles (Eq. 50) obtenus à partir de l'eau adsorbée sur la surface du semi-conducteur irradié, alors que les radicaux hydroperoxy les sont obtenus des radicaux anions super oxide O_2^- (Eq.52) formés à partir de O_2 (Eq 51).



La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène, qui empêche la recombinaison e^-/h^+ (Saquib et Muneer, 2003).

Dans de telles situations, les transferts de masse entre solide-liquide et gaz-liquide limitent bien souvent le procédé. Cette méthode de dégradation comme la majorité des procédés d'oxydation avancée nécessite l'emploi d'agents externes dans la phase aqueuse mais son principal inconvénient est le manque de connaissance des produits de dégradation générés, les produits finaux pouvant être plus toxiques que les colorants de départ (Barclay et Bucley, 2000). [32].

II.3.5 PROCÈDE ELECTROCHIMIQUE D'OXYDATION AVANCEE

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. On distingue deux groupes:

? **les procédés électrochimiques d'oxydation directe** pour lesquels

une réaction de transfert d'électron du (oxydation anodique) ou au polluant (réduction cathodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail.

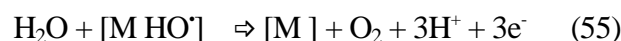
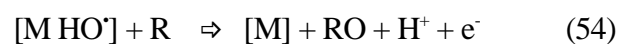
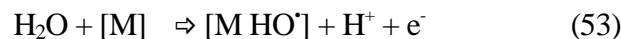
? **les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte** dans lesquels un réactif rédox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de

dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électroflotation, l'électrofloculation et l'Electro-Fenton.

Ces procédés sont peu utilisés actuellement pour la dépollution des colorants industriels mais tendent à être développés notamment par notre équipe.

II.3.5.1 Oxydation directe

L'oxydation du polluant considéré a lieu dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où la solution contaminée est traitée en utilisant des anodes de Pt, PbO₂ ou SnO₂ à forte surtension pour O₂ (Comminellis et Nerini, 1995 ; Feng et al., 1995 ; Jüttner et al., 2000). L'oxydation se déroule en deux étapes : les radicaux hydroxyles sont générés par décharge anodique de l'eau sur des sites actifs de l'électrode (M) (Eq. 53) qui réagissent ensuite sur les produits organiques R adsorbés (Eq. 54). La matière colorante oxydée RO obtenue peut être oxydée davantage par les radicaux hydroxyles continuellement fournis au milieu (Scott, 1994), mais Jüttner et al. (2000) rapportent que leur combustion en CO₂, N₂ et sulfate s'accompagne d'esters et amines aromatiques toxiques. [33].

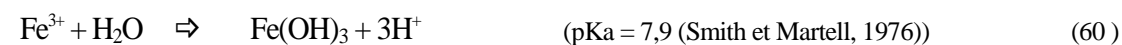
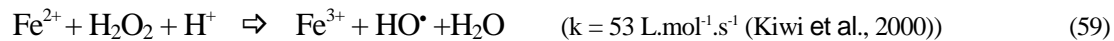


Le procédé d'oxydation anodique n'est pas attractif économiquement car il réclame des potentiels d'oxydation élevés fortement consommateurs d'énergie électrique et une grande partie de la capacité électrique est dissipée dans la réaction parasite de production de O₂. La quantité de radicaux HO[•] formés est trop faible dans ce procédé pour pouvoir achever la minéralisation et seul un nombre limité de composé est raisonnablement oxydé (Janssen et Koene, 2002). [34].

II.3.5.2 Oxydation indirecte

L'électrocoagulation se réfère à la production électrochimique d'agents destabilisants qui provoquent la neutralisation de charge pour la réduction des

polluants .Une anode sacrificielle de Fe ou Al fournit en continu au milieu les ions Fe^{2+} ou Al^{3+} (Eq .56 ou Eq .57). Fe^{2+} réagit avec le peroxyde d'hydrogène électrogénéré (Eq.58) pour donner une solution concentrée en Fe^{3+} par la réaction de Fenton (Eq. 59). L'excès d'ions Fe^{3+}/ Al^{3+} précipite en oxyde de Fe/ Al(III) hydraté $Fe(OH)_3/ Al(OH)_3$ (Eq. 60 ou 61). Les taux de contamination sont réduits par oxydation avec les radicaux $HO\cdot$ (Eq. 59) et coagulation concomitante avec le précipité de $Fe(OH)_3/Al(OH)_3$.Cette technique qui n'a pas encore été appliquée aux colorants, à sur tout été utilisée avec du 4-chlorophenol et de l'aniline par une équipe espagnole (Brillas et al., 1998, 2002). L'électrocoagulation effectuée avec une anode de Fe et une cathode de carbone ne permet pas la dégradation d'organique soluble lorsque la concentration en H_2O_2 est trop faible. Cette technique qui permet de diminuer la charge organique des effluents génère une grande quantité de boue résiduaire après coagulation des polluants organiques sur les précipités de $Fe(OH)_3$ ou $Al(OH)_3$ et nécessitera un retraitement postérieur. [35].



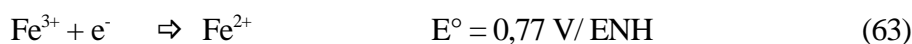
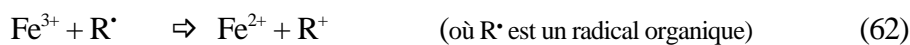
II.4 LE PROCEDE ELECTRO-FENTON

L'application des procédés électrochimiques à la protection de l'environnement a déjà montré son efficacité dans l'élimination de composés organiques (Pletcher et Walsh, 1990 ; Lin et Peng, 1994 ; Rajeshwar et Ibanez, 1997 ; Wang et Lemley, 2002). Le procédé Electro-Fenton se démarque des procédés électrochimiques et des POA, en générant les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles directement dans le milieu à traiter sans l'intermédiaire de produits chimiques. Cette partie décrit le principe de fonctionnement du procédé, en s'appuyant sur le mécanisme réactionnel du réactif de Fenton déjà entrevu paragraphe II.3.2 sur lequel s'appuie ce procédé électrochimique[36].

II.4. UN PROCEDE CATALYTIQUE

Lorsque le réactif de Fenton est préparé par simple mélange du fer ferreux et du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation du substrat est difficile à contrôler, des réactions parasites se mettent en place, notamment la consommation des HO[•] par les réactifs H₂O₂ et Fe²⁺ (paragraphe II.2.1.2) et la minéralisation risque d'être inachevée. De plus, la régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique (Eq. 21, 22, 26, 27 et 62) est lente et incomplète et l'addition permanente de peroxyde d'hydrogène est une condition sine que non au bon déroulement du traitement. Or le peroxyde d'hydrogène est un oxydant instable dont l'activité décroît par auto-décomposition et dont le transport et le stockage sont dangereux. De plus la quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée n'est pas facilement estimable avant traitement.

Pour accroître l'efficacité du procédé Fenton et limiter les apports de fer, plusieurs équipes de recherche ont suggéré de régénérer électrochimiquement les ions ferreux par réduction du fer ferrique à la cathode (Eq. 63) (Tomat et Vecchi, 1971 ; Matsue et al., 1981, Fleszar et Sobkowiak, 1983 ; Tzedakis et al., 1989 ; Oturan et Pinson, 1992 ; Hsiao et Nobe, 1993 ; Do et Chen, 1993). Qiang et al. (2003) ont estimé que le potentiel cathodique optimal pour la régénération de Fe²⁺ était de -0,1 V/ ECS. Pour un potentiel cathodique (E_c) entre -0,1 V et -0,8 V, c'est le transfert de masse de Fe³⁺ qui prédomine, lorsque E_c dépasse -0,8 V la production de H₂ augmente rapidement au détriment de Fe²⁺. [37].

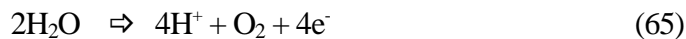


De même, le peroxyde d'hydrogène constituant le réactif de Fenton peut être produit électrochimiquement par réduction de l'oxygène à la cathode en milieu acide (Eq.64) (Otsuka et al., 1989 ; Alvarez-Gallegos et Pletcher, 1998 ; Brillas et al.,1999,2002). En l'absence de catalyseur, H₂O₂ s'accumule sous le passage d'un courant électrique et la quantité accumulée est proportionnelle au courant appliqué (Brillas et Casado ,2002) .En présence de fer (II) , H₂O₂ se décompose en radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton (Eq16) (Tzedakis et al.,1989 ; Do et Chen, 1993 ; Hsiao et Nobe, 1993 ; Alvarez-Gallegos et Pletcher, 1998 ; Oturan et al., 2001).



Tzedakis et al. (1989) et Panizza et Cerisola (2001) ont établi que la réduction de O_2 (Eq. 64) pouvait être effectuée à un potentiel de $E = -0,3 \text{ V/ ECS}$ en milieu acide saturé en oxygène, mais c'est à un potentiel de travail de $-0,6 \text{ V/ ECS}$ pour Tzedakis et al. (1989) et de $-0,5 \text{ V/ ECS}$ ($0,255 \text{ V/ENH}$) pour Oturan et Pinson (1992) que l'oxygène et le fer sont simultanément réduits à la cathode (Eq. 62 et 63). Alvarez-Gallegos et Pletcher (1999) ont montré que le colorant azoïque amaranthe pouvait être minéralisé par procédé Electro-Fenton sous un potentiel de $-0,7 \text{ V/ ECS}$ en présence de Fe (II) à $\text{pH } 2$. Au potentiel de $-0,5 \text{ V/ ECS}$, le dioxygène dissous est réduit en ion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot -}$) qui réagit rapidement avec H^+ en milieu protique pour produire le radical peroxy (HO_2^{\cdot}) (Oturan, 2000). Ce radical est instable et conduit par disproportionation à la formation de H_2O_2 . [38].

