

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

**Département de Génie de l'Environnement
LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
L'ENVIRONNEMENT**

**Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement**

Thème

**Remédiation des eaux contaminées par des POPs
par oxydation avancée**

**RIACHE Abderrahmane
Sous la direction de : Pr J. ARRAR.
Présenté et soutenu publiquement le 10/07/2019**

Composition du Jury :

Président de jury	Mme.	N.BELHANECHÉ	Professeur, ENP
Examineur	Mr.	A.NAMANE	Professeur, ENP
Promotrice	Mlle.	J. Arrar	Professeur, ENP
Co-promoteur	Mr.	Y.A. Sahnoun	MC.A, ENP

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

**Département de Génie de l'Environnement
LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
L'ENVIRONNEMENT**

**Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement**

Thème

**Remédiation des eaux contaminées par des POPs
par oxydation avancée**

**RIACHE Abderrahmane
Sous la direction de : Pr J. ARRAR.
Présenté et soutenu publiquement le 10/07/2019**

Composition du Jury :

Président de jury	Mme.	N.BELHANECHÉ	Professeur, ENP
Examineur	Mr.	A.NAMANE	Professeur, ENP
Promotrice	Mlle.	J. Arrar	Professeur, ENP
Co-promoteur	Mr.	Y.A. Sahnoun	MC.A, ENP

DEDICACES

*Louange à Allah seul et que la prière et le salut soient
sur l'ultime prophète Muhammad.*

*Je dédie ce travail à ma très chère mère et à mon père
qui m'ont vraiment soutenu, à ma grande famille et à
mes frères et ma sœur, ainsi qu'à mes amis et
camarades d'études*

*Enfin, que tous ceux qui ont participé de près ou de loin
dans l'élaboration de ce projet fin d'étude*

Remerciements

Avant tout je tiens d'abord à remercier DIEU tout puissant de m'avoir aidé dans ma vie et dans toutes les choses que j'ai entreprises.

Je remercie particulièrement Mme J. ARRAR, Professeur à l'ENP, Mr O. LAREDJ, Doctorant à l'ENP et Mr. Y.A. Sahnoun, Docteur à l'ENP, pour leurs aides précieuses et leurs conseils qui m'ont permis d'avancer durant mon travail de projet de fin d'études.

Je tiens aussi à remercier Mme N.BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, ainsi qu'à Mr. A. NAMANE, Docteur à l'ENP, qui m'a fait l'honneur d'être membre de mon jury. Un grand merci à vous.

Et surtout, un grand merci à mes parents, source d'inspiration et qui sans eux, je ne serai jamais parvenu à un tel niveau.

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة وإمكانية تطبيق عملية الأكسدة المتقدمة وهي أكسدة الفنتون في وسط متجانس وفي وسط غير متجانس لمعالجة المياه الملوثة عن طريق الملوثات العضوية الثابتة خاصة تشير النتائج إلى أن الظروف المثالية لتدهور أنثراسين من خلال عملية فنتون المتجانسة كانت على النحو التالي: تركيز أنثراسين 30 ملغ / لتر، محتوى الحديد = 11.85 مل مول/لتر، الرقم الهيدروجيني = 2.7، درجة الحرارة = 30 درجة مئوية، وسرعة التحريك 180 (دورة في الدقيقة) وكمية بيروكسيد الهيدروجين = 118.5 ملي مول / لتر ، و بالنسبة للفنتون في وسط غير متجانس كانت على النحو التالي: محتوى الحديد = 5.92 مل مول/لتر ، الرقم الهيدروجيني = 2.8، درجة الحرارة = 50 درجة مئوية ، ومعدل التحريك 120 (دورة في الدقيقة) ، من أجل الحصول على كفاءة إزالة أنثراسين تصل إلى 76.5 % و 76,5 % على التوالي لتفاعل فنتون في وسط متجانس وفي وسط غير متجانسة

الكلمات الدالة :

فنتون متجانسة ، فنتون غير متجانسة ، عملية أكسدة متقدمة ، معالجة مياه ، تدهور أنثراسين ، ملوث عضوي ثابت

Abstract :

The purpose of this parametric study is to evaluate the effectiveness and applicability of an advanced oxidation process, which is Fenton oxidation in a homogeneous and heterogeneous environment for the treatment of water contaminating by tenacious organic pollutants such as anthracene in particular. The results indicate that the ideal conditions for anthracene degradation (30mg/L) by the homogeneous Fenton process are as follow: FeSO_4 content 11.85mM, $\text{pH} = 2.7$, $T = 30^\circ\text{C}$, agitation rate 180 (rpm) and the quantity of hydrogen peroxide = 118.5 mM. In addition to that, the Fenton in heterogeneous environment are as below: content of $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} = 5.92\text{mM}$, $\text{pH} = 2.8$, $T = 50^\circ\text{C}$ and agitation rate 120 (rpm). In order to obtain elimination yields of anthracene up to 76.5% and 79.7% successively for the reaction of Fenton in both homogeneous and heterogeneous.

Keywords: Homogeneous Fenton, Heterogeneous Fenton, Advanced oxidation process, Water treatment, Anthracene degradation, Persistent organic pollutants.

Résumé :

Cette étude paramétrique a pour but d'évaluer l'efficacité et l'applicabilité d'un procédé d'oxydation avancée qui est l'oxydation Fenton en milieu homogène et en milieu hétérogène pour le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques persistants notamment l'anthracène. Les résultats indiquent que les conditions idéales pour la dégradation de l'anthracène (30mg/L) par le procédé Fenton homogène sont les suivantes: teneur en fer (FeSO_4) = 11,85mM, $\text{pH} = 2,7$, $T = 30^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation 180tour/min et la quantité du peroxyde d'hydrogène de 118,5 mM. Les conditions idéales dans le cas du Fenton en milieu hétérogène sont une teneur en fer ($\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$) de 5,92mM, un pH de 2,8, une température de 50°C et une vitesse d'agitation de 120tour/min. Les rendements d'élimination de l'anthracène peuvent atteindre jusqu'à 76,5% et 79,7% respectivement pour les réactions de Fenton en milieu homogène et en milieu hétérogène.

Mots clés : Fenton homogène, Fenton hétérogène, Procédé d'oxydation avancée, Traitement des eaux, dégradation de l'anthracène, Polluants organiques persistants.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des abréviations

Listes des figures

Liste des tableaux

Introduction général	11
1 Chapitre 1:partie théorique.....	14
1.1 Polluants organiques persistants	14
1.1.1 Pollution des eaux par des POPs :.....	14
1.1.2 Définitions des POPs.....	15
1.1.3 Caractérisation des POPs.....	15
1.1.4 Différentes sources des POPs	17
1.1.5 Impact des POPs	17
1.1.5.1 Santé	17
1.1.5.2 Environnement.....	18
1.2 Procédés de traitement des POPs	18
1.2.1 Techniques conventionnelles.....	18
1.2.2 Procédés d'oxydation avancée.....	19
1.2.2.1 Radicaux hydroxyles.....	19
1.2.3 Procédés basés sur la photolyse	24
1.2.3.1 Irradiation UV.....	24
1.2.3.2 Couplage ultraviolet/peroxyde d'hydrogène	25
1.2.3.3 Procédés basés sur l'ozonation	25
1.2.4 Procédé de per-ozonation	26
1.2.4.1 Couplage ozone/ultraviolet.....	27
1.2.4.2 Couplage ozone/peroxyde d'hydrogène/ultraviolet	28
1.2.5 Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs.....	29
1.2.6 Procédés basés sur l'électrochimie.....	30
1.2.7 Procédés basés sur l'utilisation des Ultrasons	31
1.2.8 Procédés basés sur l'utilisation du plasma.....	31
1.2.9 Procédés basés sur le réactif de Fenton	32
1.2.9.1 Fenton conventionnel	33
1.2.9.2 Fenton modifié	34

1.2.9.3	Fenton-like	34
2	Chapitre 2: Matériel et Méthodes	38
2.1	Matériels	38
2.1.1	Produits chimiques	38
2.1.2	Polluant de l'étude.....	38
2.1.3	Préparation des solutions:	39
2.1.3.1	Milieus réactionnels	39
2.1.3.2	Solutions d'acide et de base.....	39
2.1.3.3	Solution de peroxyde d'hydrogène	40
2.1.3.4	Solution inhibitrice	40
2.1.3.5	Solution d'anthracène.....	40
2.1.4	Dispositif experimental et protocoles:	40
2.1.4.1	Phase homogène :.....	41
2.1.4.2	Phase hétérogène.....	41
2.1.4.3	Méthodes de dosage	41
3	Chapitre 3: Résultats et Discussion.....	44
3.1	1-Oxydation Fenton en milieu homogène	44
3.1.1	Influence du peroxyde d'hydrogène.....	44
3.1.2	Influence du fer ferreux	46
3.1.3	Influence des doses initiales de peroxyde d'hydrogène et de fer.....	48
3.1.4	Influence du temps	49
3.1.5	Influence de l'agitation.....	50
3.1.6	Influence du pH.....	51
3.1.7	Influence de la température.....	52
3.1.8	Influence de l'addition multiple du peroxyde d'hydrogène	53
3.2	2- Oxydation Fenton en milieu hétérogène.....	54
3.2.1	Influence du fer ferrique	55
3.2.2	Influence du pH.....	56
3.2.3	Influence du pH sur la réduction du fer	57
3.2.4	Influence de la température.....	58
3.2.5	Influence de l'agitation.....	59
3.2.6	Influence de l'addition multiple du peroxyde d'hydrogène	60
4	Conclusion générale:.....	62

5	Références bibliographiques	65
6	Annexes	73

LISTES DES FIGURES

Figure 1-1: Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles (Doré, 1989).	21
Figure 1-2: Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone.	27
Figure 1-3: Photo-excitation d'un semi-conducteur.	29
Figure 3-1: Influence de la dose de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de l'anthracène.	45
Figure 3-2: Influence des ions ferreux sur la dégradation de l'anthracène pour une teneur en H_2O_2 de $7,9.10^{-2}M$	47
Figure 3-3: Influence des quantités initiales de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux sur la dégradation de l'anthracène.	48
Figure 3-4: Cinétique de la réaction Fenton en milieu homogène pour la dégradation de l'anthracène.	49
Figure 3-5: Influence de l'agitation sur la dégradation de l'anthracène.	50
Figure 3-6: Influence du pH sur la dégradation de l'anthracène.	51
Figure 3-7: Influence de température sur la dégradation de l'anthracène.	52
Figure 3-8: Influence de l'ajout de peroxyde d'hydrogène par parties sur la dégradation de l'anthracène.	53
Figure 3-9: Influence de la dose de catalyseur.	55
Figure 3-10: Influence du pH sur la dégradation de l'anthracène.	56
Figure 3-11: Influence du pH sur la réduction du fer en milieu hétérogène pour la dégradation de l'anthracène.	57
Figure 3-12: Influence de la température sur la dégradation de l'anthracène.	58
Figure 3-13: Influence de l'agitation sur la dégradation de l'anthracène.	59
Figure 3-14: Influence de l'ajout de peroxyde par partie sur la dégradation de l'anthracène.	60
Figure 6-1: Courbe d'étalonnage de la demande chimique en oxygène (DCO).	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Répartition des POPs (Porta et Zumeta., 2002 ; Gumuchian, 2014).	16
Tableau 1-2: Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants	20
Tableau 1-3: Constantes de vitesse de l'oxydation de quelques molécules organiques par l'ozone et les radicaux hydroxyles (Parsons, 2004).	22
Tableau 1-4: Constantes de vitesse de l'oxydation de composés aromatiques monosubstitués (Buxton, Greenstock et al., 1988) et polysubstitués (Haaget Yao., 1992).	23
Tableau 1.5: Avantages et inconvénients de différents POAs.....	36
Tableau 2-1: Produits chimiques utilisés dans cette étude.	38
Tableau 2-2 : Propriétés physico-chimiques de l'anthracène.	39

Liste des abréviations

°C	Degré Celsius
C_f	Concentration finale
C_i	Concentration initiale
DCO	Demande chimique en oxygène
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
FC	Fenton conventionnel
FL	Fenton-like
FM	Fenton modifié
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HCB	Hexachlorobenzène
HCH	Hexachlorocyclohexane
K	constante cinétique
P	la pureté
PCB	Polychlorobiphényle
pH	Potentiel d'hydrogène
POA	Procédé d'oxydation avancée
POPs	Polluants organiques persistants
TiO₂	Oxyde de titane
TOA	Techniques d'Oxydation Avancée
US	Ultrason
UV	Ultraviolet

Introduction

Introduction:

La qualité de l'eau dans les milieux naturels est une des grandes problématiques des sociétés industrialisées. La pollution chimique des eaux de surface constitue une menace tant pour le milieu aquatique, avec des effets de toxicité aiguë et chronique pour les organismes aquatiques, d'accumulation des polluants dans les différents écosystèmes, de disparition d'habitats et de perte de la biodiversité, que pour la santé humaine.

Les polluants organiques persistants sont des produits chimiques de synthèse qui se décomposent très lentement et sont entraînés par les courants atmosphériques, par les courants marins. Ils sont présents dans les sols, les eaux, sur les plantes et dans les graisses animales. Ils entrent dans la composition de la plupart des pesticides chlorés, Parmi les polluants organiques persistants (POPs), on trouve les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) qui sont les constituants naturels du charbon et du pétrole, ou qui proviennent de la combustion incomplète de matières organiques tels que les carburants, le bois, le tabac. Ils sont présents dans l'air, l'eau ou l'alimentation. Aussi, il est essentiel de connaître les sources de pollution afin de lutter contre les émissions de polluants à la source, de la façon la plus efficace possible du point de vue économique et environnemental et d'élaborer des techniques de traitement de l'eau innovantes et efficaces.

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation, par oxydation chimique, des composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques.

L'objectif de ce projet de fin d'étude est d'appliquer et d'optimiser un procédé d'oxydation avancée dédié au traitement de l'eau polluée par des polluants organiques persistants notamment l'anthracène. Pour cela, nous avons appliqué le procédé Fenton en milieu homogène et en milieu hétérogène.

Notre travail est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur les produits organiques persistants et leurs caractéristiques, leurs impacts sur la santé et dans l'environnement. Ensuite, seront abordés les différents procédés d'oxydation avancée qui sont utilisés pour le traitement des eaux contaminés par les POPs et plus particulièrement ceux basés sur le réactif Fenton.

Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale, où sont décrits l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et discussions de différentes conditions pour la dégradation de l'anthracène par oxydation Fenton en milieux homogène et hétérogène.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale.

Chapitre 1 :

Partie théorique

1 Chapitre 1:partie théorique

1.1 Polluants organiques persistants

Au cours des quatre dernières décennies, l'intérêt du public, des scientifiques et des gouvernements pour les effets environnementaux des polluants organiques persistants s'est considérablement accru. Cela est dû à un certain nombre de facteurs, notamment: le poids croissant des preuves scientifiques relatives à leurs effets néfastes, le développement spectaculaire de la technologie analytique nécessaire pour mesurer ces composés et une sensibilisation accrue du public (**Harrad, 2001**).

Dans le cadre de la convention de Stockholm, entrée en vigueur le 17 mai 2004, 150 pays se sont engagés à réduire la pollution de l'environnement par les polluants organiques persistants en interdisant ou limitant strictement la production et l'utilisation des produits parmi lesquels des insecticides (l'aldrine, le chlordane, le DDT, la dieldrine, l'endrine, l'heptachlore, le mirex et le toxaphène), un fongicide (l'hexachloro benzène), des produits chimiques issus de la production d'autres substances chimiques ou de l'incinération des déchets : les dioxines et les furanes et un ensemble d'hydrocarbures chlorés utilisés dans des applications industrielles comme l'isolation de transformateurs et de condensateurs, les additifs aux peintures et aux plastiques: les PCB (**Harrad, 2001**).