La formation du peroxyde d'hydrogène est une des étapes limitantes du procédé Electro-Fenton à cause de la solubilité limitée du dioxygène en phase aqueuse (approximativement $8,32 \text{ mg/L}$, Manahan, 1994) et de son transfert de masse de la phase aqueuse jusqu'à la surface cathodique. La saturation de la solution en dioxygène est assurée par un bullage permanent dans la solution (Oturan et al., 1999 ; Gözmen et al., 2003 ; Guivarch et al., 2003 a, b) ou électrode au PTFE (Brillas et al., 1995 ; 1998a) et par oxydation anodique de l'eau. Oturan et al. (2001) estiment que théoriquement 75% du dioxygène exploité par le système est fourni par la réaction anodique de l'eau à une électrode de platine (Eq. 65).



Lorsque la cellule électrochimique est compartimentée, le pH du compartiment anodique diminue par libération des H^+ (réaction 65), alors qu'il augmente dans le compartiment cathodique par consommation des H^+ (réaction de Fenton, Eq. 16) (Oturan, 2000). La diminution dans le compartiment cathodique et la hausse d'acidité dans le compartiment anodique peuvent facilement être équilibrés en travaillant dans une cellule d'électrolyse à un seul compartiment (Chou et al., 1999 ; Lin et Chang, 2000). Cette théorie sera vérifiée dans le chapitre IV consacrée aux résultats. [39].

Dans le procédé d'oxydation avancé Electro-Fenton, l'ensemble des réactions de Fenton (Eq. 10 à 35) combinées aux réactions électrochimiques (Eq. 63 à 64), sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique (Tzedakis et al., 1989 ; Haag et Yao, 1992 ; Oturan et Pinson, 1992 ; Zepp et al., 1992) dont la schématisation a été proposée par Oturan et Pinson (1992) (figure II.10). Ce cycle catalytique est le principal atout du procédé Electro-Fenton. Il permet de s'affranchir de l'ajout de H₂O₂ et de contrôler plus précisément la dégradation. De plus les quantités de sels de fer sont considérablement réduites puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Les polluants toxiques organiques sont alors détruits par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton (Eq. 16) mais également par les radicaux HO₂[•] formés par oxydation de H₂O₂ à l'anode (réaction 66) (Brillas et al., 1995). [40].



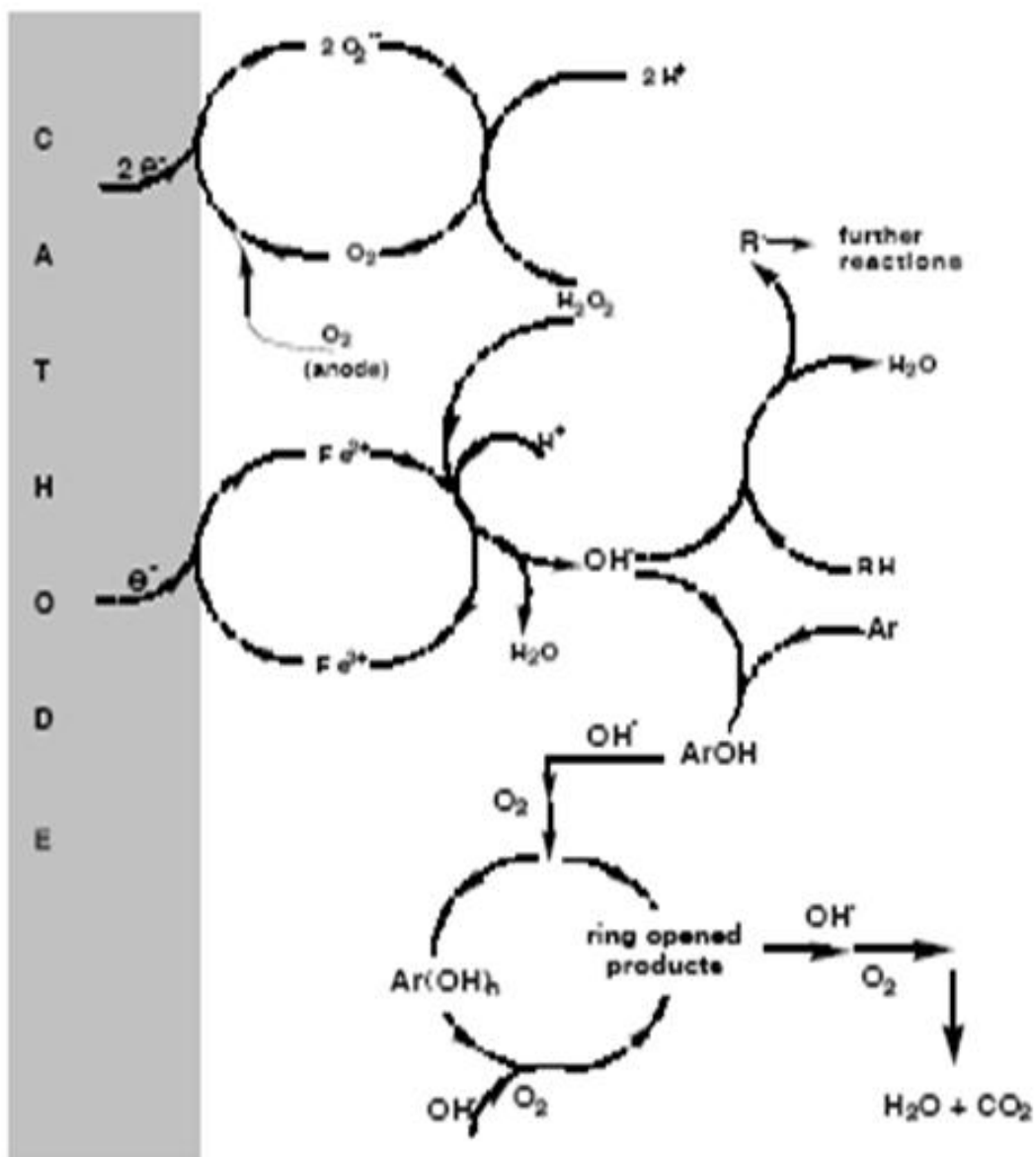


Figure II.1. Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro-Fenton Oturan (2000) [41].

II.5 CONCLUSION

Ce chapitre a démontré que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques. Leur pouvoir oxydant élevé en font des oxydants puissants et très réactifs pour la plupart des espèces chimiques. L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques initie un mécanisme radicalaire conduisant à la minéralisation par trois modes d'action : addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique.

Ces radicaux peuvent être générés par le biais de l'ozonation, photochimie, par ultrasons, mais c'est par la réaction de Fenton entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux que leur formation est la plus simple et la plus efficace. Cette réaction s'effectue dans des conditions particulières de pH (pH 3) et de concentrations en réactifs, pour pallier la consommation des radicaux formés par les réactions parasites. Mais le procédé Fenton est limité par le manque de régénération de son catalyseur, le fer, et nécessite l'ajout massif de réactifs (peroxyde d'hydrogène) pendant toute la durée du traitement. De plus, lorsque le pH de la solution augmente une grande partie du fer précipite sous forme d'hydroxydes ferriques.

Chapitre : **III**

Méthodes expérimentales utilisés

III - Méthodes expérimentale :

III-1-spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (U-V) :

a-Principe de l'UV-Vis :

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1)$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon lc} \quad (2)$$

L'absorbance: $A = \log(I/I_0) = \epsilon lc$

Où :

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

l : L'épaisseur de la cuve.

C : Concentration du complexe.

I_0 et I : Intensité du rayonnement avant et après avoir traversé le milieu absorbant respectivement [20].

b- Domaine de l'ultraviolet et du visible :

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 350nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 350 à 800nm. En ce qui concerne les couleurs du visible, leur domaine en longueur d'onde est comme suite [21] :

Violet : 400-420nm

Jaune : 570-585nm

Bleu : 440-490nm

Orange : 585-620nm

Vert : 490-570nm

Rouge : 620-780nm

III-2 Méthode potentiostatique :

Cette méthode consiste à étudier l'effet d'un échelon de potentiel à l'interface entre une électrode solide et une solution non agitée, contenant une espèce électro active. La courbe, $I = f(t)$ obtenue obéit à la loi de Cottrell.

$$I(t) = \frac{nFS D^{0.5} C^*}{(\pi t)^{0.5}} \quad (\text{II})$$

Avec

S : la surface électro active de l'électrode de travail.

D : Coefficient de diffusion des espèces électro active. C^* :

Concentration au sein de la solution.

n : Nombre d'électrons échangés [7].

III-3 Méthode galvanostatique :

Elle consiste à observer l'évolution de la tension de l'électrode de travail, quand on lui impose une densité de courant constante.

La courbe chronopotentiométrique, $E = f(t)$ a l'allure d'une vague caractérisée par un temps de transition (τ).

τ : est le temps pour lequel la concentration des espèces électro active au voisinage de l'électrode est nulle.

Pour un système régime par la diffusion, l'expression du temps de transition est la suivante:

« Equation de SAND » (III) [17].

Chapitre IV :

Partie expérimentale

CHAPITRE IV

IV.1 Les réactifs utilisés :

Les électrolytes suivants ont été préparés dans l'eau distillée :

*Sulfate de potassium..... K_2SO_4

* Le nitrate de potassium... .. KNO_3

* l'acide sulfurique... .. H_2SO_4

* l'acide nitrique... .. HNO_3

* l'eau oxygéné H_2O_2

IV.2 LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Montage ayant servi à la dégradation du colorant :



Figure (IV -1) : Dispositif expérimental du montage servant à la dégradation du colorant Bleu de méthylène.

CHAPITRE IV

Le potentiostat-galvanostat utilisé est de type « PJT 120-1 ». La méthode électrochimique employée est à courant constant, appelée (méthode galvanostatique). Les électrolyses ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes de volume de 200 ml

IV .2.1 LES CELLULES ELECTROLYTIQUES :

Différents types d'électrodes, ont été utilisées, au cours de notre travail de recherche, qui sont :

***Electrodes de travail** : une électrode en platine, une électrode en graphite.

***Contre électrode** : Pt

***Electrode de référence** : ECS

***L'analyse** :

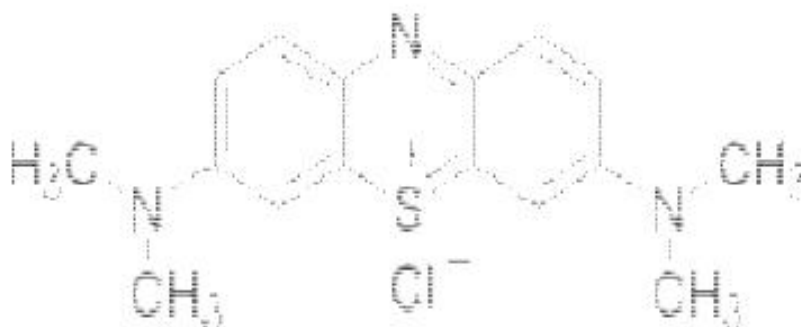
Nous avons analysé les produits de l'oxydation par un spectrophotomètre UV-visible de marque UNICOM-UV 300.

IV .2.2 LE COLORANT BLEU DE METHYLENE :

Dans le cadre de cette étude nous allons nous intéresser plus particulièrement à un colorant appelé : le Bleu de méthylène.

Formule moléculaire brute : $C_{16}H_{18}N_3SCl$.

Formule moléculaire développée :



IV.2.3 Propriétés physico-chimiques du Bleu de méthylène:

Dénomination : Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.) .

Appellation chimique : Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium

Famille : Colorant basique

Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C : 40

Point de fusion (°C) : 180

Masse molaire (mg/l) : 319,85

pH : 5,9

pKa : 3,8

λ_{ax} (nm) : 636

IV.2.4 Toxicité du Bleu de méthylène :

L'exposition aiguë à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

IV.2.5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé:

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

-Sur l'environnement: la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques.

-Les impacts dangereux sur la santé: sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent:

- ☒ Etre mutagènes.
- ☒ Etre Génotoxiques.
- ☒ Entraîner des cancers de la thyroïde.
- ☒ Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- ☒ Contenir des substances cancérogènes
- ☒ Avoir des actions sur le système nerveux central.

IV.3 Le spectre d'absorption du colorant :

Le spectre d'absorption de la molécule du colorant présente un maximum d'absorption à $\lambda = 636$ nm, comme le montre la figure (IV. 2).

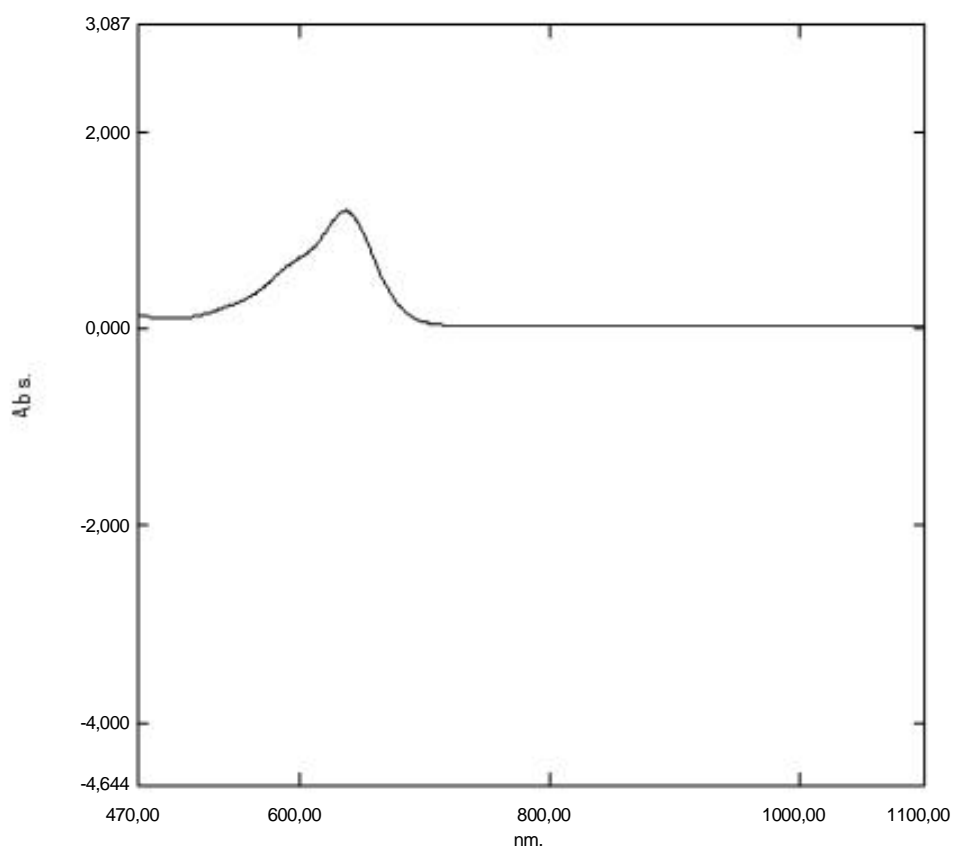


Figure (IV -2) : Spectre d'absorption du colorant Bleu de méthylène dans le domaine du visible.

IV.3.1 La droite d'étalonnage :

La droite d'étalonnage est un moyen efficace utilisé pour déterminer les différentes Concentrations des produits à partir de l'absorbance.

Tableau IV -1 : absorbance à 636 nm en fonction de la concentration des étalons pour pH =3.

Concentration du MB en mg/l	Absorbance
5	0.08
15	0.117
25	0.436
35	0.727
45	0.95
60	1.239

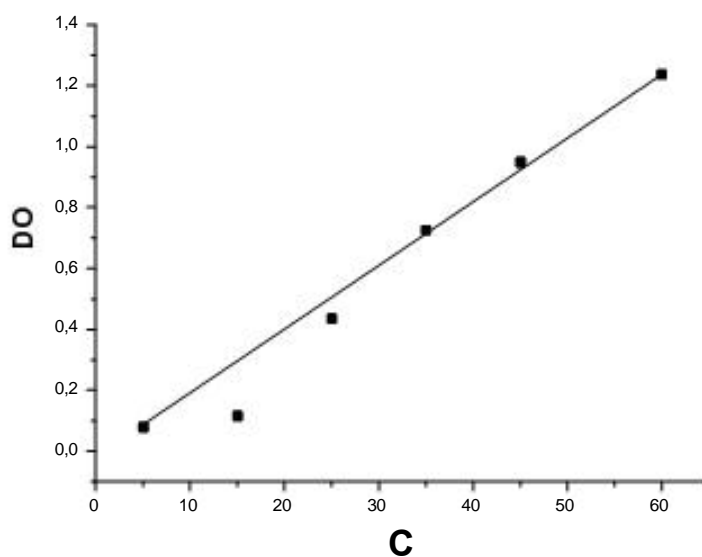


Figure (IV -3) : Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration du colorant MB.

IV.3.2 PARAMETRES EXPERIMENTAUX AFFECTANT LA DEGRADATION :

IV.3.3 La dégradation du Bleu de méthylène sur l'électrode de graphite :

* Optimisation des conditions opératoires pour l'oxydation du colorant Bleu de méthylène par la méthode galvano statique :

Au cours de notre travail de recherche, on a étudié les conditions optimales de la dégradation du colorant (pH, la nature et la concentration de l'électrolyte support, la température, la densité de courant imposé et la nature de l'électrode.

Signalons toutefois que ces conditions opératoires ont été fixées en utilisant une électrode en graphite.

IV. 3.3.1 Effet de concentration sur la dégradation de Bleu de méthylène :

Conditions opératoires :

Nous avons utilisé l'électrode en graphite.

* **Bleu de méthylène**, C=10 ppm

* **Bleu de méthylène**, C = 25 ppm

* **Bleu de méthylène**, C =40 ppm

* Le pH de la solution est de 3

* T = 25⁰C.

* Densité de courant, $i = -10 \text{ mA/cm}^2$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \text{ ml}$, $\text{Fe}^{2+} = 0,05 \text{ N}$.

Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux suivants et sont représentées sur les figures ci-dessous (N° : IV.3).