1.1.1 Pollution des eaux par des POPs :

La pollution des eaux par les polluants organiques persistants est due aux eaux usées non traitées et aux effluents des activités industrielles. Elle peut être également le résultat des cultures pratiquées à proximité des eaux brutes des barrages à travers l'action de l'eau de ruissellement ou de lessivage. En dépit du pouvoir filtrant, les pesticides seront à même de contaminer la nappe phréatique. Même à faible concentration dans l'environnement, les POPs deviennent polluants grâce aux activités anthropiques qui y augmentent leur concentration (**Kenfack et al., 2009**).

1.1.2 Définitions des POPs

Les polluants organiques persistants (POPs) sont des composés organiques toxiques, même à faibles concentrations, qui résistent à la dégradation, s'accumulent dans les organismes vivants et se propagent par l'air, par l'eau et les espèces migratrices par-delà des frontières loin de leur site d'origine, où ils s'accumulent dans les écosystèmes terrestres et aquatiques (**Porta et Zumeta, 2002**). Ces POPs s'accumulent dans les tissus des organismes vivants à travers la chaîne alimentaire, et présentent le risque d'entraîner des effets nuisibles pour la santé humaine et l'environnement, selon la convention de Stockholm (2001).

Ces molécules complexes qui sont en général définies à partir de quatre propriétés :

- Toxicité** : avec un ou plusieurs impacts prouvés sur la santé humaine ;
- Persistance dans l'environnement** : molécules résistantes aux dégradations biologiques naturelles;
- **Bioaccumulation** : cumul et augmentation des concentrations dans la chaîne alimentaire ;
- **Transport à longue distance** : ces molécules ont tendance à se déplacer sur de très longues distances et se déposer loin de leurs lieux d'émission (**Gumuchian, 2014**).

1.1.3 Caractérisation des POPs

On distingue seize (16) types de POPs répartis en trois groupes que sont: les sous-produits chimiques industriels, les produits chimiques industriels et les pesticides POPs (**Porta et Zumeta, 2002 ; Gumuchian, 2014**) (tableau1-1). Ils se caractérisent par :

1.1.3.1 Caractère émergent

Les POPs sont d'actualité depuis une période relativement récente, leur présence dans l'environnement n'étant pas été décelée auparavant et/ou dont l'étude et la surveillance sont relativement récentes.

1.1.3.2 Caractère réfractaire

Les POPs ont une forte résistance à différents facteurs physiques, chimiques ou bien biologiques (**Trifi, 2012**). Ils se caractérisent par une très faible biodégradabilité.

Tableau 1-1: Répartition des POPs (Porta et Zumeta, 2002 ; Gumuchian, 2014).

Catégorie	Nom	Particularité
Sous-produits chimiques industriels	Dioxines	Sous-produit de combustion ou d'autres
	Furannes	
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP)	
Produits chimiques industriels	Polychlorobiphényles (PCB)	Utilisés comme isolant électrique, fluide caloporteur, additif dans les peintures et plastiques
	Hexachlorocyclohexane (HCH)	Produit intermédiaire de l'industrie chimique
	Hexachlorobenzène (HCB)	Utilisé dans la fabrication de munitions et de caoutchouc Fongicide
Pesticides	Endrine	Insecticides (Utilisés contre les attaques parasitaires en agriculture et en santé animale et humaine)
	Aldrine	
	Dieldrine	
	Toxaphène	
	Mirex	
	Chlordane	
	Chlordécone	
	Heptachlore	
	DDT	
Lindane		

1.1.4 Différentes sources des POPs

Les POPs sont essentiellement des produits de l'activité industrielle et agricole.

Les POPs peuvent être produits de manière intentionnelle, industriellement (pesticides, produits pour usages industriels, ...) et de manière non intentionnelle, durant la combustion à l'air libre ou l'incinération des déchets et durant la combustion de la biomasse (feux de forêt, feux domestiques) ou durant certains processus industriels, comme la production de substances chimiques, de métaux, de textiles, de céramique ainsi que la production artisanale de briques (**Tronczynski et al., 1999**).

1.1.5 Impact des POPs

La persistance et la toxicité des POP représentent une menace pour la santé et pour l'environnement à l'échelle planétaire, y compris dans des régions où ils n'ont pas été utilisés. Du fait de leur propagation à longue distance loin de leurs sources d'émission, certains POPs sont une source inestimable de fertilisants, un facteur de rendement pour les producteurs et sont aussi à l'origine de plusieurs maladies (**Tronczynski et al., 1999**).

1.1.5.1 Santé

Comme c'est le cas avec de nombreux polluants présents dans l'environnement, il est extrêmement difficile d'attribuer directement la cause d'une maladie à l'exposition à un polluant organique persistant ou à un groupe de POPs. Cette difficulté est amplifiée par le fait qu'il est peu fréquent d'observer un POP isolé et qu'il est également très difficile d'établir des relations de cause à effet entre l'exposition aux POPs et l'apparition d'une maladie.

L'exposition aux POPs augmente le risque de tumeurs et de cancers. Ce sont des perturbateurs endocriniens à l'origine des problèmes cardiovasculaires. Parmi les cas d'exposition à des POPs traitant des effets sur la santé humaine, mentionnons un épisode d'intoxication dans des aliments, dans le sud-est de la Turquie, qui a causé la mort de 90% de ceux qui ont été exposés et l'apparition de cirrhose hépatique, de porphyrie et de troubles urinaires, arthritiques et neurologiques (**Zahra, 2012**).

1.1.5.2 Environnement

Le caractère lipophile prononcé des POPs fait qu'ils sont susceptibles de s'accumuler, de persister et d'être bioconcentrés jusqu'à atteindre des concentrations toxiques, alors même que l'exposition pouvait sembler limitée au départ. Sur le plan expérimental, les POPs ont été associés à des effets importants dans l'environnement, sur une gamme étendue d'espèces et à presque tous les niveaux trophiques. Les effets nocifs associés à une faible exposition chronique dans l'environnement sont particulièrement préoccupants. Pour certains POPs de faibles expositions répétées peuvent être associées à des effets chroniques non mortels, notamment des effets immuns toxiques, des effets cutanés et une altération de la fonction de reproduction pour les animaux. Ces Pops s'accumulent dans des écosystèmes terrestres et aquatiques ainsi que dans les tissus des organismes vivants à travers la chaîne alimentaire, et présentent le risque d'entraîner des effets nuisibles pour l'environnement.

D'autre part, la grande persistance des pesticides jumelée à leur volatilité entraîne des conséquences graves à travers leur accumulation dans la chaîne alimentaire. Il y'a également l'utilisation des pesticides pour lesquels les ravageurs ont acquis une certaine résistance mais par contre ont une action destructrice sur les prédateurs (**Tronczynski et al., 1999**). Il en résulte alors une destruction des prédateurs et une prolifération des ravageurs qui entraînent un déséquilibre environnemental.

1.2 Procédés de traitement des POPs

L'accroissement de l'utilisation des composés organiques persistants de synthèses et du lancement de nouveaux produits consommables (colorants, détergents, pesticides, matières plastiques,...) ont poussé les collectivités à agir pour préserver et protéger l'environnement. A cet effet, plusieurs techniques ont été développées pour pallier aux problèmes de la pollution des eaux par les POPs et leur dangerosité même à faibles concentrations.

1.2.1 Techniques conventionnelles

Il existe plusieurs procédés chimiques appliqués dans le traitement des eaux contaminés par des polluants organiques. Ces procédés sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation par des agents oxydants.

Les oxydants chimiques les plus couramment utilisés sont le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et un peu moins le permanganate de potassium.

L'utilisation des agents oxydants dans le domaine du traitement de l'eau contaminée par des POPs est souvent insuffisant, la plupart de ces procédés de traitement ne permettent malheureusement pas une élimination totale des POPs.

1.2.2 Procédés d'oxydation avancée

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des dernières décennies, notamment les techniques d'oxydation avancée (TOAs), qui ont progressivement fait leur preuve dans la dégradation des molécules organiques persistantes.

Les procédés oxydation avancée (POAs) ont commencé à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le traitement des eaux contaminées. Ces techniques sont des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables. Elles sont beaucoup plus efficaces que les techniques conventionnelles.

Les POAs sont basés sur l'utilisation des espèces radicalaires très réactives principalement les radicaux hydroxyles comme oxydants primaire pour la dégradation de polluants organiques à température et pression ambiantes. Les POAs, tels que la réaction de Fenton, la photolyse du peroxyde d'hydrogène par les irradiations UV, l'oxydation par l'ozone, la photolyse de l'eau, les ultrasons et surtout la photo-catalyse ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques. Elles ont pour but la minéralisation totale des polluants organiques en CO₂, H₂O et ions inorganiques et visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et biodégradables.

Nous nous intéresserons dans la première partie aux radicaux hydroxyles et ensuite, nous présenterons les procédés d'oxydation avancés et leurs applications dans la rémédiation des eaux contaminés par les polluants organiques persistants, notamment les HAPs.

1.2.2.1 Radicaux hydroxyles

1.2.2.1.1 Description et caractéristiques

Le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$) possède un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente (**Millet, 1992**). Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens.

Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} s (**Maestre, 1991**). Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81V par rapport à

l'électrode normale à hydrogène et est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (Tableau 1-2).

Tableau 1-2: Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants

Couple redox	Réactions (V/ENH),	Potentiel, 25°C	Références
I ₂ /I ⁻	I ₂ +2e ⁻ →2I ⁻	0,53	(Doré, 1989)
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	ClO ₂ +e ⁻ →ClO ₂ ⁻	0,95	(Doré, 1989)
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ (l)+2 e ⁻ →2Br ⁻	1,06	(Doré, 1989)
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl(g)+ 2 e ⁻ →2Cl ⁻	1,36	(Doré, 1989)
HClO/Cl ⁻	HClO+ H ⁺ +2 e ⁻ →Cl ⁻ + H ₂ O	1,49	(Doré, 1989)
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ +8 H ⁺ +5 e ⁻ →Mn ²⁺ +4 H ₂ O	1,51	(Doré, 1989)
H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ +2H ⁺ + 2 e ⁻ →2 H ₂ O	1,77	(Doré, 1989)
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ +2 e ⁻ →2 SO ₄ ²⁻	2,05	(Doré, 1989)
O ₃ /O ₂	O ₃ +2H ⁺ +2 e ⁻ →O ₂ +H ₂ O	2,07	(Guivarch, 2004)
OH [°] /H ₂ O	OH [°] +H ⁺ +2 e ⁻ →H ₂ O	2,81	(Schaller, 1996)

1.2.2.1.2 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène (Doré, 1989). Les équations (1) et (2) ont été proposées par (Striolo, 1992).

1^{er} cas : Addition du radical °OH sur le composé organique R



2^{ème} cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation).

L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO_2° , O_2° , O° , etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles (**Bielski et al., 1985**). Les composés qui satisfont à ce type d'inhibition sont principalement les alcools tertiaires et les esters. **Mertz et Waters (1949)** ont établi une liste des principaux composés aliphatiques, capables ou non d'initier des réactions en chaîne, et définissent un autre groupe de composés réfractaires à l'oxydation par les radicaux $^\circ\text{OH}$ à température ambiante.

Les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés ortho ou para hydroxylés. **Doré (1989)** a montré clairement cette différence de réactivité des noyaux aromatiques porteurs d'un groupement donneurs d'électrons (ex. OH, NH_2 , etc.) comme le phénol et l'aniline par rapport aux cycles porteurs d'un groupement attracteurs d'électrons ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, etc.) comme le nitrobenzène ou l'acide benzoïque.

L'oxydation radicalaire du phénol génère la formation de pyrocathécol ou hydroquinone. Ces produits di-hydroxylés sont à leur tour attaqués par les radicaux libres pour former des composés plus hydroxylés. La réaction subséquente conduit à l'ouverture du cycle aromatique (Figure 1-1). L'ouverture du cycle aromatique conduit à la formation des principaux produits tels que : l'aldéhyde formique, l'acide maléique, l'acide cétomalonique, l'acide oxalique et l'acide formique (**Doré, 1989**).

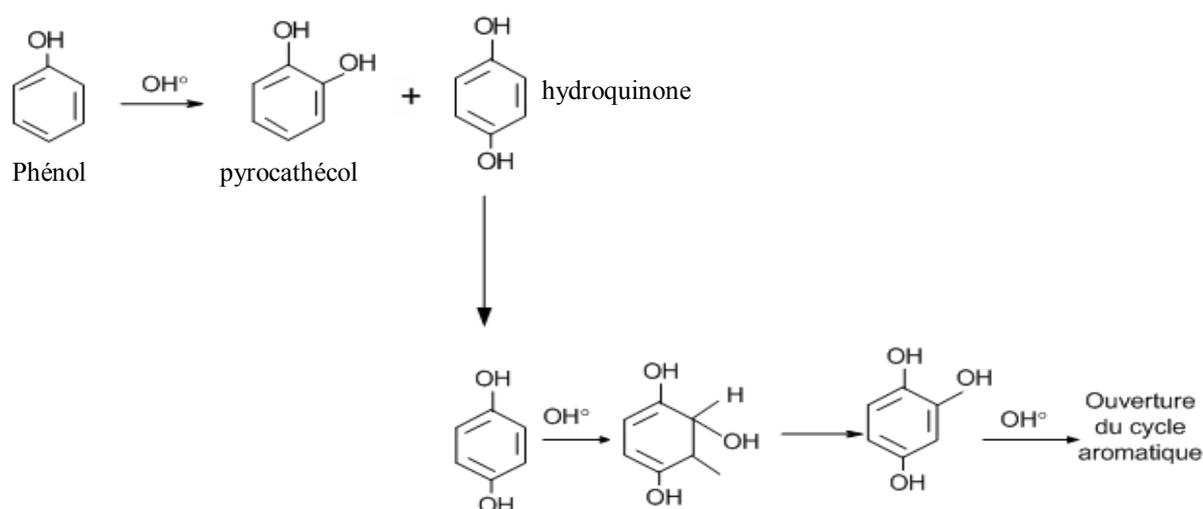


Figure 1-1:Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles (Doré, 1989).

1.2.2.1.3 Cinétiques de réaction avec les composés organiques

Les espèces radicalaires réagissent avec les composés organiques avec des constantes cinétiques de réaction pouvant atteindre $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (Karam et al., 1991). Le Tableau 4 montre les constantes cinétiques de l'ozone et des radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques. Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules comme le benzène, le toluène, le chlorobenzène, le trichloréthylène et le butanol avec une vitesse de dégradation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée).

Tableau 1-3:Constantes de vitesse de l'oxydation de quelques molécules organiques par l'ozone et les radicaux hydroxyles (Parsons, 2004).

Composés organiques	Constantes cinétiques ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	
	O ₃	OH°
Benzène	2,0	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	0,75	$4,0 \times 10^9$
n-Butanol	0,60	$4,6 \times 10^9$
t-Butanol	0,03	$0,4 \times 10^9$
Tétrachloroéthylène	0,10	$1,7 \times 10^9$
Toluène	14	$7,8 \times 10^9$
Trichloroéthylène	17	$4,0 \times 10^9$

Tableau 1-4: Constantes de vitesse de l'oxydation de composés aromatiques monosubstitués (Buxton et al., 1988) et polysubstitués (Haag et Yao, 1992).