Tableau IV.2: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène (10 mg/l) en fonction du temps :

T (min)	0	20	40	60	80	100
C /C ₀	1	0.261	0.198	0.143	0.125	0.125

Tableau IV.3 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène (25mg^l⁻¹) en fonction du temps:

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C ₀	1	0.321	0.254	0.168	0.0973	0.0973

Tableau IV.4 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène (40mg l^{-1}) en fonction du temps :

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C ₀	1	0.513	0.447	0.195	0.132	0.132

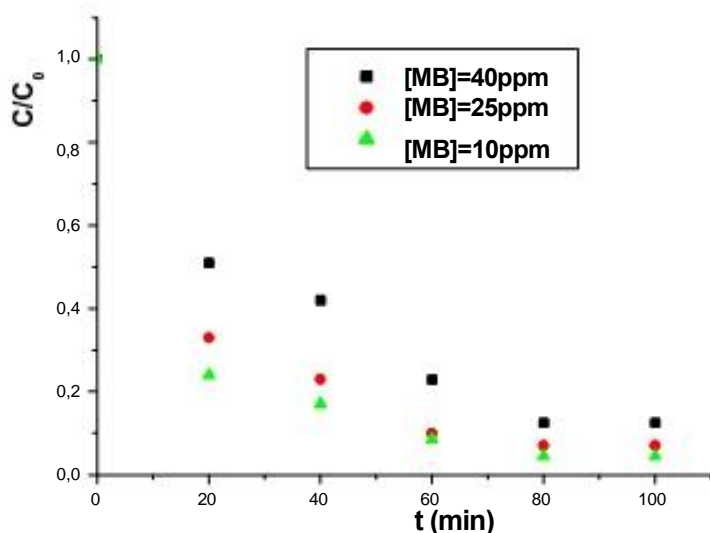


Figure IV.4: Effet de la concentration initiale sur la vitesse de décomposition.

Les concentrations des colorants dans les rejets industriels varient au fil des saisons et des modes. Aussi il est intéressant d'étudier le comportement du système électrochimique pour des concentrations en substrat correspondant aux gammes de valeurs communément mesurées dans les rejets. Trois solutions aqueuses du MB avec les concentrations suivantes : 40mg/l , 25mg/l , 10 mg/l sont traitées par un procédé Electro-Fenton où l'électrode est en graphite soumise à un courant constant,

$i = -10\text{ mA/cm}^2$. Le suivi des concentrations par UV-visible au cours de l'électrolyse à une longueur d'onde de 636 nm (figure IV-4) a montré que le procédé Electro-Fenton reste applicable dans une large gamme de concentration. Dans tous les cas, la décoloration de la solution est presque achevée dans le cas de la solution de concentration 10 mg/l ; tan disque, pour la concentration de 40 mg/l , la décoloration est insuffisante. On peut conclure que la méthode Electro-Fenton n'est pas efficace pour les concentrations élevées, dans tous les cas, la décoloration de la solution est totalement achevée après passage d'une charge électrique $Q = \text{const}$, d'électrolyse. Les profils de concentration en fonction de la charge électrique passée illustrent que la

CHAPITRE IV

dégradation du colorant aromatique est contrôlée par les limitations de transfert de masse car la réaction électrochimique est plus rapide que la vitesse de diffusion.

IV.3.3.2 : Effet de l'électrolyte support :

Conditions opératoires :

L'électrode de **graphite** dans des solutions de mêmes concentrations :

- $[MB] = 25 \text{ mg/l}$.
- $[Fe^{2+}] = 0.05 \text{ N}$, $V(H_2O_2) = 5 \text{ ml}$
- $i = -10 \text{ mA/cm}^2$
- $pH = 3$
- $T = 25C^\circ$

Les concentrations de K_2SO_4 dans les solutions comme suit:

- $C_1 = 0.05M$, $C_2 = 0.1M$, $C_3 = 0.2M$

Tableau IV .5 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $C(k_2SO_4) = 0.05M$

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C₀	1	0.983	0.840	0.795	0.710	0.53

Tableau IV .6: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $C k_2SO_4 = 0.1M$

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C₀	1	0.740	0.673	0.350	0.201	0.167

Tableau IV .7: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $C k_2SO_4 = 0.2M$

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C₀	1	0.501	0.412	0.150	0.150	0.150

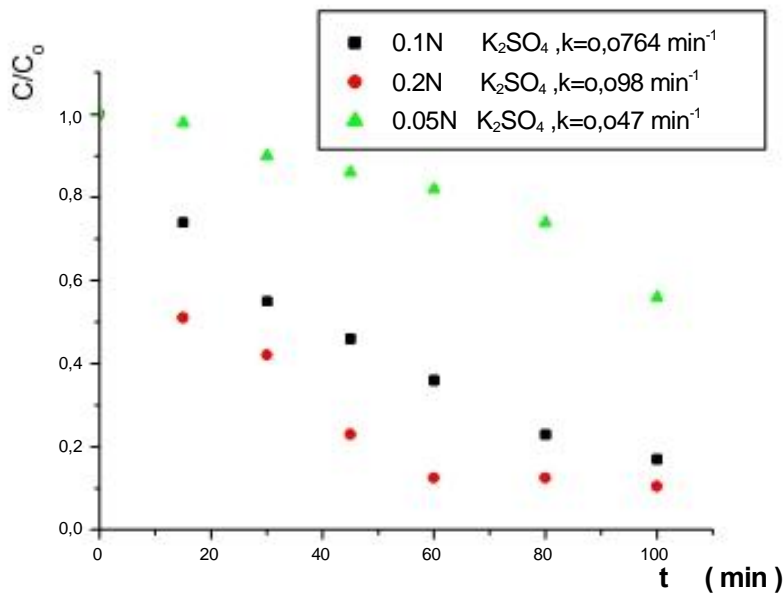


Figure IV .5 : Effet de l'électrolyte support.

Les rejets industriels peuvent contenir un grand nombre de sels, généralement des électrolytes dissous. Il est donc intéressant d'étudier l'effet de ces électrolytes sur la dégradation de composés organiques. L'étude s'est portée sur un électrolyte fort complètement dissocié en ions une fois dissous dans l'eau, le sulfate de potassium (K_2SO_4). On peut observer sur la figure IV.5 que la constante cinétique apparente de dégradation est augmentée après ajout de K_2SO_4 dans une solution de MB à 25 ppm.

L'ajout de sel d'électrolyte de support dans la solution (K_2SO_4) facilite le passage du courant en augmentant la conductivité de la solution selon l'expression de la conductivité totale :

$$\gamma_{sol} = \sum z_i \cdot C_i \cdot \lambda_i \quad (\text{S/m})$$

Où z_i est la valeur absolue de la charge de l'ion considéré, C_i la concentration de l'ion dans la solution (mol/m^3) et λ_i la conductivité équivalente ionique ($\lambda_0(Na^+) = 40 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$ et $\lambda_0(SO_4^{2-}) = 80 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$ à 25°C).

Résultats montrent aussi que :

La concentration de l'électrolyte support est très importante pour la dégradation de colorant plus rapidement, et on a vu que pour la concentration 0.2M la dégradation

CHAPITRE IV

est très important par contre pour la concentration 0.05M la dégradation se fait très lentement.

IV .3.3.3 : Effet de type d'électrode :

Conditions opératoires

Nous avons utilisé deux types d'électrodes :

- 1^{ère} electrode Pt, 2^{ème} electrode graphite.
- [MB] = 25 mg/l,
- pH =3. • T = 25⁰C. • i = -10 mA/cm².
- [Fe²⁺] =0,05 N • V(H₂O₂) =5ml

Tableau IV -8 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour l'électrode de Pt :

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C ₀	1	0.501	0.297	0.120	0.062	0.012

Tableau IV -9: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour l'électrode de graphite :

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C ₀	1	0.420	0.198	0.167	0.048	0.014

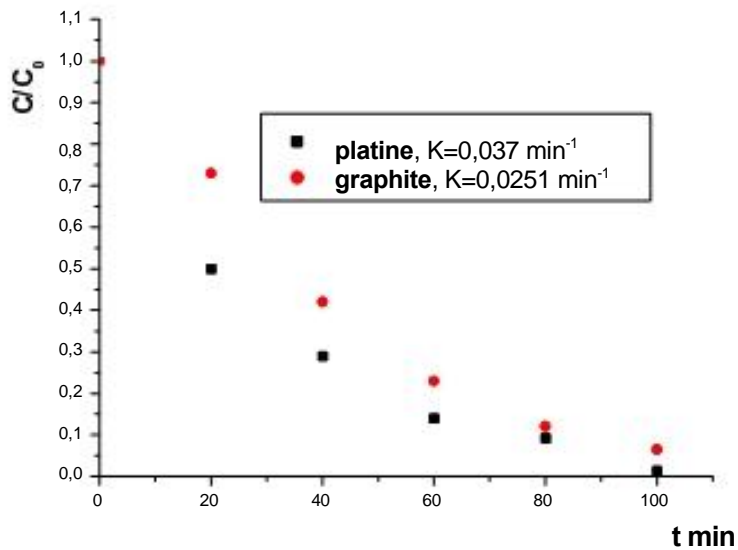


Figure IV.6 : Effet du type de l'électrode.

Dans cette manipulation, on se propose d'étudier l'influence de la nature des électrodes, et leurs structures sur la dégradation de colorant. On constate que la dégradation de MB sur l'électrode de platine (Pt) est relativement plus importante que dans le cas d'électrode de graphite.

Les résultats montrent aussi que :

La nature des matériaux des électrodes jouent un rôle important dans la dégradation des colorants.

IV.3.3.4 : Effet de l'acide pour fixer le pH :

Conditions opératoires

Nous avons utilisé l'électrode de graphite dans des solutions de mêmes concentrations,

- [bleu de méthylène] = 25 mg/l et pour différents
 - pH = 3
 - La densité de courant appliquée est de : $i = -10 \text{ mA/cm}^2$.
 - Température : $T = 25^{\circ}\text{C}$.
 - $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ N}$
 - $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 5\text{ml}$
- a) $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ N}$, $[\text{KNO}_3] = 0,1\text{M}$
- b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ N}$, $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,1\text{M}$

Tableau IV .10 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour HNO_3 :

t (min)	0	20	40	60	80	100	120
C/C ₀	1	0.856	0.552	0.483	0.349	0.271	0.271

Tableau IV.11 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour H_2SO_4 :

t (min)	0	20	40	60	80	100	120
C/C ₀	1	0.502	0.425	0.239	0.124	0.124	0.124

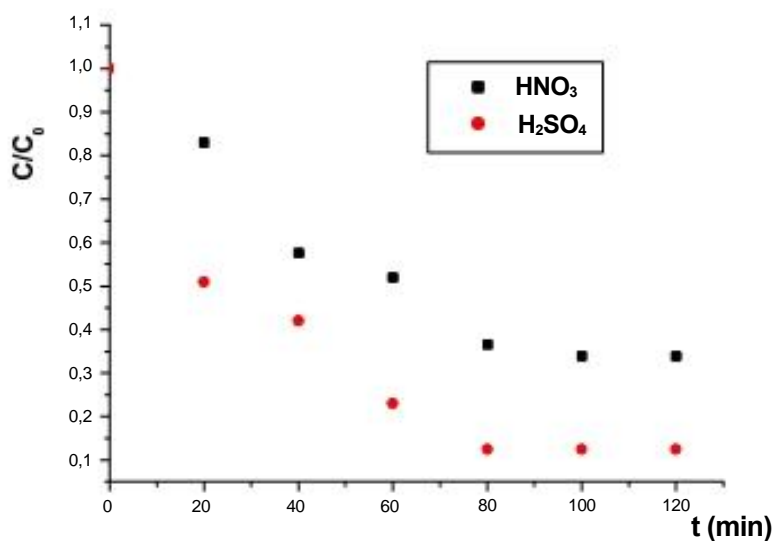


Figure IV.7 : l'effet de la nature de l'acide

Si le pH est un facteur qui contrôle l'efficacité du procédé Electro-Fenton, l'acide employé pour réguler ce pH peut également être un facteur déterminant de bon déroulement du traitement. Pour vérifier ce point de vue, l'incidence de deux acides forts (H_2SO_4 et HNO_3) sur la cinétique et le rendement du traitement du méthyle bleu est testée en présence d'électrolyte (K_2SO_4 , K_2NO_3) et du catalyseur fer (II). L'acide chlorhydrique n'est pas expérimenté ici car les ions Cl^- libérés sont susceptibles de réagir avec la matière organique pour former trihalométhane toxiques, ce qui est

CHAPITRE IV

incompatible avec le développement d'une technique de dépollution le pH, fixé à 3, est vérifié par mesures pH-métriques .

Pour le procédé Electro-Fenton, nous avons déterminé que la vitesse de dégradation du colorant bleu de méthylène était plus importante dans une solution acidifiée par H_2SO_4 que HNO_3 .

IV.3.3.5 : Effet de pH :

Conditions opératoires

Nous avons utilisé l'électrode de graphite dans des solutions de mêmes concentrations,

- [Bleu de éthylène] = 25 mg/l et pour différents pH
- $pH_1 = 2$,
- $pH_2 = 3$,
- $pH_3 = 4$.
- La densité du courant appliquée est de : $i = -10 \text{ mA/cm}^2$.
- Température : $T = 25^\circ\text{C}$.
- $[Fe^{2+}] = 0,05 \text{ N}$
- $V(H_2O_2) = 5\text{ml}$

Tableau IV .12 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $pH = 2$

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C_0	1	0.672	0.421	0.331	0.15	0.15

Tableau IV.13 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $pH = 3$

t (min)	0	20	40	60	80	100	120
C/C_0	1	0.50	0.401	0.223	0.098	0.098	0.098

Tableau IV .14 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $pH = 4$

t (min)	0	20	40	60	80	100	120
C/C_0	1	0.918	0.721	0.650	0.378	0.378	0.378

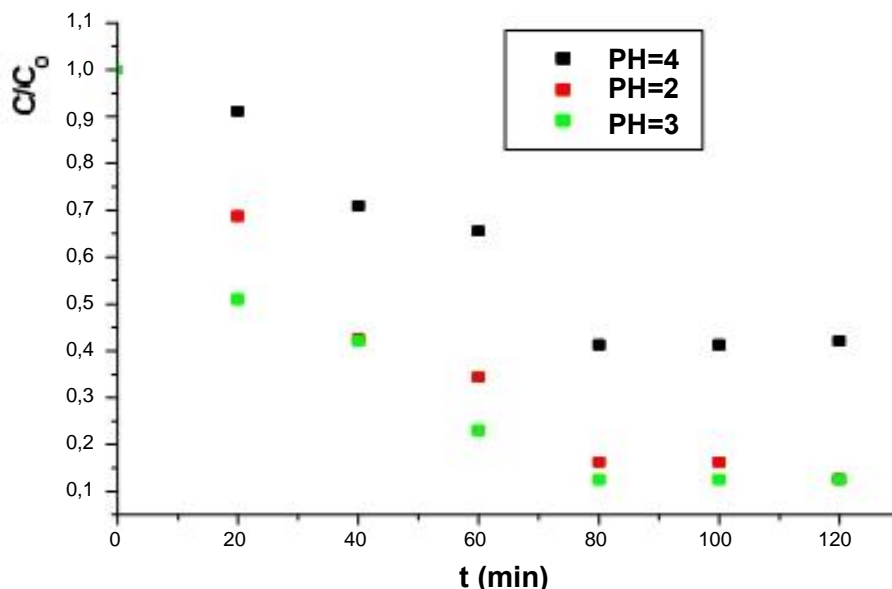


Figure IV -8 : Effet de pH

Le pouvoir oxydoréduction d'un couple peut être modifié par différents facteurs : acidité du milieu, précipitation, complexations, etc.... On se propose d'étudier l'influence du pH sur la dégradation du Bleu de méthylène par le procédé Electro-Fenton. Pour cela, des solutions du bleu de méthylène (25 mg/l) avec des pH différents, ont été préparées. Les valeurs des pH initiaux sont constamment mesurées par un pH-mètre. Le Bleu de méthylène est oxydé en solution aqueuse, à courant constant $i = -10\text{mA/cm}^2$, à pH initiaux variant comme suit : 4, 3 et 2. Les résultats obtenus, dans les conditions opératoires présentées ci-dessus, indiquent que : La dégradation du Bleu de méthylène progresse plus rapidement à une valeur de pH = 3. Par contre, pour les pH (2 et 4) la décoloration est très lente et très faible surtout pour le pH=4.

On peut conclure que la dégradation est relativement plus importante à pH = 3.

IV.3.3.6 : Effet du catalyseur :

Conditions opératoires :

L'électrode de **graphite** dans des solutions de mêmes concentrations :

- [Bleu de méthylène] = 25mg/l

CHAPITRE IV

- $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 5\text{ml}$
- $i = -10 \text{ mA/cm}^2$
- $\text{PH} = 3$ • $T=25 \text{ C}^\circ$

Les concentrations du catalyseur dans les solutions comme suit:

- $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05\text{N}$
- $[\text{Cu}^{2+}] = 0.05\text{N}$

Tableau IV .15: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour C ($\text{Fe}^{2+} = 0.05 \text{ M}$).

t (min)	0	15	30	45	60	75
C/C_0	1	0.522	0.410	0.215	0.105	0.105

Tableau IV .16: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour C ($\text{Cu}^{2+} = 0.05 \text{ M}$).

t (min)	0	15	30	45	60	75
C/C_0	1	0.773	0.652	0.623	0.501	0.369

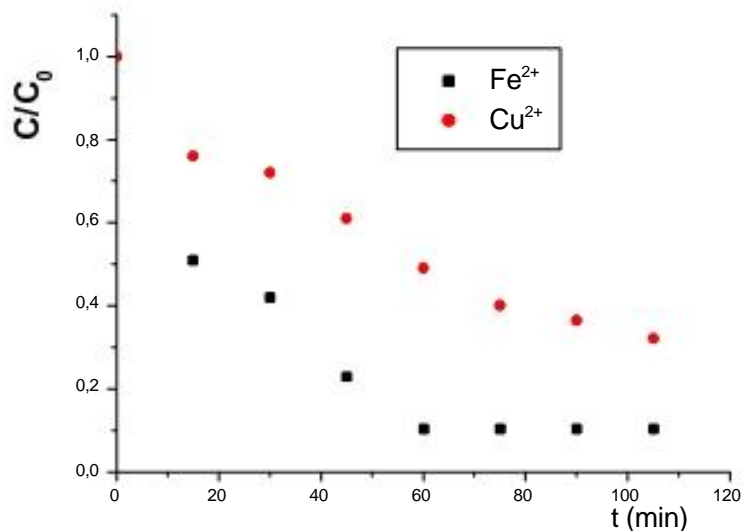


Figure IV .9 : Effet du catalyseur

Les radicaux hydroxyles sont générés en continu dans le milieu par la mise en place d'un cycle catalytique dont les ions métalliques sont les principaux

acteurs. Si le fer le plus couramment utilisé pour des critères historiques, environnementaux et économiques, d'autres métaux de transition peuvent

également servir de catalyseur. La décomposition du Bleu de méthylène a été étudiée en présence de deux catalyseurs métalliques :

Fe^{2+} et Cu^{2+} appartenant aux couples oxydo-réducteur $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ de concentration fixée, afin de comparer les performances des différents systèmes catalytiques entre eux.

Pour le colorant Bleu de méthylène, dont l'évolution des vitesses de dégradation sont données figure IV.8, il s'est avéré que pour les électrolyses catalysées par Fe^{3+} et Cu^{2+} :

∞ La cinétique de dégradation du colorant varie selon la nature du catalyseur ajouté.

Les constantes cinétiques apparentes suivent l'ordre : $k(\text{Fe}^{2+}) = 0,0297 \text{ min}^{-1} > k(\text{Cu}^{2+}) = 0,0142 \text{ min}^{-1}$.