Composés aromatiques monosubstitués	Substituant	KHO (x 10 ⁻⁹ .M ⁻¹ .sec ⁻¹)	Composés aromatiques polysubstitués	KHO (x10 ⁻⁹ .M ⁻¹ .sec ⁻¹)
Toluène	-CH3	3,0	HAPs	1,0
Benzamide	-CONH2	3,4	Atrazine	2,6
Nitrobenzène	-NO2	3,9	Simazine	2,8
Acide benzoïque	-COOH	4,3	Alschlor	4,0
Benzaldéhyde	-CHO	4,4	Dinoseb	4,0
Chlorobenzène	-Cl	5,5	Pentachlorophénol	4,0
Acétophénone	-C(O)CH	5,9	Phtalates	4,0
Ion benzoate	-COO ⁻	5,9	Trichlorobenzène	4,0
Éthylbenzène	-CH2CH3	7,5	Dichlorobenzène	5,0
Benzène	-H	7,8	Lindane	5,2
Fluorobenzène	-F	10	BPCs	6,0
Phénol	-OH	14	Carbofurane	7,0
Aniline	-NH2	15		
Anisole	-OCH3	15,4		

D'après les valeurs répertoriées, on peut en déduire que les radicaux hydroxyles réagissent plus vite avec les composés monosubstitués qu'avec les composés polysubstitués.

1.2.2.1.4 Inhibiteurs et promoteurs de radicaux libres

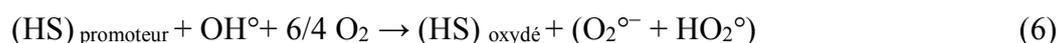
Certains éléments présents dans une eau à traiter peuvent limiter la production ou l'action des °OH. Ce sont les inhibiteurs de radicaux qui réagissent avec les radicaux hydroxyles °OH sans toutefois générer le radical superoxyde. Dans les eaux naturelles (Zaviska et al., 2009), les principaux inhibiteurs rencontrés sont les carbonates, les bicarbonates et les hydrogénophosphates (équations 3-5) :





Ainsi, le méthanol a été utilisé pour stopper les réactions radicalaires (**El-Morsi et al., 2000 ; Chen et Ray, 2001 ; Nguyen et al., 2003**).

Il est également possible de rencontrer dans les eaux naturelles des espèces appelées promoteurs de radicaux libres (ions formiates, alcools et acides humiques) (**Xiong, 1990**) qui génèrent un nouveau radical actif (ion radical superoxyde) en consommant un radical hydroxyle :



1.2.3 Procédés basés sur la photolyse

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des POPs, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton.

1.2.3.1 Irradiation UV

La photolyse simple consiste en l'irradiation des polluants par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons. La photolyse est un procédé efficace pour le traitement de certains HAPs qui absorbent la lumière du soleil dans le visible et dans la région UV (**Low et al., 1987 ; Sanders et al., 1993**).

Par exemple le benzo[a]pyrène disparaît en solution diluée après une journée d'exposition à la lumière solaire, Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents (**Mallakin et al., 1999**).

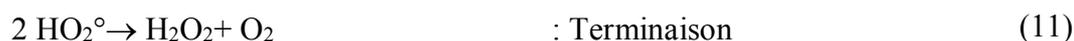
Selon la structure initiale du composé dans le cas des HAPs, les voies de dégradation peuvent varier en fonction du nombre de cycles (**Miller et Olejnik, 2001**). La longueur d'onde du rayonnement est également un paramètre important pour le succès de ce traitement.

Le procédé photolyse a été appliqué dans le traitement d'eau polluée par des produits pharmaceutiques tels 17 α -éthinyloestradiol, diclofénac, iopromide et sulfaméthoxazole. Les taux de dégradation à pH = 7,0 dans l'eau pure étaient de 0,4% pour 17 α -éthinyloestradiol, de 27% pour le diclofénac, de 15% pour l'iopromide et 15% pour le sulfaméthoxazole (**Canonica et al., 2008**).

1.2.3.2 Couplage ultraviolet/peroxyde d'hydrogène

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée).

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O — O de la molécule de H₂O₂ et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (**Buxton et al., 1988**) :

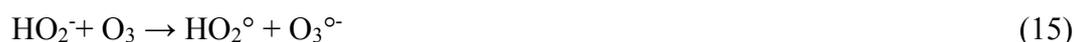


La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie) et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité) (**Crissot, 1996**). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde. Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines (**Eckenfelder et al., 1992**), pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène,... etc (**Doré, 1989**).

1.2.3.3 Procédés basés sur l'ozonation

L'utilisation de l'ozone pour le traitement de l'eau potable date de 1906. Depuis, ce gaz est largement utilisé pour le traitement de l'eau potable ainsi que la détoxification des eaux usées ou encore comme traitement tertiaire de désinfection.

L'ozone se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment des radicaux hydroxyles selon les équations. Dans ce cas, les anions hydroxyde jouent le rôle d'initiateurs.



Tandis que l'ozone n'oxyde que certaines substances, les radicaux hydroxyles formés, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés (**Zahra, 2012**).

L'ozone a l'avantage de permettre des actions complémentaires dans la destruction d'un grand nombre de micropolluants. Il est le plus souvent combiné, soit à une irradiation UV, soit au peroxyde d'hydrogène, soit à une combinaison des deux.

La réaction du pyrène avec l'ozone a été étudiée en solution aqueuse à une faible concentration en substrat (10-200 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et à des concentrations d'ozone (5 mg.L^{-1}) avec l'utilisation de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Une destruction substantielle du pyrène a été enregistrée en 1 minute de réaction avec l'ozone (**Corless et al., 1990**).

1.2.4 Procédé de per-ozonation

Ce procédé repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène pour accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles.

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO^{2-} pKa = 11,6) sur l'ozone pour former des radicaux libres (OH° , HO_2°) selon la réaction suivante (**Paillard et al., 1988**) :



Une fois libérés lors de la réaction de HO_2^\cdot avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène (Figure 1-2) (**Doré, 1989**).

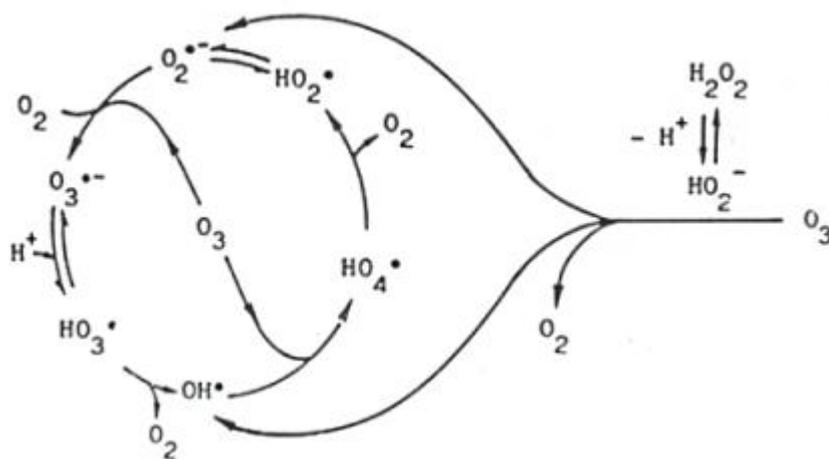


Figure 1-2 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone.

Ces réactions ont été mises en œuvre de manière optimale par Paillard en 1988 pour la dégradation de l'acide oxalique pour un pH de 7.7 et de $0,6-0,7 \cdot 10^{-4}$ M en H_2O_2 et une consommation de 0,5 mol d' H_2O_2 par mole d'ozone introduit (Paillard et al., 1988).

Le peroxyde d'hydrogène couplé à l'ozone est performant pour éliminer les micropolluants ou composés toxiques (pesticides, hydrocarbures, etc.) présents dans les eaux potables, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques (Chromostat et al., 1993). Ce couplage peut éventuellement être utilisé pour assurer un effet rémanent surtout en traitement de potabilisation à condition d'utiliser un excès de peroxyde. L'oxydation par O_3/H_2O_2 est insérée entre la filtration sur sable et la filtration sur charbon actif en grain (CAG). Le traitement a pour objectifs principaux d'abaisser la teneur en micropolluants (les pesticides en particulier) avant la filtration sur CAG.

1.2.4.1 Couplage ozone/ultraviolet

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253.7 nm (Van Craeynest et al., 2004). Pour la production de radicaux libres suivant les équations (22-26) et éliminer les polluants organiques.



Ce type de couplage a pour la plupart été employé pour l'élimination des composés organochlorés volatils (COCV). **Bhowmick et Semmens (1994)** ont étudié la performance du couplage O₃/UV pour l'oxydation de plusieurs composés organiques COCV (CHCl₃, CCl₄, TCE, PCE, 1.1.2-TCA etc.). Ils constatèrent que l'ozonation directe contribue à l'oxydation du CHCl₃, alors que la réaction par les radicaux hydroxyles (OH[°]) contribue à l'oxydation de CHCl₃, 1.1.2-TCA et, dans une moindre mesure, à l'élimination des TCE.

Cependant, ni l'ozone ni les radicaux hydroxyles n'étaient à même de fournir des résultats satisfaisants concernant l'élimination du CCl₄. Par ailleurs, **Striebig et al. (1996)** ont étudié également le couplage UV/O₃ à l'aide d'un réacteur pilote hybride comportant un système de contrôle de la pollution de l'air. Ils observèrent une dégradation significative de TCE, alors que très peu ou aucun effet n'avait été observé sur les composés non chlorés organiques volatils. Par ailleurs, ce couplage (O₃/UV) a également été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que pesticides (**Ikehata et El-Din, 2006**), perturbateurs endocriniens (**Irmak et al., 2005**), composés pharmaceutiques (**Gebhardt et Schröder, 2007**), surfactants (**Amat et al., 2007**), colorants (**Hsing et al., 2007**), nitrobenzène (**Tong, 2005**), antibiotiques (**Arslan-Alaton et Dogruel, 2004**).

1.2.4.2 Couplage ozone/peroxyde d'hydrogène/ultraviolet

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution aqueuse. Ce couplage ozone, peroxyde et UV pour le traitement des polluants organiques persistants a été utilisé pour la dégradation d'Acide clofibrique. Les résultats indiquent que l'ozonation et la photolyse au peroxyde d'hydrogène sont capables d'éliminer rapidement l'acide clofibrique en solution aqueuse, avec une conversion presque complète de la teneur en chlore organique en ions chlorure pour les conditions de réaction étudiées (**Andreozzi et al., 2003**).

En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

1.2.5 Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la figure 1-3.

Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photo-catalytiques, le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photo-catalytique (Zaviska, 2011).

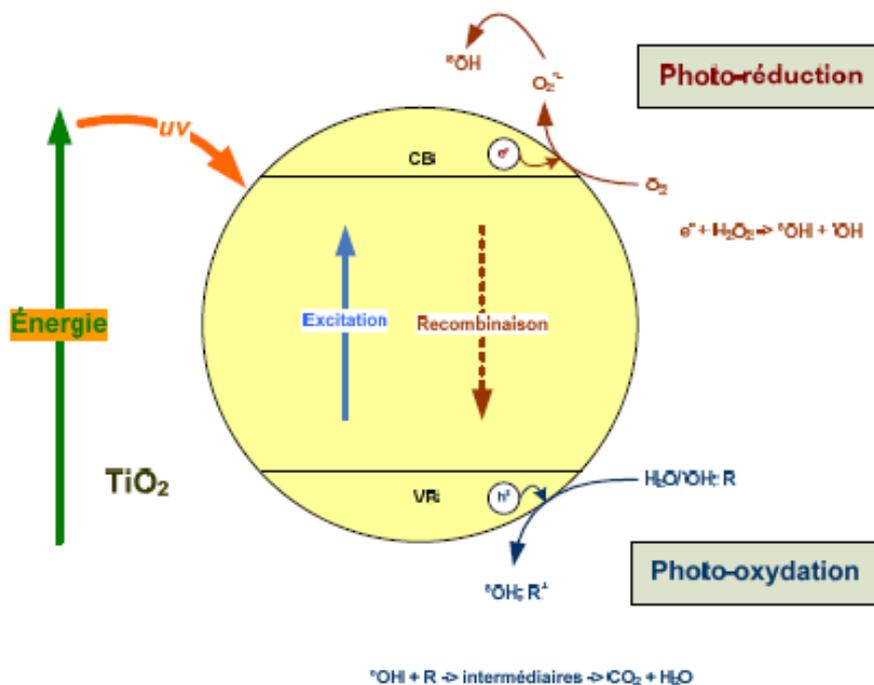


Figure 1-3 : Photo-excitation d'un semi-conducteur.

Les photo-trous formés peuvent oxyder directement le contaminant adsorbé ou alors oxyder les groupes hydroxyles à la surface de TiO_2 (Ti_4^+OH) pour former des radicaux hydroxyles.

La dégradation de polluants contenus dans les eaux usées peut ainsi s'effectuer directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en interagissant avec des radicaux hydroxyles. L'oxydation indirecte par les radicaux libres reste la voie de dégradation prédominante. De plus, si du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone est ajouté dans le réacteur, l'irradiation pourra servir également à la photolyse de ces oxydants et, ainsi, produire plus de radicaux hydroxyles. Il est à noter par ailleurs que lors du processus d'oxydation photochimique, les irradiations émises peuvent directement conduire à une transformation du polluant cible. Par exemple, le polluant organique R est d'abord photo-excité (Équation27), lequel pourra par la suite réagir avec l'oxygène dissous dans l'eau (Équation28) et conduire à la formation de sous-produits (Équation29) (Zaviska 2011).



Ireland et Davilla (1995) ont étudié la dégradation par le procédé TiO₂/UV d'un mélange de 16 HAP dans une solution de triéthylamine à grande surface spécifique éclairés par une lumière ultraviolette de 310 à 380 nm. Les résultats montrent que les HAPs sont été relativement lents à se dégrader bien que plusieurs composés (acénaphthylène, anthracène, benzo (a) pyrène et dibenzo (a, h) anthracène) présentent une cinétique de décomposition rapide.

1.2.6 Procédés basés sur l'électrochimie

L'électrochimie est basée sur un transfert d'électrons. Cette technique est efficace pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. Elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matières organiques, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique peut se faire de manière directe ou indirecte à l'anode Comme exemple, **Waterston et Wang (2006)** ont étudié l'oxydation de l'acétaminophène dans un réacteur électrochimique. Une minéralisation jusqu'à 26% a été atteintes sans optimisation.

L'oxydation directe permet l'action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet immédiat sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont couramment utilisées. Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées.

1.2.7 Procédés basés sur l'utilisation des Ultrasons

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe).

L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres (HO° , HO_2° et O°) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène (**Mason et Lorimer, 1987**) et parfois à la formation de peroxydes (**Naffrechoux et al., 2003**).

L'action directe induite par les ultrasons génère des bulles de cavitation, créant ainsi des micro-jets de liquide et des forces de cisaillement très puissants lors de leur implosion, lesquels sont favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel. Les bulles de cavitation agissent comme des microréacteurs. En effet, lors du phénomène de cavitation, la destruction/oxydation des polluants peut se faire de deux manières différentes, soit par attaque des radicaux libres, ou soit par pyrolyse selon la nature du polluant et l'intensité de la cavitation, soumise elle-même aux conditions opératoires du réacteur sono-chimique. Le processus de cavitation utilisé en traitement des eaux est réalisé en utilisant des ondes sonores de fréquences variant entre 16 kHz et 3 MHz et dépend de plusieurs paramètres tels la fréquence ultrasonore, la composition de l'effluent et le type de réacteur (**Gogate et Pandit, 2004**). Des études ont montré qu'à fréquence peu élevée (100 à 20 kHz), l'intensité de la cavitation augmente impliquant alors une plus grande formation de radicaux libres et donc une meilleure efficacité de dégradation des composés à l'intérieur de la bulle de cavitation (**Riesz et al., 1985**).

1.2.8 Procédés basés sur l'utilisation du plasma

Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière, en suivant les états « solide-liquide-gaz » et défini aussi comme étant un gaz partiellement ou totalement ionisé, et électriquement neutre comportant des espèces légères qui sont les électrons et des espèces lourdes qui sont constituées par des ions, des molécules, des radicaux et des atomes. Toutes ces espèces sont dans des états électroniques excités ou bien à l'état fondamental donnant lieu à un mélange d'espèces chimiques artificielles, instables et complexes, appelé plasma. Les plasmas fortement ionisés représentent les plasmas thermiques, alors que les plasmas faiblement ionisés sont caractérisés par l'absence d'équilibre thermodynamique local (ETL) entre les électrons et les espèces lourdes. L'écart entre les températures des électrons et des particules lourdes permet de classer les différents types de plasma : Les plasmas thermiques, non thermiques et tièdes.

1.2.9 Procédés basés sur le réactif de Fenton

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques a été expérimentée dans les années 1960. C'est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (OH[°], HO₂[°],... etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques (**Lin et Lo, 1997**).

Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène et les plus utilisés restent le fer, le cuivre et l'aluminium (**Zaviska et al., 2009**). Dans l'équation (30), (n) représente le degré d'oxydation du métal (M).



De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux contaminées par des POPs (**Barbeni et al., 1987 ; Sedlak et Andren, 1991 ; Pignatello, 1992**). Il permet en règle générale de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques (et dans certains cas de les minéraliser), et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de biodégradation. On distingue plusieurs types de traitement par Fenton, selon que cette catalyse soit en milieu homogène (Fenton conventionnel et modifié) ou hétérogène (Fenton-like). D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé et réduire le coût d'utilisation dans certains cas par l'utilisation du photo-Fenton ou l'électro-Fenton). Le procédé photo-Fenton, basé sur la catalyse photochimique de la réaction de Fenton par rayonnement UV/visible, permet d'augmenter considérablement la vitesse de formation et la quantité de radicaux OH. En outre, la régénération catalytique des ions ferreux a pour avantage de limiter l'ajout du sel de fer et d'éviter la formation de boues d'hydroxyde ferrique (**Mansour, 2015**).

Le procédé électro-Fenton est basé sur la génération de manière continue, du peroxyde d'hydrogène H₂O₂, en milieu acide, via la réduction électrochimique de O₂ pour réagir avec les ions ferreux Fe²⁺, lesquels sont générés par réduction de Fe³⁺ (**Guergazi et Achour, 2005 ; Oturan et al., 2011 ; Loaiza et al., 2013**).

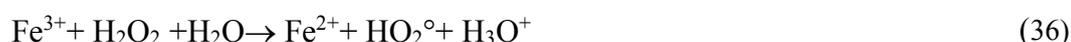
L'oxydation de trois HAPs, le fluorène, le phénanthrène et l'acénaphène par le réactif de Fenton a été étudiée et mis en évidence la génération de radicaux hydroxyles avec une dégradation totale des polluants étudiés (**Beltrán et al., 1998**).

1.2.9.1 Fenton conventionnel

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton classique. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. La décomposition de H₂O₂ par les ions ferreux a été initialement proposée par Haber et Weiss. La réaction est du type radicalaire (**Haber et Weiss, 1934**) :



Pour de faibles rapports H₂O₂/Fe²⁺ et en milieu suffisamment acide (2 < pH < 3), les réactions d'initiation (équation 31) et de terminaison (équation 33) sont prédominantes. L'augmentation du rapport H₂O₂/Fe²⁺ favorise, par contre, la réaction de propagation (équation 32) et la formation de radical hydro-peroxyde HO₂[°] capable de réduire ensuite le Fe³⁺ en Fe²⁺ et de propager le cycle de décomposition 0. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction (équation 36) :



L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la dégradation de certains composés organiques réfractaires. Par exemple, **Goel et al. (2003)** a montré l'efficacité du réactif de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) pour la dégradation du naphthalène présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. Le réactif de Fenton a été utilisé pour la décoloration d'effluents provenant d'industries de teinture (**Kuo, 1992**), pour la destruction de composés organiques toxiques tels que le 2.4.6-trinitrotoluène (**Li et al., 1997**), le 2.4-dinitrophénol (**Kang et al., 1999**), les haloalcanes (**Tang et Tassos, 1997**).

Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de 2,0 à 4,0 avec une valeur optimale à pH 2,8 déterminée par **Pignatello (1992)**. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 4,0, le fer (Fe²⁺ et Fe³⁺) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique.

1.2.9.2 Fenton modifié

Le réactif de Fenton est très efficace dans un domaine de pH restreint ($2 < \text{pH} < 4$). Le manque d'efficacité du procédé constaté à des valeurs de pH plus élevées est généralement attribué à la formation de précipités d'oxy-hydroxydes ferriques. La formation de ces précipités peut être évitée par l'ajout de ligands du fer ferrique. Il est possible d'utiliser des ligands organiques permettant, par complexation, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de ligands organiques implique d'autres inconvénients. Ils peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer présent sous forme de complexe sera plus difficile à éliminer par précipitation et l'ajout de complexant génère un coût supplémentaire.

Plusieurs auteurs ont étudié la dégradation de composés organiques par le procédé Fenton modifié (en présence d'un ligand de fer). D'après leurs études, ce procédé nécessite des doses de fer moins importantes que les procédés Fenton classique (**Roewer et Kempe, 1981**).

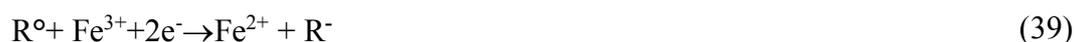
Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison (équation 37).



Ces radicaux organiques peuvent encore réagir avec le peroxyde pour générer plus de radicaux OH° (équation 38).



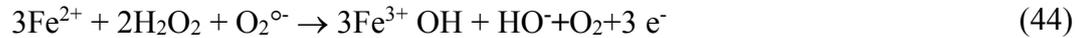
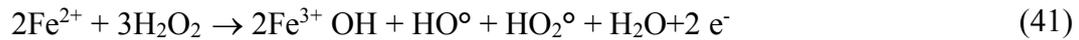
Les ions Fe^{3+} peuvent réagir également avec les radicaux organiques R° pour donner des composés moins toxiques (équation 39).



1.2.9.3 Fenton-like

Toute réaction de Fenton qui n'utilise pas de catalyseur homogène Fe^{2+} dissout est définie comme étant une réaction de Fenton-like. La réaction de Fenton-like peut être catalysée par des catalyseurs hétérogènes à des pH au voisinage de la neutralité et parfois à des pH plus élevés. Les catalyseurs utilisés à cet effet sont, hormis le fer ferrique Fe^{3+} , les oxydes de fer natifs ou ajoutés ou certains métaux de transition (**Yap et al., 2011**).

Beaucoup d'études de décontamination par Fenton-like ont été réalisées en utilisant des ions ferriques en présence de H_2O_2 pour produire les radicaux $^\circ\text{OH}$ et autres tel qu'illustrés par les réactions suivantes :



L'introduction du H_2O_2 conduit à la formation d'un complexe de surface entre H_2O_2 et les oxydes de fer suivi d'un transfert d'électron à l'intérieur du complexe pour donner du Fe^{2+} et le radical HO_2° . Cette dissociation du complexe se poursuit du fait de la haute réactivité du radical HO_2° . Les espèces réductrices ainsi générées réduiront les contaminants tels les HAPs (Yap et al., 2011).

Les principaux avantages et inconvénients de l'ensemble des techniques présentées dans cette partie sont rassemblés dans le tableau 1-5.

**Tableau 1.5 : Avantages et inconvénients de différents POAs
(Zaviska et al., 2009).**

Procédé	Avantages	Inconvénients
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Système oxydant puissant - Production de radicaux libres - Formation de H₂O₂ possible <p>(effet rémanent lors de la désinfection des eaux)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Onéreux - Réaction limitée par le transfert de masse - Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées - Minéralisation souvent incomplète - Sous-produits inconnus
H₂O₂/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Source importante et directe de radicaux hydroxyles - 100% de rendement quantique de la photolyse obtenus (un HO° produit pour une molécule de H₂O₂ dégradée) 	<ul style="list-style-type: none"> - Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée - Production de sous-produits inconnus
O₃/H₂O₂	<ul style="list-style-type: none"> - Forte minéralisation des polluants et réactivité très étendue - Temps de contact nécessaire pour la dépollution est court - Le système améliore la biodégradabilité - Activation métallique possible 	<ul style="list-style-type: none"> - Système nécessite une injection de H₂O₂ en continu selon l'ozone consommé - Transfert de l'ozone limité - Système efficace pour des composés sans liaison CH réfractaires
H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton)	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants Organiques -le processus est technologiquement simple -ne nécessite pas un matériel spécifique 	<ul style="list-style-type: none"> - Apport constant en H₂O₂ nécessaire - Régénération du catalyseur limitée
Systèmes Photo-catalytiques (TiO₂/UV, etc.)	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Dégradation efficace des composés organiques - Pas d'additif chimique - TiO₂ synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique 	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé limité par le transfert de masse - Nécessitent la récupération du catalyseur après réaction - Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées. - Colmatage des filtres
Electro-oxydation	<ul style="list-style-type: none"> - Eliminer efficacement composés organiques sans ajout supplémentaire de réactifs chimiques - Il existe une action directe et indirecte du courant électrique 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité du courant diminue au cours du traitement - Possibilité d'existence de réactions parasites (formation d'O₂moléculaire).
Electrochimie	<ul style="list-style-type: none"> -Elimination rapide et efficace de polluants métalliques et de colorants. 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût énergétique élevé.
Procédés Plasma	<ul style="list-style-type: none"> - Dégradation rapide et efficace - Oxydants utilisés (radicaux HO°) produits in situ - Peu coûteux car aucun produit chimique n'est nécessaire - Non-sélectifs - Regroupent plusieurs procédés en un seul (O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, etc.) 	<ul style="list-style-type: none"> - Effluents faiblement concentrés - Risque de corrosion des Electrodes - Efficacité limitée pour certains polluants organiques

Chapitre 2 :

Matériel et méthodes

2 Chapitre 2: Matériel et Méthodes

Cette partie est consacrée à la description du matériel et des méthodes utilisées pour la détermination des paramètres de suivi dans le cadre du traitement des eaux contaminées par des polluants organiques persistants, de type hydrocarbures aromatiques polycycliques, par oxydation Fenton en milieu homogène et hétérogène.

2.1 Matériels

2.1.1 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours cette étude (Tableau 2-1) sont de qualité analytique et ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau 2-1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produit	Formule	Pureté (%)
Peroxyde d'Hydrogène	H ₂ O ₂	30%
Sulfate ferreux heptahydraté	FeSO ₄ .7H ₂ O	/
Sulfate de fer(III)	Fe ₂ O ₁₂ S ₃	/
Acétone	C ₃ H ₆ O	99%
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	95-97%
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀	99%

2.1.2 Polluant de l'étude

Le polluant utilisé dans le cadre de cette étude est l'anthracène. Il provient des goudrons et est utilisé pour la fabrication d'antraquinone, comme intermédiaire chimique pour la préparation de matières colorantes et la fabrication de teintures et dans les résines de charbon. Il est également utilisé comme diluant des produits de protection du bois, comme insecticide et comme fongicide (**Ineris-Doc, 2005**)

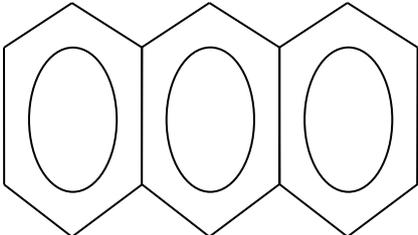
L'anthracène se retrouve aussi, en mélange avec d'autres HAP, dans des produits commerciaux comme le goudron, le brai, la créosote, le bitume et l'asphalte.

C'est un hydrocarbure aromatique polycyclique faisant partie des POPs de la catégorie des produits chimiques industriels.

L'anthracène est une molécule plane de trois noyaux benzéniques alignés comme illustré dans le tableau (3-2). Le caractère toxique de l'anthracène peut être synergiquement exacerbé par les UV solaires ou la lumière du soleil.

Il fait partie des HAPs, dits légers, qui sont les plus "solubles" avec une volatilité non négligeable ($<10^{-4}$). C'est un composé stable (hydrolyse négligeable et peu mobile dans le sol avec une forte capacité d'adsorption, en particulier sur les composés organiques ($3 < \log K_{OC} < 7$)).

Tableau 2-2 : Propriétés physico-chimiques de l'anthracène (Ineris-Doc, 2005)

Structure	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm ³) à 20°C	T de fusion (°C)	T d'ébullition (°C)
		C ₁₄ H ₁₀	178	1,24	217,5
	Solubilité (mg/L) (eau, 20°C)	log K _{ow}	log K _{oc}	Tension de vapeur (Pa)	Constante d'Henry (atm.m ³ /mol)
	0,0017	4,45	4,15	2,7 10 ⁻²	3,9 10 ⁻⁵

2.1.3 Préparation des solutions:

Les solutions sont préparées selon des méthodes étudiées tout en respectant les conditions optimales.

2.1.3.1 Milieux réactionnels

Les milieux réactionnels sont des solutions d'eau distillée dans lesquelles sont introduits le polluant dilué dans l'acétone, le fer (II) ou (III), et l'acide sulfurique pour ramener le pH à une valeur donnée et ensuit le peroxyde d'hydrogène (30%) pour initier la réaction d'oxydation.

2.1.3.2 Solutions d'acide et de base

La solution utilisée pour acidifier les milieux réactionnels est une solution d'acide sulfurique 1M préparée par dilution d'une solution concentrée de H₂SO₄. La solution d'hydroxyde de soude 0,5M est réalisée par dissolution de pastilles de NaOH dans de l'eau distillée, puis diluée avec de l'eau distillée pour obtenir une solution à 0,05mol.L⁻¹, utilisée par la suite pour neutraliser les échantillons avant l'analyse.

2.1.3.3 Solution de peroxyde d'hydrogène

La solution mère de peroxyde d'hydrogène est une solution commerciale de pureté (P) 30% et d'une densité (d) de 1,11. La préparation de solutions de peroxyde d'hydrogène de concentration donnée (C) à partir de la solution commerciale est définie comme suit:

$$C = \frac{d \cdot p \cdot 1000}{M}$$

Avec : M : masse molaire.

2.1.3.4 Solution inhibitrice

La solution d'inhibiteur utilisée pour bloquer la réaction au moment du prélèvement de l'échantillon est une solution tampon à base de phosphate qui permet de précipiter le fer quasi instantanément (**Haddou, 2010**). La composition de la solution d'inhibiteur est comme suit : NaCl (0,1M), Na₂SO₃ (0,1M), KH₂PO₄ (0,05M) et Na₂HPO₄ (0,05M).

L'arrêt de la réaction est provoqué en réduisant l'agent oxydant et en précipitant les ions Fe²⁺ ou Fe³⁺ (**Haddou, 2010**).

2.1.3.5 Solution d'anthracène

En raison de la faible solubilité de l'anthracène dans l'eau, la solution mère d'anthracène a été préparée en diluant ce dernier dans l'acétone pur à raison de 1g/L pour être conservée à température ambiante. La solution synthétique de l'anthracène a été réalisée en diluant 1,5ml de la solution mère dans 50ml d'eau distillée pour obtenir une solution finale contenant 30mg/L qui est la concentration de l'anthracène dans le milieu réactionnel.

Afin d'éviter toute contamination par l'anthracène, il était nécessaire de procéder au lavage poussé des récipients après utilisation suivi d'un lavage avec de l'acétone. Les récipients sont ensuite abondamment rincés à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée, avant d'être rincés à nouveau à l'acétone et séchés à l'air libre.

Les produits et réactifs en solution sont conservés à l'abri de la lumière et à une température inférieure à 4°C. Avant toute utilisation, ces derniers sont laissés au minimum 30min à température ambiante.