∞ La dégradation du colorant organique par oxydation radicalaire (HO^\bullet) est deux fois plus rapide en présence de fer ferreux utilisé comme catalyseur.

Le Fe^{2+} était meilleur catalyseur que Cu^{2+} pour la dégradation du Bleu de méthylène.

Les résultats formulés ici déterminent la forme oxydée du fer la plus adaptée au procédé Electro-Fenton.

IV. 3.3.7 : Effet de la densité du courant :

Conditions opératoires

Nous avons utilisé la même électrode précédente en graphite.

- $[\text{Bleu de méthylène}] = 25 \text{ mg/l}$.
- $\text{pH} = 3$. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ N}$.
- $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \text{ ml}$.

On a appliqué une même quantité d'électricité, $Q = \text{const}$, mais avec des densités de courants différentes :

CHAPITRE IV

- $i_1 = -3 \text{ mA/cm}^2$,
- $i_2 = -5 \text{ mA/cm}^2$,
- $i_3 = -10 \text{ mA/cm}^2$.
- $i_4 = -30 \text{ mA/cm}^2$

Tableau IV.17: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $i = -3 \text{ mA/cm}^2$

t (min)	0	20	40	60	80	100	120
C/C₀	1	0.951	0.873	0.601	0.551	0.0551	0.551

Tableau IV .18: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $i = -5 \text{ mA/cm}^2$

t (min)	0	20	40	60	80	100	120
C/C₀	1	0.901	0.720	0.650	0.421	0.421	0.421

TableauIV-19: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $i = -10 \text{ mA/cm}^2$.

t (min)	0	20	40	60	80	100	120
C/C₀	1	0.512	0.432	0.245	0.123	0.123	0.123

Tableau IV-20: Evolution de la concentration de MB en fonction du temps pour $i = -30 \text{ mA/cm}^2$:

t (min)	0	20	40	60	80	100	120
C/C₀	1	0.331	0.283	0.146	0.072	0.072	0.072

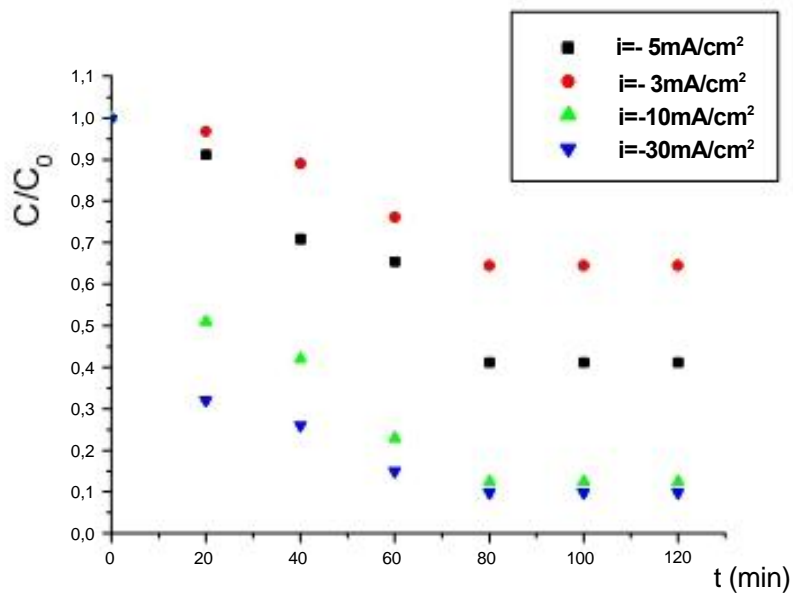


Figure IV -10 : Effet de la densité du courant sur la dégradation du colorant.

Une fois le catalyseur choisi, sa concentration optimale déterminée et le pH fixé, il convient d'établir la valeur du courant pour laquelle le substrat est le plus efficacement oxydé.

Pour cela une solution de Bleu de méthylène est électrolysée pour des courants variant de - 3 à -30 mA. L'effet de la densité de courant appliqué sur la dégradation de méthyle bleu est présenté sur la (figure IV-9). Il ressort de cette étude que, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la densité de courant. On remarque que, dans le cas de $i = -30 \text{ mA/cm}^2$, la décoloration est importante ; tan disque, pour les autres cas elle est faible. Les résultats montrent aussi que :

La dégradation du Bleu de méthylène augmente très légèrement avec le temps dans le cas des intensités $i = -5 \text{ mA/cm}^2$ et $i = -3 \text{ mA/cm}^2$

Les constantes cinétiques apparentes calculées pour une loi cinétique de pseudo-premier ordre.

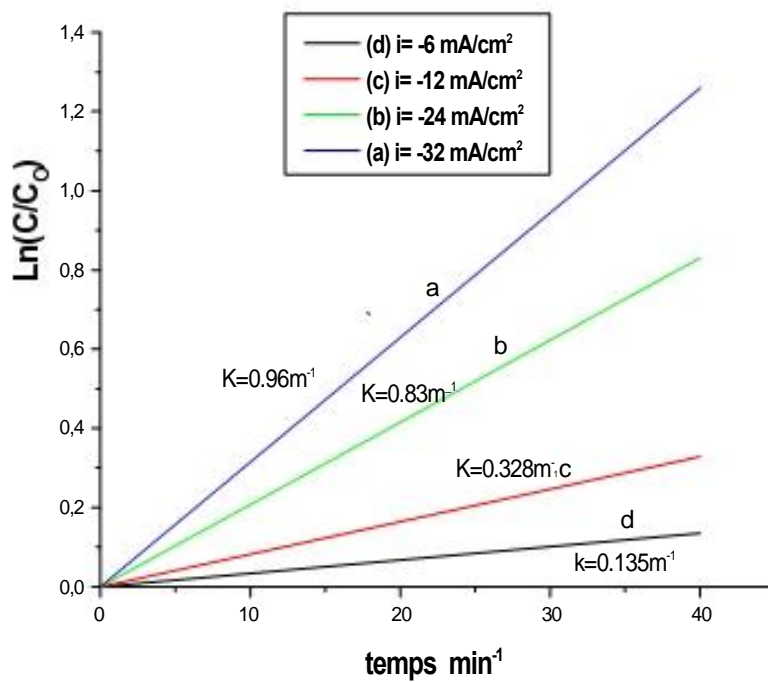


Figure IV.11 : Comparaison des cinétiques de dégradation du Bleu de méthylène pour des courants variant de -6 mA/cm^2 à -32 mA/cm^2 .

On peut constater pour Bleu de méthylène que les valeurs des constantes cinétiques apparentes augmentent par hausse de courant de -6 à -32 mA/cm^2 .

IV. 3.3.8 : Effet de volume de H₂O₂ :

Conditions opératoires :

L'électrode de **graphite** dans des solutions de mêmes concentrations :

- [bleu de méthylène] = 25 mg/l
- $i = -10 \text{ mA/cm}^2$
- $T = 25 \text{ C}^\circ$
- $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ N}$
- $\text{PH} = 3$

Les volumes de H₂O₂ dans les solutions comme suit:

- $V_1 = 1\text{ml}$
- $V_2 = 3\text{ml}$
- $V_3 = 5\text{ml}$
- $V_4 = 10\text{ml}$

Tableau IV .21 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 1\text{ml}$

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C₀	1	0.834	0.751	0.701	0.683	0.650

Tableau IV .22: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\text{ml}$

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C₀	1	0.801	0.570	0.365	0.223	0.180

Tableau IV .23: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 5\text{ml}$

CHAPITRE IV

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C ₀	1	0.510	0.432	0.232	0.101	0.101

Tableau IV .24: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour V(H₂O₂) = 10ml

t (min)	0	20	40	60
C/C ₀	1	0.377	0.120	0.120

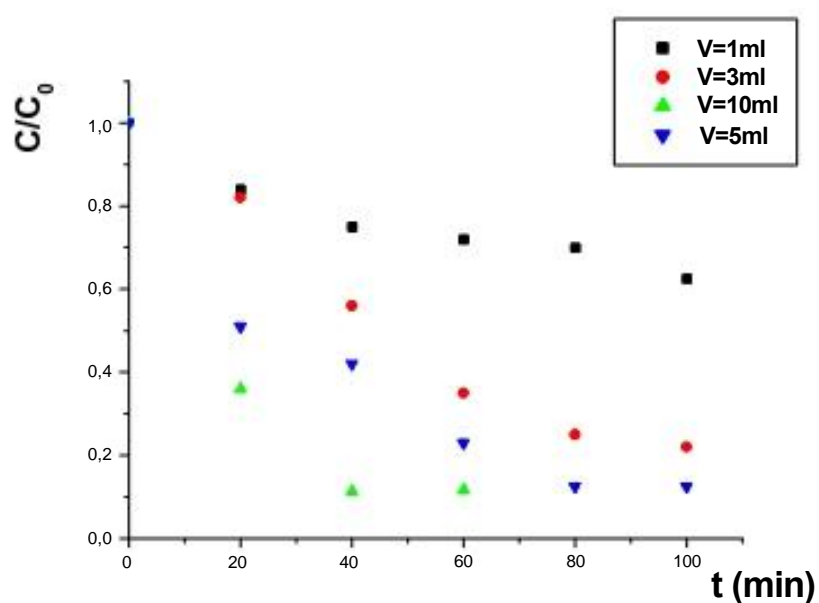


Figure IV .12 : Effet de volume de l'eau oxygénée.

La présence de l'eau oxygénée dans le milieu réactionnel est primordiale pour le bon déroulement des traitements par procédé Electro-Fenton. Les électrolyses du Bleu de méthylène en milieu acide effectuées avec l'eau oxygénée (figure IV.11), avaient pour objectif de montrer que le traitement était plus efficace.