2.1.4 Dispositif expérimental et protocoles:

Le dispositif expérimental, à l'échelle laboratoire est composé essentiellement par sept Erlenmeyers d'une capacité de 100mL. Ces Erlenmeyers sont fermés et recouverts par du papier aluminium pour éviter tout contact avec la lumière et par conséquent la photo-

oxydation. Après introduction du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel à traiter, les récipients disposés sur un agitateur (WiseShake SHO-2D), sont agités (vitesse agitation = 120tour/min) durant tout le traitement entre 1h30 et 2h pour assurer une meilleure homogénéisation du mélange réactionnel.

Deux protocoles ont été considérés dans le cas de notre étude : l'oxydation en phase homogène en utilisant le fer ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) comme catalyseur et l'oxydation en phase hétérogène en utilisant le fer ferrique ($\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$) comme catalyseur.

2.1.4.1 Phase homogène :

Une solution de polluant d'anthracène de concentration $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ est enrichie en fer ferreux. La solution est acidifiée avec quelques gouttes de H_2SO_4 à 10% pour ramener le pH à 2,8 et la réaction est entamée dès l'ajout du H_2O_2 . Des prélèvements sont effectués juste avant l'addition du peroxyde d'hydrogène et à intervalles réguliers durant tout le traitement.

2.1.4.2 Phase hétérogène

Le protocole expérimental est presque identique à celui utilisé dans le cas de la phase homogène. Le fer ferreux est remplacé par le fer ferrique et l'ajustement initial du pH de la solution à 2,8 n'est pas systématique.

Pour suivre le taux de dégradation des échantillons prélevés, il était nécessaire de bloquer la réaction au moment du prélèvement de l'échantillon par la solution inhibitrice avant de réaliser les mesures de DCO et des teneurs en fer résiduelles.

2.1.4.3 Méthodes de dosage

❖ DCO

Pour la détermination de la DCO, la matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium.

A cet effet, l'échantillon prélevé (6ml) est additionné de 2ml de solution inhibitrice, puis agitée et laissée décanter pendant 2H. Après précipitation du fer, des prélèvements de 1ml ont été effectués pour subir des dilutions avec l'eau distillée.

2,5ml d'échantillon dilué à analyser sont introduits dans un tube à fond plat de DCO et mélangés à 1,5ml de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (contenant du HgSO_4) auxquels sont ensuite ajoutés, lentement et avec précaution, 3,5ml d'acide sulfurique-sulfate d'argent. Le mélange, dans le tube de DCO, est agité soigneusement et refroidi sous un courant d'eau froide de façon à éviter toute perte de substances organiques volatiles pour être ensuite porté à ébullition dans un bloc chauffant pendant 2h. La réaction de la matière organique oxydable

avec le bichromate de potassium provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit.

La solution est ensuite analysée directement par spectrophotométrie UV-Visible à 600nm.

Au préalable, des essais sont réalisés pour établir l'étalonnage de la DCO (Annexe I).

❖ Fer résiduel

Pour l'analyse des teneurs en fer résiduelles, c'est le protocole de dosage du fer par orthophnantroline qui est adopté. Le principe de la méthode repose sur la formation d'un complexe de couleur orange avec les ions fer par l'ajout de l'ortho-phénanthroline-1,10 (**Velichkova, 2014**). L'absorption de ce complexe est mesurée par spectrophotomètre UV-Vis (Nanocolor D500) à 511nm qui est programmé auparavant avec une courbe d'étalonnage qui permet la détermination de la teneur totale en fer (**Velichkova, 2014**).

On prend 2 volumes de 20ml de l'échantillon préparé et on les met dans deux fioles de 100ml, on ajoute dans la première fiole de l'acide chlorhydrique (R1), de l'acétate de sodium (R2), puis 1mL de d'hydroxylamine (R3) suivi d'une agitation, et enfin 1mL d'ortho-phénanthroline-1,10 (R4). On complète les deux fioles avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge. La mesure de la teneur en fer dans les solutions a été faite par spectrophotométrie UV-VIS.

Chapitre 3:

Résultats et Discussion

3 Chapitre 3: Résultats et Discussion

Dans le cadre de la remédiation des eaux contaminées par les POPs, et plus particulièrement, les HAPs, nous avons considéré l'anthracène comme un modèle de polluant, lequel fera l'objet d'essais d'oxydations avancées. Notre étude porte sur la dégradation de l'anthracène par oxydation Fenton en considérant le procédé conventionnel homogène et celui hétérogène. Une étude paramétrique des concentrations de peroxyde d'hydrogène, de fer, du rapport H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/F^{3+} , de la température, du pH, et de la vitesse d'agitation sera effectuée. La dégradation de l'anthracène et l'efficacité du procédé sont réalisées à partir du suivi de DCO temporelle.

Les résultats seront exprimés par le taux d'abattement de DCO défini comme suit :

$$\text{Abattement de DCO (\%)} = \frac{DCO_i - DCO_f}{DCO_i} * 100$$

DCO_i : valeur de la DCO avant le traitement

DCO_f : valeur de la DCO après le traitement

3.1 1-Oxydation Fenton en milieu homogène

Dans cette partie nous avons travaillé sur l'oxydation de Fenton homogène caractérisée par l'usage du fer ferreux (Fe^{+2}) pour catalyser le peroxyde d'hydrogène.

3.1.1 Influence du peroxyde d'hydrogène

Ces expériences ont été réalisées en utilisant différentes doses de peroxyde d'hydrogène de manière à varier le rapport molaire (H_2O_2/Fe^{2+}) entre 1/1 et 30/1. La teneur en fer ferreux a été fixée à $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ en se référant à différentes études se rapportant à la dose de fer optimal pour l'oxydation des HAPs (**Homem et al., 2009 ; Karam et al., 2016 ; Benincá et al., 2019**), pour une concentration en anthracène de 30mg /L. Les résultats sont présentés à la figure (3-1):

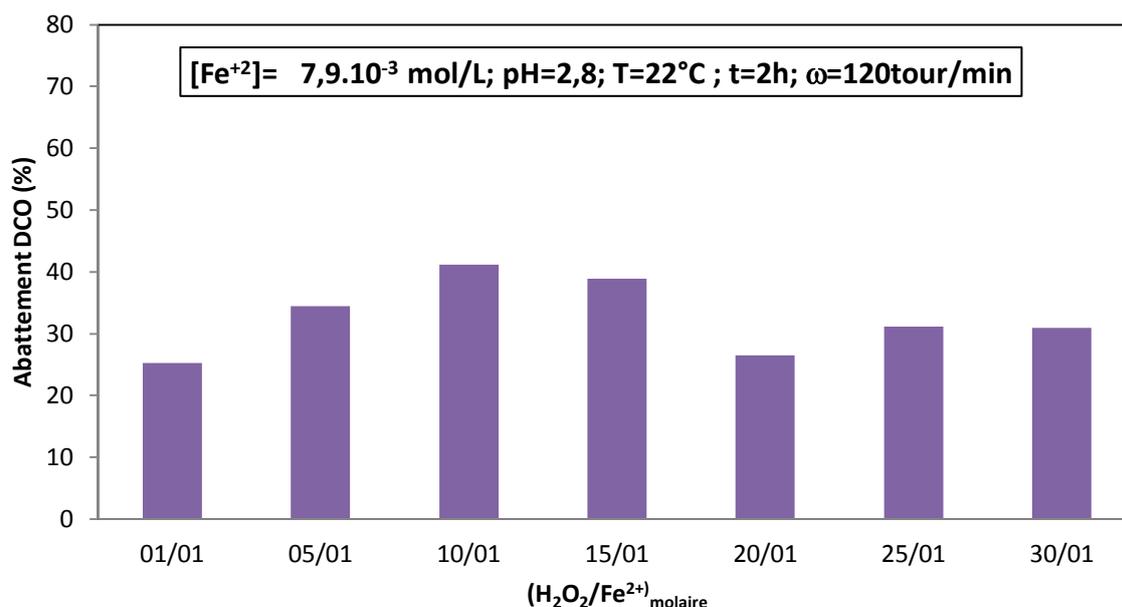


Figure 3-1: Influence de la dose de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de l'anthracène.

Les taux d'abattement de l'anthracène, dans les conditions d'essais, varient entre 25,2 et 41,2%. En comparant les résultats, nous avons trouvé que le rapport molaire 10/01 donne le meilleur rendement d'abattement qui atteint 41,2% pour une teneur en H₂O₂ de 7,9.10⁻² mol/L.

L'augmentation de la concentration de H₂O₂ correspondant à l'augmentation du rapport molaire H₂O₂/Fe²⁺ de 1/1 à 10/1 se traduit par une amélioration du rendement d'élimination de 16%. Ces résultats, en accord avec les travaux précédents (**Sun et Yan, 2008 ; Karam et al., 2016**), indiquent que le peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans la production de radicaux hydroxyles à l'origine d'une augmentation de la dégradation de l'anthracène.

Homem et al. (2009) ont étudié la dégradation du Benzo(a)Pyrene (10μg/L) par procédé Fenton conventionnel avec un pH de 3,5 à 40°C et une teneur en fer de 3,75mg/L. Ils trouvent que l'augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène de 20 à 150 mg augmente le taux de dégradation de 78% à 100%.

D'autre part, l'augmentation de la concentration de H₂O₂, correspondant à l'augmentation du rapport molaire H₂O₂/Fe²⁺ de 15/1 à 30/1, affecte négativement le rendement de dégradation du polluant.

Tang et Huang (1996) ont montré qu'un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux semble nécessaire pour mener à bien l'oxydation de substrats organiques. Toutefois, si l'excès de peroxyde d'hydrogène devient trop important, celui-ci peut alors devenir un consommateur important de radicaux hydroxyles, selon les réactions (45) et (46) ci-dessous :





Youcef et al. (2015) ont étudié la dégradation du méthyl orange ($5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) par procédé Fenton conventionnel pour un pH de 6,69, une température de 25°C , et une teneur en fer ferreux de $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ et un temps de réaction de 15min. Ils ont varié la concentration initiale en H_2O_2 de $1,18 \cdot 10^{-3}$ à $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Et ont trouvé qu'une augmentation de la dose du H_2O_2 de $1,18 \cdot 10^{-3}$ à $2,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ accroît le taux de dégradation du méthyl orange de 77,5% à 86,25%. Cependant, une augmentation supplémentaire de la dose de H_2O_2 au-dessus de $2,93 \cdot 10^{-3}$ à $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, s'accompagne d'une diminution de l'efficacité de dégradation du méthyl orange qui passe de 86,25% à 45,65% avec une dose croissante du H_2O_2 de $2,93 \cdot 10^{-3}$ à $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Pour la suite des essais, nous considérerons la dose optimale de peroxyde d'hydrogène de $7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

3.1.2 Influence du fer ferreux

Des expériences ont été menées afin d'étudier l'influence de la concentration en ions ferreux en tant qu'agent catalytique sur le processus. Pour cela, nous avons varié dans le mélange réactionnel la quantité de fer ferreux de $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ à $39,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, pour une concentration de H_2O_2 optimale de $7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Les résultats de la DCO sont présentés à la figure (3-2).

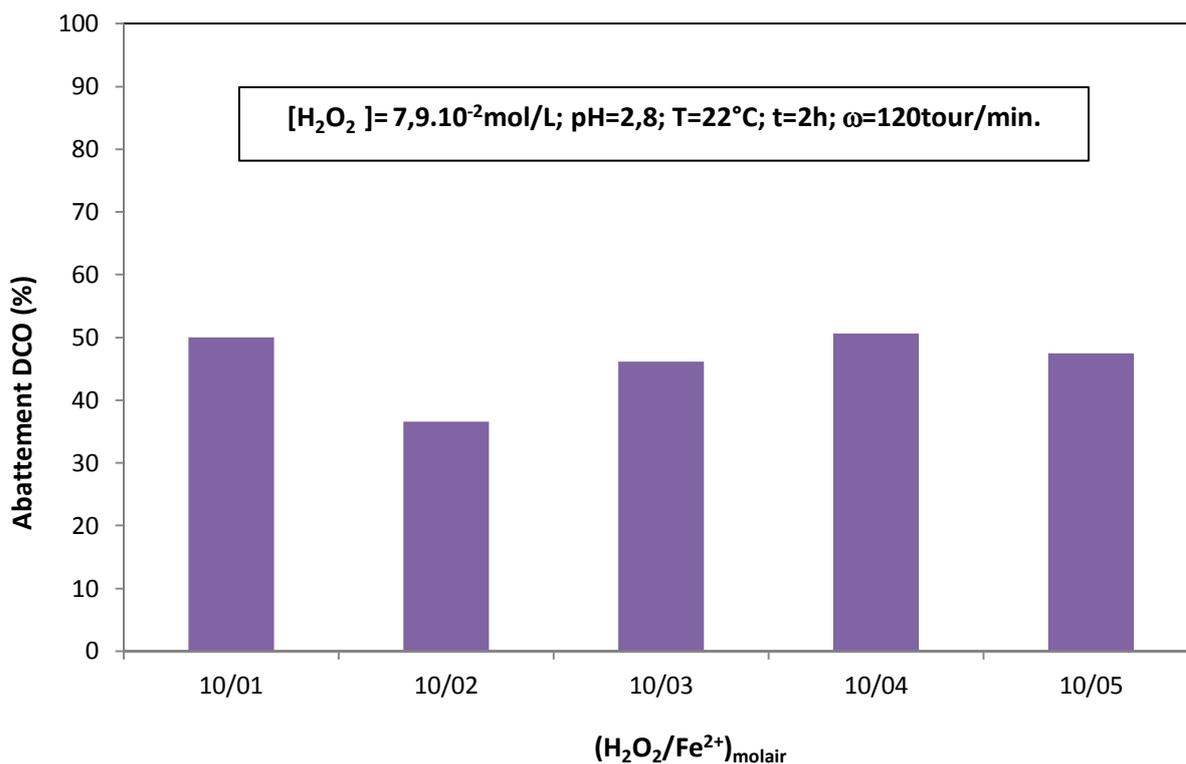


Figure 3-2: Influence des ions ferreux sur la dégradation de l'anthracène pour une teneur en H₂O₂ de 7,9.10⁻²mol/L.

De ces expériences, nous remarquons que les pourcentages d'abattement de la DCO sont compris entre 36,54 et 50,64% et que l'efficacité maximale est obtenue pour des rapports molaires de H₂O₂/Fe²⁺ de 10/1 et 10/4 de 50%. Aussi, nous avons opté pour le rapport molaire de H₂O₂/Fe²⁺ de 10/1 comme rapport optimal car dans ce cas, le procédé requiert moins de quantité de catalyseur, et pour des considérations environnementales et de coût.

Youcef et al. (2015) ont étudié la dégradation du méthyl orange (5,4.10⁻⁵mol/L) par procédé Fenton conventionnel avec un pH de 6,69 dans une température de 25°C, et une teneur en peroxyde de 2,93.10⁻³mol/L. Ils trouvent que l'augmentation de la concentration de fer ferreux de 3,5.10⁻⁵mol/L à 1,9.10⁻⁴mol/L augmente le taux de dégradation de 26% à 90%.

3.1.3 Influence des doses initiales de peroxyde d'hydrogène et de fer

Ces expériences ont été réalisées en utilisant différentes doses de FeSO_4 et de H_2O_2 en maintenant le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ constant et égal à 10/1.

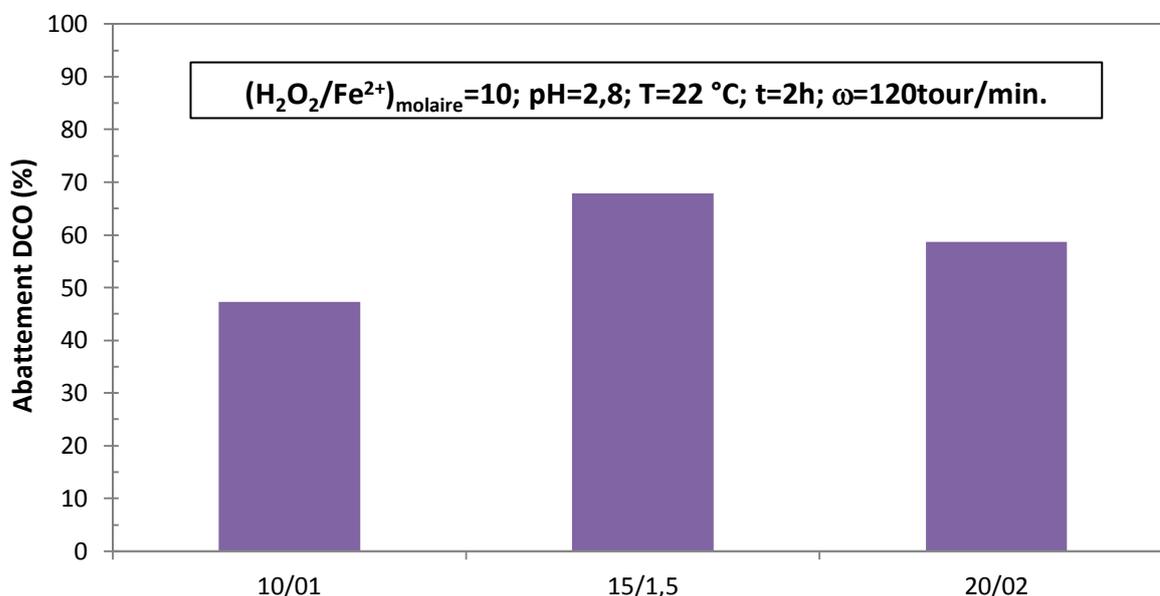


Figure 3-3: Influence des quantités initiales de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux sur la dégradation de l'anthracène.

La figure 3-3 montre que l'augmentation des doses de catalyseur FeSO_4 et d'oxydant H_2O_2 affecte positivement la dégradation de l'anthracène. En effet, elle se traduit par une amélioration de l'efficacité du procédé de 20,56 et 11,37% lorsque la concentration de H_2O_2 passe de $7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ à $11,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $19,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ respectivement. Le meilleur rendement d'élimination de l'anthracène par oxydation Fenton conventionnelle de 67,82% est obtenu pour des concentrations respectives de H_2O_2 et FeSO_4 de $11,85 \cdot 10^{-2}$ et $11,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Au-delà de $11,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de H_2O_2 et pour un rapport molaire de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 10/1, l'excès de peroxyde d'hydrogène et de fer se traduit par une diminution de l'efficacité du procédé qui reste toutefois supérieure à celle observée pour une concentration de H_2O_2 de $7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

3.1.4 Influence du temps

Le suivi de l'évolution temporelle de la dégradation de l'anthracène à partir de la détermination de DCO a été effectué pour l'ensemble des essais. La figure (3-4) illustre l'exemple de l'oxydation Fenton de l'anthracène pour un rapport molaire H_2O_2/Fe^{2+} de 10/1 et une teneur de peroxyde d'hydrogène de $11,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

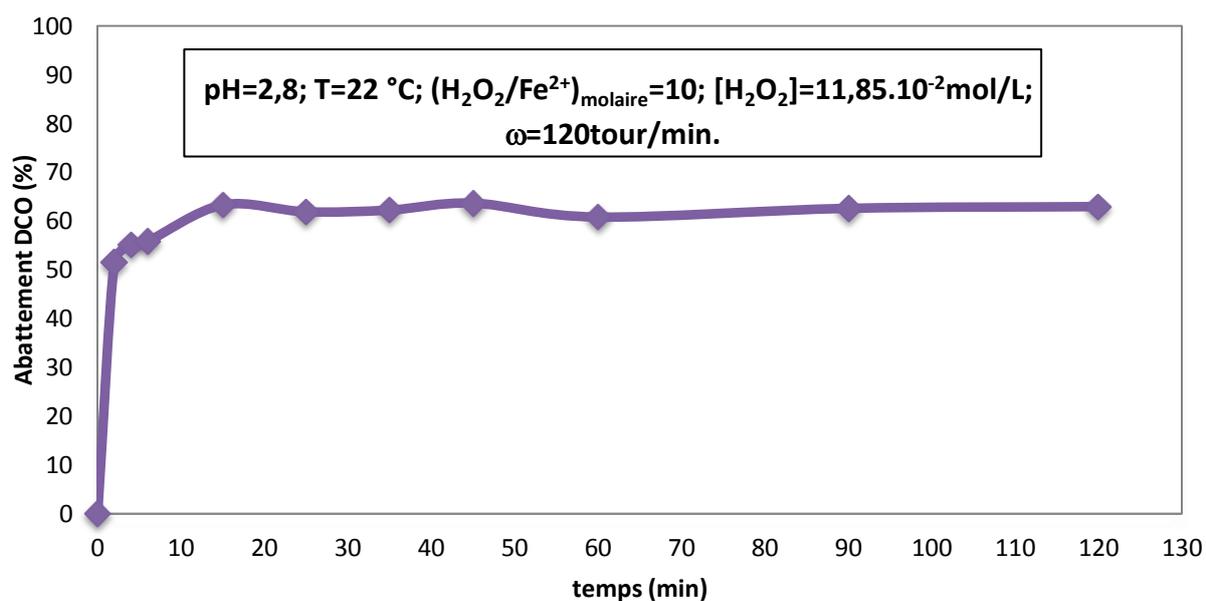


Figure 3-4: Cinétique de la réaction Fenton en milieu homogène pour la dégradation de l'anthracène.

Il ressort de la figure (3-4) que, le pourcentage d'abattement de la DCO augmente très rapidement au début, durant les 15 à 20 premières minutes de la réaction, pour rester pratiquement constant ensuite au-delà de 20min. En effet, l'étude de la cinétique permet d'apprécier l'efficacité du traitement tout en déterminant le temps requis pour la dégradation de l'anthracène.

La stabilisation de la concentration de l'anthracène après quelques minutes de réaction pourrait être due à la cinétique rapide du réactif de Fenton qui a entraîné une consommation totale du Fe^{+2} tel que observé dans le cas du 2,4,6-tripyridylstriaizine (Collins et al., 1959).

Beltran et al. (1997) ont étudié l'oxydation du fluorène (0,2g/L) par le réactif de Fenton, avec un pH de 7 et une vitesse de 1000tour/min, dans une température de 20°C, et des concentrations des réactifs $[Fe^{2+}] = 5.10^{-5}mol/L$, $[H_2O_2] = 10^{-4}mol/L$. les résultats indiquent l'existence d'une période initiale courte de réaction, au cours de laquelle la concentration en fluorène diminue très rapidement, et après 20min le taux de dégradation de fluorène a atteint 98%.

3.1.5 Influence de l'agitation

Pour étudier l'effet de l'agitation sur la réaction Fenton en milieu homogène, nous avons varié la vitesse de l'agitateur pour chaque essai. L'étude a été réalisée pour des vitesses d'agitation de 60, 120, 180, 240 et 300tour/min.

Les résultats sont rapportés sur la figure (3-5).

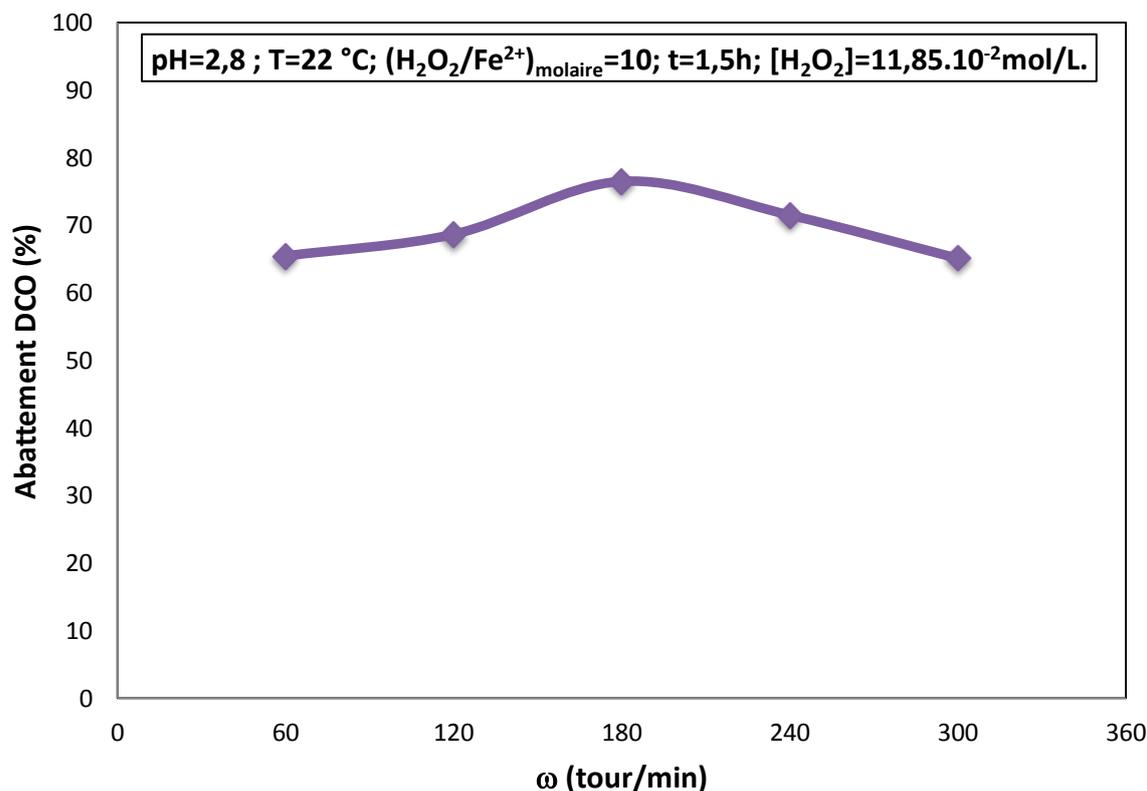


Figure 3-5: Influence de l'agitation sur la dégradation de l'anthracène.

Le taux d'abattement de la DCO augmente avec la vitesse d'agitation pour atteindre un maximum entre 170 et 200tour/min puis diminuer ensuite. L'efficacité maximale du procédé Fenton conventionnel pour la dégradation de l'anthracène de 76,50% est obtenue pour une vitesse d'agitation de 180tours/min.

3.1.6 Influence du pH

Nous savons que le procédé Fenton nécessite un milieu protonique pour enclencher la chaîne de réactions (Kuo, 1992). Le suivi de l'efficacité du procédé Fenton étudié pour différents pH initiaux est représenté sur la figure (3-6).

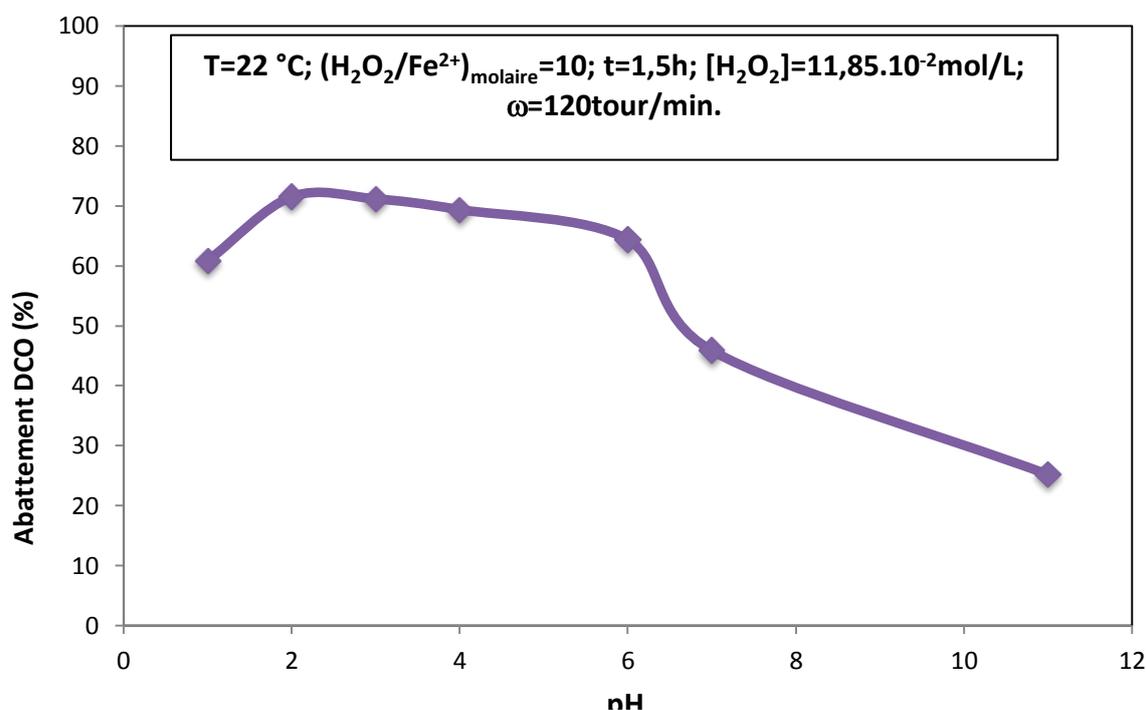


Figure 3-6: Influence du pH sur la dégradation de l'anthracène.

La figure 3-6 montre que le pourcentage d'abattement maximal est obtenu pour des pH compris entre 2 et 3. Le pH influence considérablement le taux de dégradation de l'anthracène lequel diminue avec l'augmentation du pH au-delà de 3. Cette diminution, progressive initialement, devient très prononcée dans le domaine de la neutralité et des pH basiques.

Par ailleurs, lorsque la concentration en protons est trop élevée, comme c'est le cas pour des pH compris entre 1 et 2, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction rédox (équations 47 et 48) et donc inhiber la dégradation des substrats organiques (Tang et Huang, 1996).



Il s'ensuit la réaction globale suivante (équations 49):



La réaction de Fenton en milieu homogène a généralement lieu en milieu très acide pour prévenir la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants (Kuo, 1992).

Généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de (2,5-3,5) (Kuo et Lo, 1999).

Homem et al. (2009) ont trouvé que la dégradation du Benzo(a)Pyrene ($10\mu\text{g/L}$) par procédé Fenton conventionnel avec 200mg/L de H_2O_2 dans une température de 40°C , et une teneur en fer de $5,5\text{mg/L}$, Ils trouvent que la variation de pH de 3,5 à 6 n'a pas influencé de manière significative les résultats dans la plage étudiée.

3.1.7 Influence de la température

Des expériences ont été menées à quatre températures différentes comprises entre 20 et 50°C pour étudier l'effet de la température sur la dégradation de l'anthracène pour les conditions optimales de l'oxydation Fenton déjà préétablies (concentrations initiales de peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux, de pH initial et de temps de contact).