Résultats montrent aussi que :

Le volume de l'eau oxygénée est très important pour la dégradation du colorant plus rapidement, et on a vu que pour le volume 10 ml la dégradation est très importante mais par contre pour le volume 1 ml la dégradation se fait très lentement. On constate que le pourcentage de dégradation du Bleu de méthylène augmente avec l'augmentation du volume de l'eau oxygénée.

IV.3.3.9 : Effet de la température :

Conditions opératoires :

L'électrode de **graphite** dans des solutions de mêmes concentrations :

- [Bleu de méthylène] = 25 mg/l.
- $i = -10 \text{ mA/cm}^2$.
- pH = 3.

Les températures des solutions étaient comme suit:

- $T_1 = 25^{\circ}\text{C}$.
- $T_2 = 45^{\circ}\text{C}$.
- $T_3 = 65^{\circ}\text{C}$.

Tableau IV. 25 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $T = 25^{\circ}\text{C}$

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C₀	1	0.832	0.587	0.421	0.312	0.122

Tableau IV.26 : Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $T = 45^{\circ}\text{C}$

t (min)	0	20	40	60	80	120
C/C₀	1	0.624	0.41	0.225	0.101	0.023

Tableau IV.27: Evolution de la concentration du Bleu de méthylène en fonction du temps pour $T = 65^{\circ}\text{C}$

t (min)	0	20	40	60	80	100
C/C₀	1	0.352	0.178	0.068	0.013	0.013

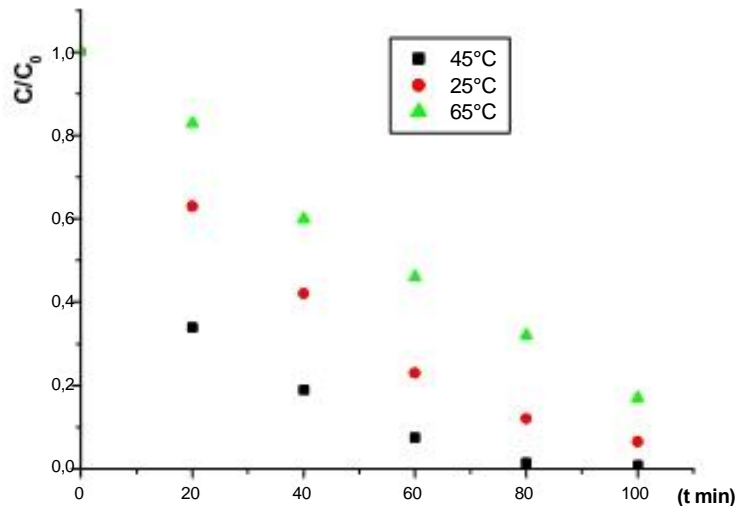


FIG IV .13 : Effet de la température.

La température de la solution affecte le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse, et par conséquent influe sur la régénération de Fe^{2+} . Pour des températures variant entre 25°C à 45°C, le pourcentage de régénération de Fe^{2+} augmentait avec la température : au cours d'électrolyse. Si la hausse de température facilite la régénération de Fe^{2+} en revanche, elle diminue la solubilité de O_2 . Pour une augmentation de 25°C à 45°C, la solubilité d' O_2 chute, ce qui a pour effet de réduire la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène. De plus la constante cinétique de réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} varie avec la température. Comme on peut le voir dans ce paragraphe, les variations de température ont deux effets antagonistes vis-à-vis de la réaction de Fenton. A partir d'une certaine valeur, toute hausse de température aura plus d'effets néfastes sur le processus de minéralisation que d'effets positifs.

Résultats montrent aussi que :

Pour des températures de 25 °C, 45°C et 65 °C, on constate que le pourcentage de dégradation de bleu de méthylène augmente légèrement avec la température, jusqu'à 45 °C, puis diminue quand la température est augmentée à 55 °C. Cela peut s'expliquer par le fait qu'avec l'augmentation de la température la solubilité de l'oxygène dans la solution diminue notablement. On constate que la dégradation de méthyle bleu est meilleur pour la température $T = 45^\circ C$.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduelles industrielles, a eu pour objectif d'étudier une méthode d'oxydation électrochimique de colorant azoïque. Cette technique basée sur la génération électrochimique indirecte des radicaux hydroxyles OH^\cdot , qui sont responsables de l'oxydation des matières organiques.

Nous avons montrés dans ce travail que le procédé électro-fenton, qui mène à la dégradation des colorants azoïques (bleu de méthylène), peut constituer une alternative intéressante pour la décontamination des eaux usées polluées par les colorants organiques.

L'étude expérimentale, effectuée sur **Bleu de méthylène**, a permis de montrer que le procédé électro-fenton est plus efficace pour des concentrations pas trop élevées.

Le pH est impliqué dans le processus de dégradation, la solution de pH= 3 est relativement la plus efficace.

L'augmentation de la densité du courant accélère la dégradation, elle est maximale pour $I = - 45$ mA.

L'électrode de Pt offre une meilleure oxydation que celle de graphite.

Le pourcentage de dégradation de Bleu de méthylène augmente avec l'augmentation du volume de l'eau oxygénée

Le catalyseur Fe^{2+} est meilleur que Cu^{2+} pour la dégradation du Bleu de méthylène.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduaires industrielles, a eu pour objectif d'étudier une méthode d'oxydation électrochimique de colorant azoïque. Cette technique basée sur la génération électrochimique indirecte des radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$, qui sont responsables de l'oxydation des matières organiques.

Nous avons montrés dans ce travail que le procédé électro-fenton, qui mène à la dégradation des colorants azoïques (bleu de méthylène), peut constituer une alternative intéressante pour la décontamination des eaux usées polluées par les colorants organiques.

L'étude expérimentale, effectuée sur **Bleu de méthylène**, a permis de montrer que le procédé électro-fenton est plus efficace pour des concentrations pas trop élevées.

Le pH est impliqué dans le processus de dégradation, la solution de pH= 3 est relativement la plus efficace.

L'augmentation de la densité du courant accélère la dégradation, elle est maximale pour

$I = -45 \text{ mA}$.

L'électrode de Pt offre une meilleure oxydation que celle de graphite.

Le pourcentage de dégradation de Bleu de méthylène augmente avec l'augmentation du volume de l'eau oxygénée

Le catalyseur Fe^{2+} est meilleur que Cu^{2+} pour la dégradation du Bleu de méthylène.

LEXIQUE

Auto-épuration : Le terme auto-épuration désigne le processus biologique naturel par lequel les polluants organiques vont se transformer dans le milieu aquatique. Son importance dépend des micro-organismes présents (bactéries, algues, champignons, protozoaires) et des possibilités d'oxygénation et de ré-oxygénation, de l'atmosphère et de la lumière.

Aérobic : Désigne des microorganismes qui se développent en présence d'oxygène.

Anaérobic : Désigne les microorganismes capables de se développer dans un milieu privé d'oxygène.

Anoxie : Désigne les micro-organismes qui se développent dans un milieu pauvre en oxygène.

Auxochrome : Substituant ionisable permettant la fixation de la molécule à laquelle il est ajouté.

Bathochrome : Qui provoque un déplacement du spectre électronique d'absorption, ou d'émission, d'une entité moléculaire vers des fréquences plus basses.

Biodégradable : Composé chimique qui peut être naturellement dégradé, assimilé par les agents biologiques.

Chromogène : Assemblage de groupe chromophore et auxochrome.

Chromophore : Groupe chimique insaturé conduisant à une couleur caractéristique du composé, due à l'absorption de rayonnement visible.

Copulant : Produit chimique utilisé dans les procédés de teinture réagissant avec le révélateur chromogène pour former un colorant.

D.C.O (Demande chimique en oxygène) : Quantité d'oxygène consommée par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies.

Eutrophisation : L'enrichissement de l'eau en éléments nutritifs, qui entraîne une perturbation indésirable de l'équilibre des organismes présents dans l'eau et une dégradation de la qualité de l'eau en question.

Hypsochrome : Qui provoque un déplacement du spectre électronique d'absorption, ou d'émission, d'une entité moléculaire vers des fréquences plus hautes.

Minéralisation : Oxydation de composés organiques jusqu'au stade ultime conduisant à la formation des composés minéraux tels que CO_2 , H_2O , NH_4^+ , NO_3^- , H_2S , PO_4^{3-} .

Mordant : Sel métallique qui permet au colorant de se développer à l'intérieur de la fibre textile par formation d'un complexe colorant - mordant insoluble.

POA (procédé d'oxydation avancée) : Procédé mettant en jeu des espèces oxydantes (O_3 , H_2O_2 , OH^\cdot ...) comme moyen de traitement.

Radical libre : Atome ou molécule dont une orbitale au moins contient un électron non apparié.

Xénobiotique : Substances étrangères dans un système biologique et pratiquement pas dégradables.

Annexe : Procédés Fenton

La figure A.1 montre comment la réaction de Fenton peut être mise à contribution dans des procédés électrochimiques (EF) pour la détoxification des composés organiques. Pour les procédés conventionnels (CF), le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux sont ajoutés à la solution alors qu'ils sont produits sur-place, séparément ou en concurrence pour les EF. La régénération de Fe^{2+} dans les procédés électrochimiques contribue à réduire les ajouts de réactifs chimiques et les quantités de boues formées à partir des hydroxydes ferriques.