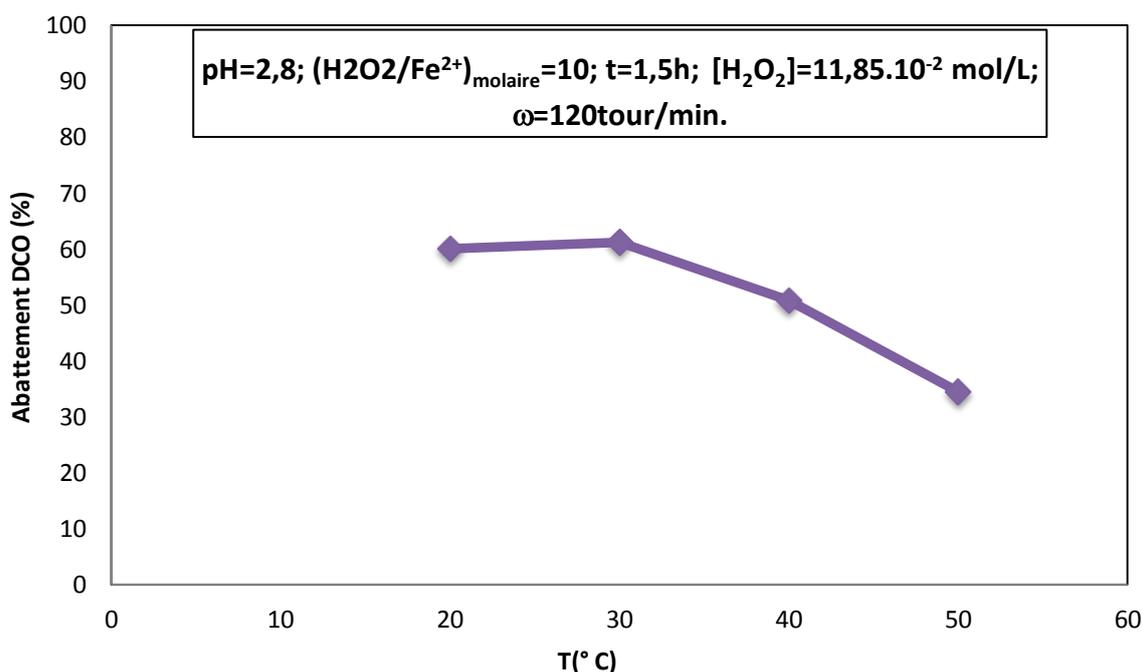


Figure 3-7: Influence de température sur la dégradation de l'anthracène.

D'après la figure (3-7), on peut constater, que le pourcentage d'abattement de la DCO est stable dans le domaine de température compris entre 20 et 30°C pour diminuer ensuite brusquement avec l'augmentation de la température de 30 à 50°C .

Les résultats obtenus indiquent que la dégradation est influencée de manière significative par l'élévation de la température au delà de 30°C. La diminution de l'efficacité de dégradation de l'anthracène à des températures supérieures à 30°C est due à la décomposition accélérée du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau (Samet et al., 2011).

Wang (2008) a signalé des résultats similaires, il a étudié la décoloration du colorant azoïque commercial qui est l'acide noire I (7.10^{-5} mol/L), par procédé Fenton conventionnel, dans un réacteur discontinu de 250ml, avec $5,4.10^{-4}$ mol/L de H_2O_2 , pH= 6,3, vitesse d'agitation de 100tour/min, et une teneur en fer de $3,4.10^{-5}$ mol/L, il a varié la température de 15,8 à 43,8°C. Il trouve que le taux de dégradation du colorant était plus faible à basse température et l'efficacité de la dégradation était plus élevée à 20 et 30°C avant 100min. Le taux de dégradation du colorant diminue lorsque la température était supérieure à 30°C.

3.1.8 Influence de l'addition multiple du peroxyde d'hydrogène

Deux essais ont été menés dans les mêmes conditions (concentrations de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux, de pH initial et de temps de contact), à la différence des concentrations initiales de peroxyde d'hydrogène introduits dans le mélange réactionnel. Pour le premier essai, la dose de peroxyde d'hydrogène est ajoutée en une fois (C_0) tandis que pour le deuxième essai, l'addition de peroxyde d'hydrogène se fait par parties en trois temps (0, 30 et 60min), la concentration initiale d'oxydant étant $C_0/3$.

Les résultats de mesures de la DCO sont rapportés sur la figure (3-8).

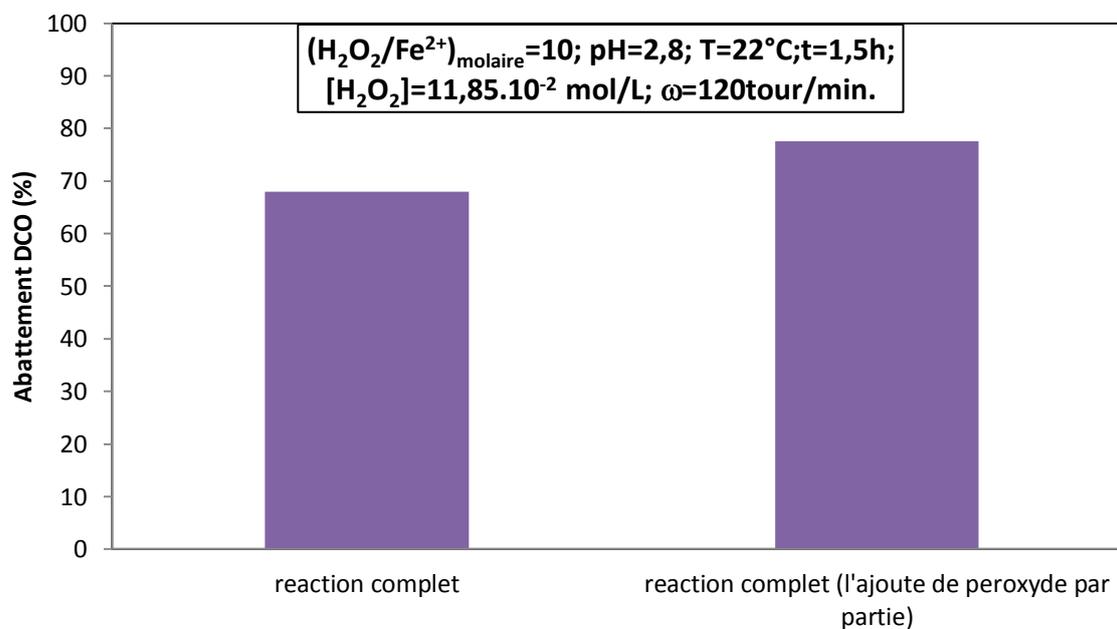


Figure 3-8: Influence de l'ajout de peroxyde d'hydrogène par parties sur la dégradation de l'anthracène.

L'introduction du H₂O₂ en trois temps comparée à celle en un temps (Fig. 3-8), améliore sensiblement l'efficacité du procédé Fenton homogène pour la dégradation de l'anthracène de 14,14%.

Dans la plupart des études, le peroxyde d'hydrogène est ajouté en une fois. Lorsque ce dernier est en excès (concentration suffisamment élevée de H₂O₂), il formera une grande quantité de radicaux hydroxyles se traduisant par une dégradation rapide des polluants organiques. Cependant, certains des radicaux hydroxyles seront consommés par le H₂O₂ en excès (équation 50), et par la réaction de terminaison entre les radicaux hydroxyles (équation 51) avec une constante cinétique relativement élevée. En outre, les ions ferreux totaux seront oxydés en quelques minutes et la régénération lente de ces ions selon l'équation (52) limitera le processus de Fenton (**Samet et al., 2011**).



C'est pourquoi, l'addition multiple ou continue de peroxyde d'hydrogène peut être utilisée pour surmonter tous ces problèmes. En effet, un état quasi-stationnaire de la concentration en radicaux HO[°] peut ainsi être maintenu tout au long de la réaction. Plusieurs auteurs ont montré que l'ajout continu de H₂O₂ dans le processus Fenton est plus efficace que l'ajout de toute la quantité de H₂O₂ au démarrage (**Samet et al., 2011**).

3.2 2- Oxydation Fenton en milieu hétérogène

Cette partie est consacrée au procédé de Fenton en milieu hétérogène afin de dégrader l'anthracène en solution à la limite maximale de solubilité. A cet effet, nous avons remplacé le sulfate de fer par le chlorure ferrique comme catalyseur.

Dans cette partie nous avons adopté la même dose de H₂O₂ optimale pour l'oxydation Fenton conventionnel, soit une concentration de 11,85.10⁻²mol/L et ainsi, simplifier la comparaison entre les procédés de Fenton en milieux homogène et hétérogène.

3.2.1 Influence du fer ferrique

Ces expériences ont été réalisées à 22°C avec $11,85 \cdot 10^{-2}$ mol/L de peroxyde d'hydrogène et un pH initial ajusté à 2,8 en variant la quantité de catalyseur. Les résultats correspondants sont présentés sur la figure (3-9).

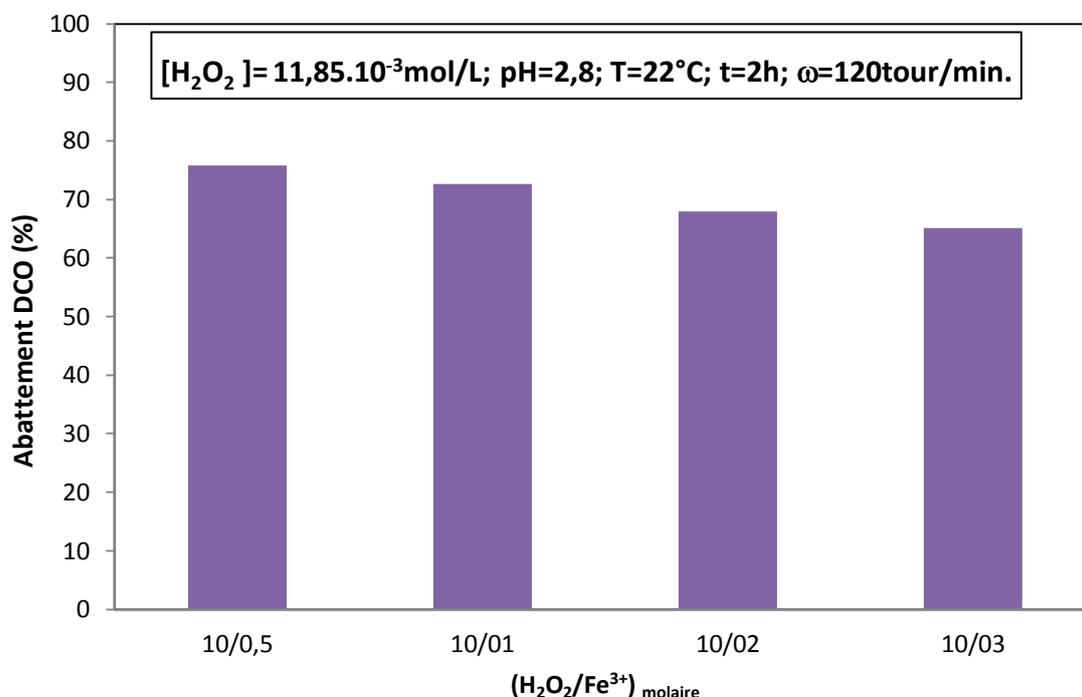


Figure 3-9: Influence de la dose de catalyseur.

Les résultats de mesure de la DCO (Fig. 3-9) montrent que l'augmentation de la concentration du catalyseur de fer ferrique inhibe l'efficacité d'élimination de l'anthracène. Le rapport molaire de H₂O₂/Fe³⁺ optimal est de 10/0,5 pour un taux de dégradation de 75,78% dans les conditions d'essais. D'autres essais devraient être réalisés pour d'autres concentrations de fer (III) inférieures à $7,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L pour déterminer la dose optimale et minimale de catalyseur à mettre en œuvre.

Dans le procédé Fenton hétérogène, la réaction entre les ions ferreux ou ferriques et le peroxyde d'hydrogène a lieu à la surface du polluant organique et dépend de sa surface spécifique comme rapporté par **Garrido et al. (2010)**

A la fin, on peut conclure que le rapport molaire H₂O₂/Fe²⁺ optimal est de 20/1 avec une concentration de peroxyde de $11,85 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

3.2.2 Influence du pH

L'effet du pH sur la dégradation de l'antracène par la réaction de Fenton en milieu hétérogène a été examiné pour différents essais en variant le pH entre 1 et 13.

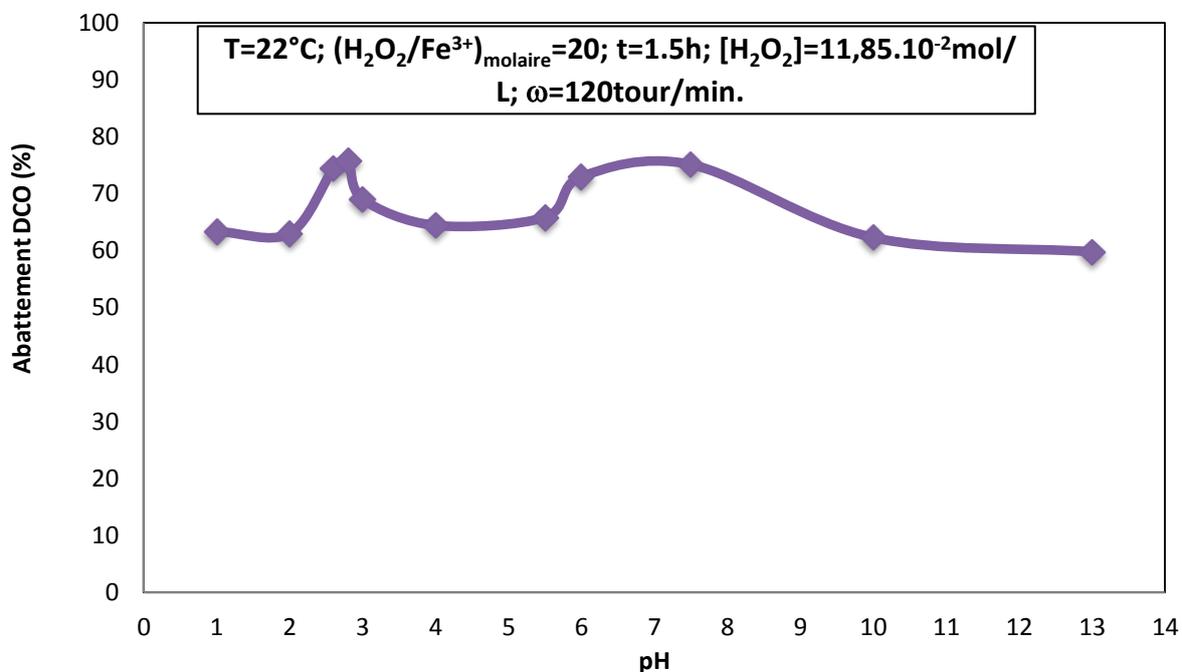


Figure 3-10: Influence du pH sur la dégradation de l'antracène.

Comme indiqué sur la figure 3-10, l'augmentation du pH initial semble peu affecter l'efficacité du procédé de Fenton en phase hétérogène pour la dégradation de l'antracène. Ces résultats corroborent ceux de **Dantas et al. (2006)** relatifs à l'influence du pH. La réaction hétérogène de Fenton est beaucoup moins sensible aux variations de pH que la réaction de Fenton homogène (**Dantas et al., 2006**).

Les taux d'abattement maximums de la DCO sont observés pour des pH acides inférieurs à 3 et des pH dans le domaine de la neutralité entre 6 et 7,5. Ils se situent entre 59,76 et 75,78%.

Pour l'intervalle de pH entre 6 et 7,5, la réaction de Fenton en milieu hétérogène peut être réalisée à un pH presque neutre car les espèces Fe(II)/Fe(III) immobilisées à la surface des polluants organiques sont capables de maintenir un système d'oxydoréduction efficace avec le H₂O₂ dans un large intervalle de pH. La valeur de pH va aussi influencer la dissolution de l'oxyde de fer, donc la contribution de l'oxydation homogène (**Velichkova, 2014**).

3.2.3 Influence du pH sur la réduction du fer

Dans cette étude, la masse initiale du fer ferrique est de 32,10mg/L (0,115g de Fe_3O_4 sur 50 ml).