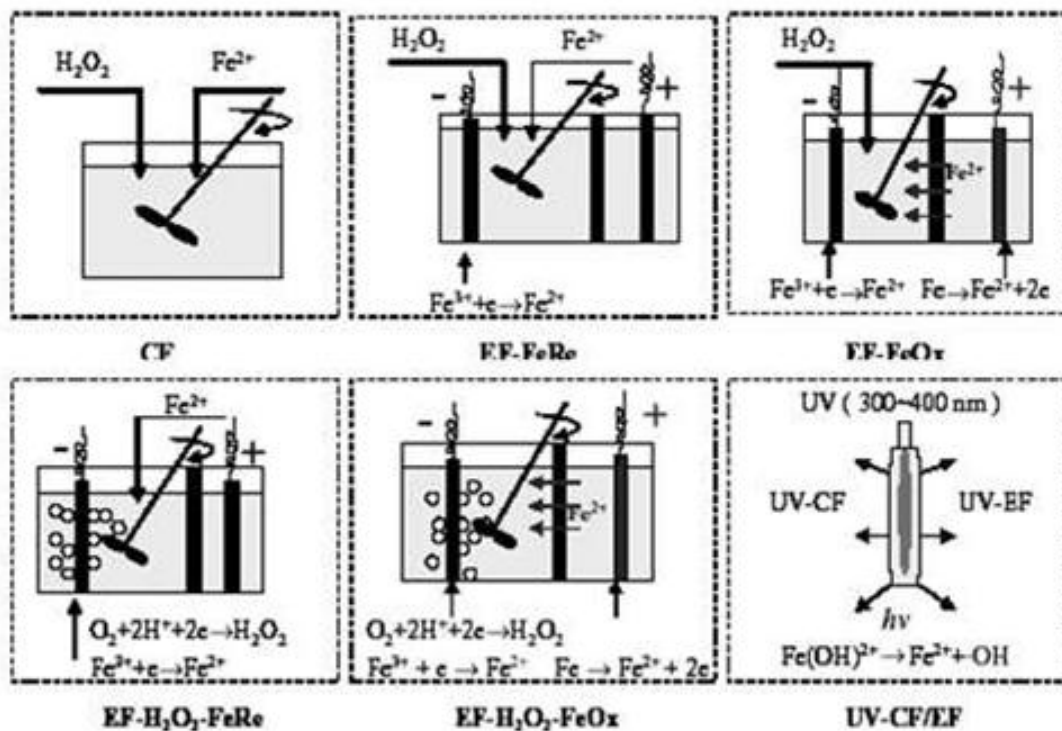


Figure A.1 : Classification conceptuelle des procédés d'oxydation Fenton (Qiang et al., 2003)

Dans le procédé EF-FeRe, H_2O_2 et Fe^{2+} sont ajoutés au milieu et Fe^{2+} est continuellement régénéré à la cathode. Tzedakis et al. (1989) ont employé ce procédé pour synthétiser du phénol par oxydation du benzène à une cathode de mercure. Chou et al. (1999) ont rapporté que ce procédé était plus efficace que CF pour traiter les eaux contenant de l'hexamine.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ERPAC : traitement des eaux usées et neuves -documentation de SAFILCO (Ain Djasser).
- [2] Christian Barraque, Jean Bebin: technique d'épuration des eaux usées.
- [3] BOURAS Hadda : l'impact des rejets des eaux usées urbaines industrielles sur l'irrigation cas de la région de FISDIS -BATNA.
- [4] Le traitement des eaux : Rymond des jardins, ingénieur : professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [5] L. Kara (diagnostic de l'état de l'environnement), Mémoire de fin d'étude en écologie et L'environnement, Institut de biologie, université de Bejaia, 1994.
- [6] W.W.W.Echenfelder (gestion des eaux usées urbaines et industrielles) technique et documentation, Edition paris ,1982.
- [7] A, Maurel (Osmose inverse et ultrafiltration), Technique de l'ingénieur (J2790) Edition 1974.
- [8] Amir Tahmasseb L, Nelieu S, Kerhoas L and Einhorn J. Ozonation of chlorophenylurea Pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways. Sci Total Environ, 2002, 291, 33-44: <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000272-PDF>.
- [9] Pramuro E and Vicenti M. Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ Dispersions. Environ Sci Technol.
- [10] Ijpelaar G.F, Meijer's R.T, Hop man R and Kruithof J.C. Oxidation of herbicides in Ground water by the Fenton process: A realistic alternative for O₃/H₂O₂ treatment. Ozone Sci Eng, 2000, 22, 607-616: <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000272-PDF>.
- [11] Kinkennon A.E, Green D.B and Hutchinson B. The use of simulated or concentrated Natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of basagran, diquat and Diuron.
- [12] FENG W.D., NANSHNEG H., HELIN H. Degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. Dyes Pigments, 1999, 41, 211-220.
- [13] FOCKEDEY E., VAN LIERDE A. Coupling and cathodic reactions for phenol

electro-oxidation using three dimensional electrodes. *Wat. Res.*, 2002, 36, 4169-4175.

[14] PRATAP K., LEMLEY A.T. Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor. *J. Agric Food Chem.*, 1998, 46, 3285-3291

[15] GUIVARCH E., OTURAN N, OTURAN M.A. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lett.*, 2003b, 1, 165-168.

[16] GOZZO F. Radical and non-radical chemistry of the Fenton like systems in the presence of organic substrates. *J. mol.catalysis A : Chem.*, 2001, 171, 1-22.

[17] HSIAO Y.L., NOBE K. Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent. *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23, 943.

[18] HONG A., ZAPPI M.E., KUO C.H., HILL D.O. Modelling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes. *ASCE J. Environ. Eng.*, 1996, 122, 1, 58-62.

[19] HOEBEN W.F.L.M. Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water, Th : *Chim. : Eindhoven : 2000.*

[20] JOSEPH J.M., DESTAILLATS H., HUNG H., HOFFMAN M.R. The sonochemical degradation of azobenzène and related azo dyes : Rate enhancements via Fenton's reactions. *J. Phys Chem. A*, 2000, 104, 8930-8935.

[21] JANSSEN L.J., KOENE L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chem. Eng. J.*, 2002, 85, 137-146.

[22] KREMER M.L., STEIN G. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric perchlorate. *Trans. Faraday Soc.*, 1959, 55, 959-973.

[23] LIN S.H., CHANG C.C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Res.*, 2000, 34, 17, 4243-4249.

[24] LAND EJ., EBERT M. *Trans Faraday Soc.*, 1967, 63, 1181-1190.

[25] KURBUS T., SLOKAR Y.M., LE MARECHAL A.M. The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II. *Dyes Pigments.*, 2002, 54, 67-78.

[26] LAGRASTA C., BELLOBONO I.R., BONARDI M. Photobleaching and photomineralization of azobenzène and substituted azobenzène in aqueous solution by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide. *J. photochem. Photobiol.*, 1999, 110, 201-205.

[27] LIN S.H., PENG C.F. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Wat.*

[28] HONG A., ZAPPI M.E., KUO C.H., HILL D.O. Modelling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes. *ASCE J. Environ. Eng.*, 1996, 122, 1, 58-62.

[29] MARUTHAMUTHU P., NETA P., *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 710-713.

[30] NAM S., RENGANATHAN V., TRATNYEK P.G. Substituents effects on azo dye oxidation by the FeIII-EDTA-H₂O₂ system. *Chemosphere*, 2001, 45, 59-65.

[31] NERUD F., BALDRIAN P., GABRIEL J., OGBEIFUN D. Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H₂O₂ system. *Chemosphere*, 2001, 44, 957-961.

[32] NETA P., DORFMAN L.M. Pulse radiolysis studies XIII. Rate constant for the reaction of hydroxyl radicals with aromatic compounds in aqueous solutions. *Adv Chem. Ser.*, 1968, 81, 222-230.

[33] NERUD F., BALDRIAN P., GABRIEL J., OGBEIFUN D. Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H₂O₂ system. *Chemosphere*, 2001, 44, 957-961.

[34] WALLING C., JOHNSON R.A. Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side chain cleavage of aromatics. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 2, 363-367.

[35] WALLING C., WEIL T. Fenton's reagent revisited, *Int J. Chem Kinet.*, 1974, 6, 507-516.

[36] VENCESLAU M.C., TOM S., SIMON J.J. Characterization of textile wastewater - a review. *Environ. Technol.*, 1994, 15, 917-929.

[37] STUGLIK Z., ZAGORSKI Z.P. Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions : oxidation of ferrous iron by OH radicals. *Radiat Phys. Chem.*, 1981, 17, 229-233.

[38] RIVAS F.J., BELTRAN F.J., FRADES J., BUXEDA P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 2001, 35, 2, 387-396.

[39] RAJESHWAR K., IBANEZ J.G. *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and applications in pollution abatement*, London :Academic press, 1997.

[40] RAJESHWAR K., IBANEZ J.G., SWAIN J. Electrochemistry and the environment. *J. Appl. Electrochem.*, 1994, 24, 1077-1091.

[41] OTURAN M.A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic /Spollutant : application to herbicide 2,4D. *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30, 475-482.

Résumé :

Ce travail est consacré à l'étude du procédé électrochimique d'oxydation avancée indirecte, appelé "procédé Electro-Fenton", pour le traitement des eaux contaminées par des colorants synthétiques.

La dégradation de colorant bleu de méthylène pouvait être augmentée, par variation des différents paramètres expérimentaux (pH, nature et concentration du catalyseur, valeur du courant imposé, température).

Mots-clés : Electro-Fenton, Procédé d'oxydation avancée, colorants synthétiques.

Abstract :

This reports deals with study the process electrochemical oxidation kinetic, called "Electro-Fenton process", for waters contaminated by synthetic dyes treatment. And the degradation of the dye MB by experimental parameters variation (pH, kind and catalyst concentration, imposed current value, temperature...).

Keywords : Electro-Fenton, advanced oxidation process ,dyes synthetics .