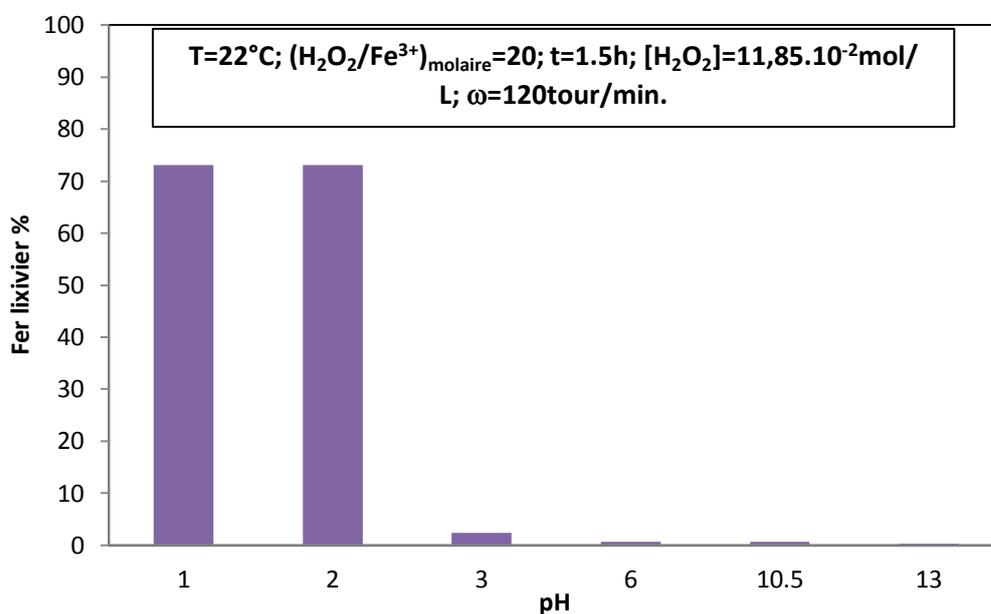


Figure 3-11: Influence du pH sur la réduction du fer en milieu hétérogène pour la dégradation de l'anthracène.

D'après les résultats de la figure (3-11), nous enregistrons que dans un milieu fortement acide la réduction de fer est élevée. Ces résultats montrent que le pH à mettre en œuvre dans le cas du Fenton hétérogène doit être supérieur à 3 pour éviter la réduction du fer.

La réduction du fer peut se produire selon deux mécanismes principaux : une dissolution due à l'action des protons à faible pH et une dissolution accélérée par les agents complexant, tels que les acides formés comme produit intermédiaire d'oxydation. Le fer dissout contribuera différemment à l'efficacité du procédé d'oxydation Fenton (Velichkova, 2014).

3.2.4 Influence de la température

De la même façon que pour le Fenton homogène, des expériences ont été menées à trois températures différentes comprises entre 20 et 50°C pour étudier leurs effets sur la dégradation de l'anthracène en milieu hétérogène.

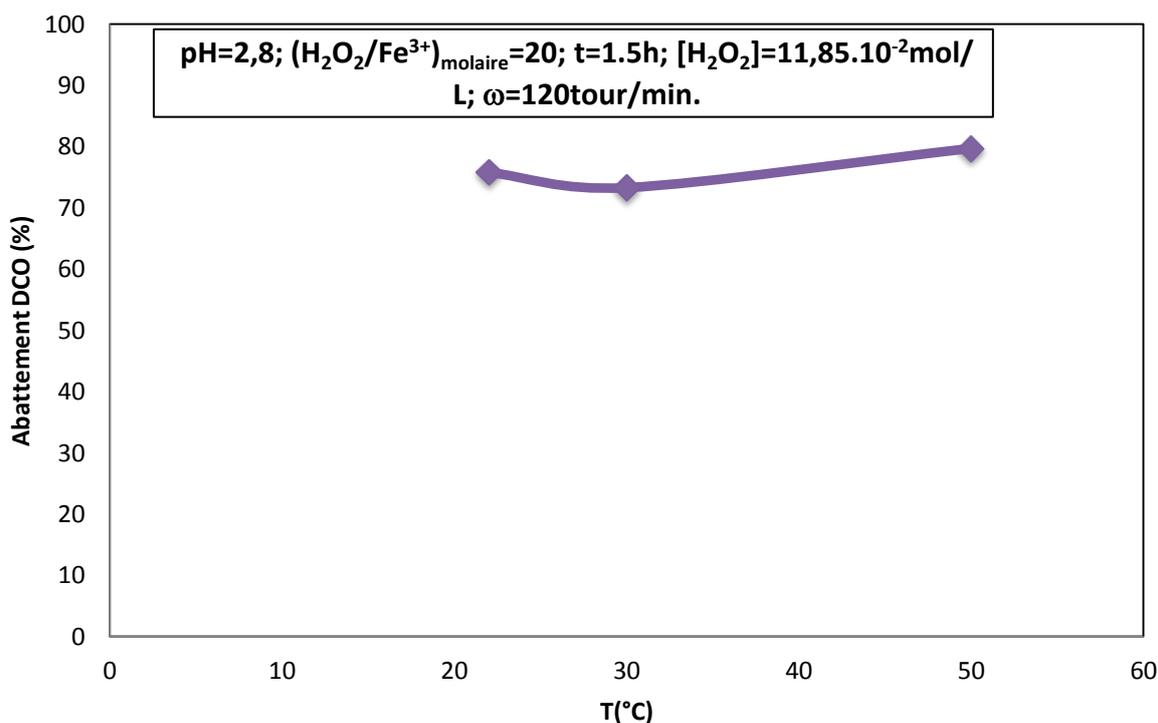


Figure 3-12: Influence de la température sur la dégradation de l'anthracène.

D'après la figure 3-12, on peut constater, que le pourcentage d'abattement de l'anthracène est pratiquement stable dans le domaine de température compris entre 20 et 30°C puis, une augmentation du pourcentage d'abattement est observée avec l'augmentation de la température jusqu'à T=50°C.

Le suivi du pourcentage d'abattement de la DCO dans le domaine de température étudié montre qu'un maximum de dégradation de l'anthracène de 79,71%, en milieu hétérogène est obtenu pour une température de 50°C.

Rappelons qu'une température plus élevée augmente la vitesse de formation des radicaux °OH selon la loi d'Arrhenius. Elle favorise également la décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau, ce qui réduit l'efficacité de son utilisation (Neamtu et al., 2004).

Araujo et al. (2006) ont étudié la dégradation Fenton hétérogène utilisant l'hématite minérale (Fe₂O₃) comme catalyseur, pour la décoloration d'un colorant réactif qui est rouge X-6BN (100mg/L), avec des teneurs de peroxyde d'hydrogène et d'hématite respectives de 200mg/L

et 10g/L, pH=2,5 en variant la température de 25 à 55°C. Les résultats indiquent que l'augmentation de la température de 25 à 55°C engendre une réduction significative de la l'absorbance de la solution dans la première heure de réaction.

3.2.5 Influence de l'agitation

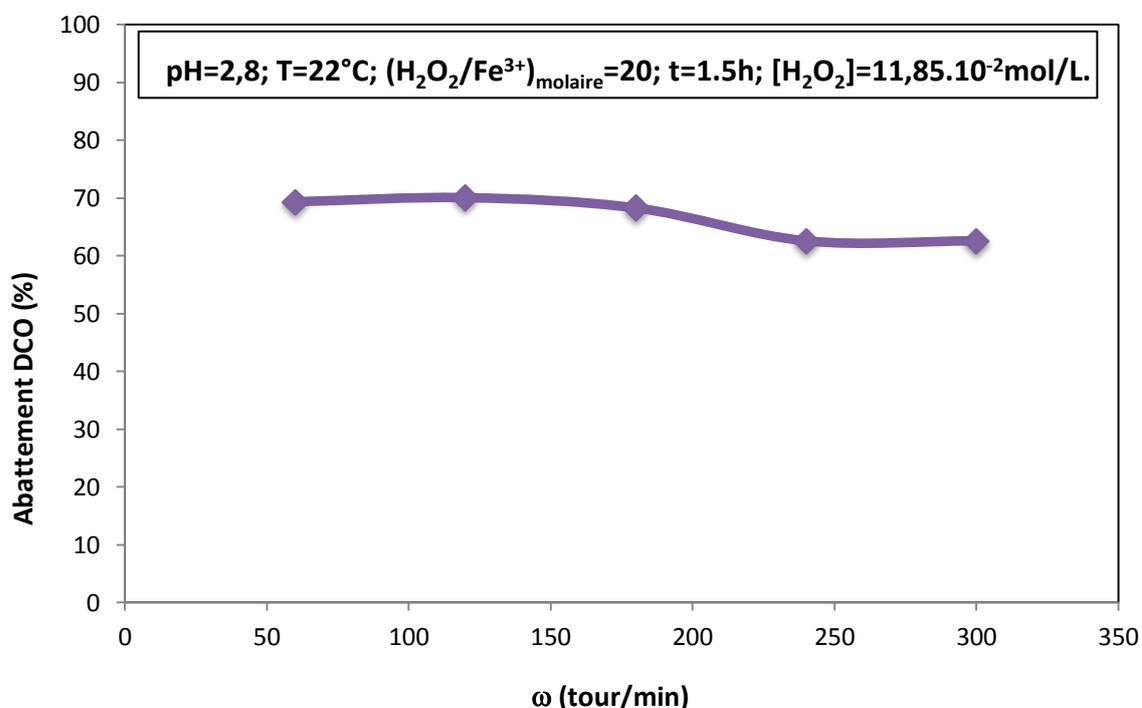


Figure 3-13: Influence de l'agitation sur la dégradation de l'antracène.

D'après la figure 3-13, nous pouvons remarquer que les pourcentages d'abattement de la DCO sont variés entre 62 et 70% dans le domaine de la vitesse d'agitation compris entre 60 et 300tour/min. L'augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de 180tour/min s'accompagne d'une diminution du rendement d'abattement de la DCO de l'ordre de 11% pour se stabiliser à 62% pour des vitesses d'agitation supérieures à 250tour/min.

Nous pouvons conclure que l'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement de dégradation de l'antracène par Fenton en milieu hétérogène n'est pas négligeable, et la valeur optimale de la vitesse d'agitation est comprise entre 60 et 180tour/min.

3.2.6 Influence de l'addition multiple du peroxyde d'hydrogène

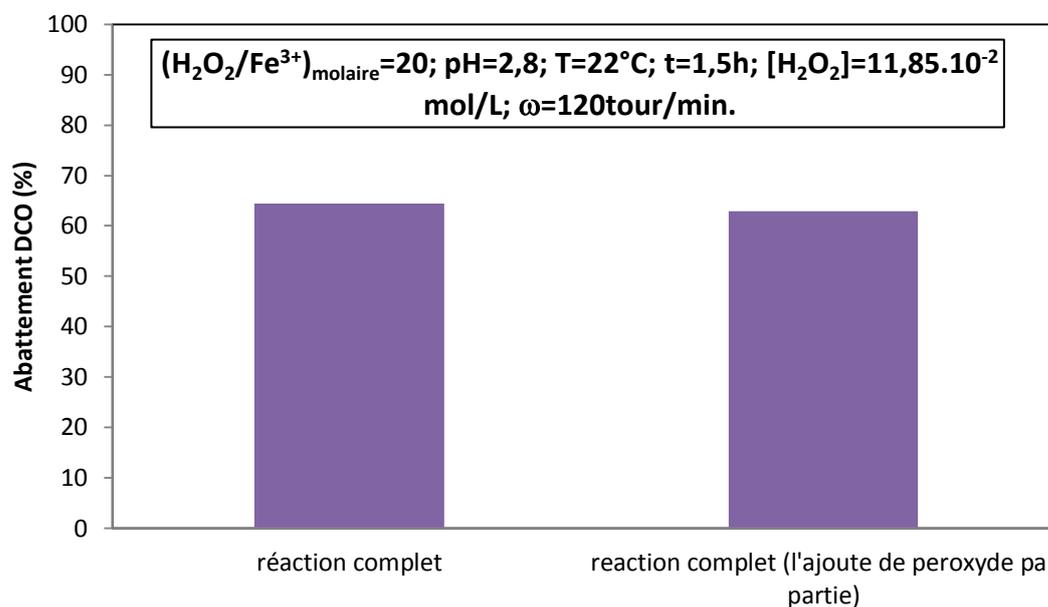


Figure 3-14: Influence de l'ajout de peroxyde par parties sur la dégradation de l'anthracène.

D'après la figure (3-14), il semblerait que l'influence de l'ajout de peroxyde par parties affecte légèrement l'efficacité de la réaction Fenton en milieu hétérogène comparée à celle en milieu homogène.

Silva et al. (2006) ont trouvé des résultats similaires lors de la dégradation par procédé Fenton hétérogène utilisant le TiO_2 (0,75g/L) comme catalyseur d'un mélange synthétique de 13 polluants (50mg/L pour chaque polluant) dans un milieu acide avec une teneur en peroxyde d'hydrogène de 0,118mol/L. Le taux de dégradation était de 92% au bout de 90minutes de réaction par addition en un seul coup. Tandis que la dégradation était de l'ordre de 98% par la méthode de l'ajout de peroxyde d'hydrogène par partie (4mL de H_2O_2 additionné 3 fois à 0, 60 et 120minutes donnant une teneur de 0,118mol/L dans la solution).

Conclusion générale

4 Conclusion générale:

L'objectif de ce travail est le traitement de l'eau contaminée par des polluants organiques persistants notamment l'anthracène par le procédé Fenton en milieux homogène et hétérogène. Ces techniques sont basées sur la génération in situ des radicaux hydroxyles et représentent des alternatives très prometteuses.

Nous avons effectué une étude expérimentale comportant une optimisation des conditions opératoires pour les deux techniques portant sur l'influence des concentrations initiales d'oxydant de catalyseur, du pH initial, de la température, de la vitesse d'agitation sur l'efficacité du traitement à partir du suivi de la DCO.

Après optimisation des différents paramètres précités, nous avons atteint des taux d'élimination élevés à savoir, plus de 76,5% dans le cas de procédé Fenton en milieu homogène et 79,7% dans le cas de procédé Fenton en milieu hétérogène, pour un temps réactionnel de 1,5h, et une concentration initiale d'anthracène de 30mg/L.

Dans le cas du procédé Fenton homogène, les conditions optimales ont été réalisées pour une teneur en fer (FeSO_4) de 11,85mmol/L, un pH de la solution de 2,8, une température de la solution de 30°C, une quantité de peroxyde d'hydrogène de 0,1185mole/L, et une vitesse d'agitation de 180tour/min. De la même façon, pour le procédé Fenton hétérogène, nous avons réalisé l'efficacité maximale de dégradation de l'anthracène pour une teneur en fer de $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} = 5,92\text{mmol/L}$, des pH de la solution de 2,8 et dans le domaine de la neutralité entre 6 et 7,5, une température de la solution 50°C, une vitesse d'agitation de 120tour/min et une quantité de peroxyde d'hydrogène de 0,1185 mmole/L, que nous n'avons pas optimisée.

En comparant les résultats des deux procédés, nous trouvons que :

- La dégradation de l'anthracène par voie hétérogène utilise la moitié de la quantité de catalyseur qui est le fer par rapport à la voie homogène pour obtenir des rendements d'élimination 76,5% et 79,7% respectivement pour la même quantité d'oxydant, le peroxyde d'hydrogène.
- La réaction hétérogène de Fenton est beaucoup moins sensible aux variations de pH que la réaction de Fenton homogène.
- L'influence de l'addition multiple de peroxyde d'hydrogène sur la réaction de Fenton en milieu hétérogène n'est pas significative comparé au milieu homogène où est observée une amélioration de l'efficacité du procédé de 14%.
- La température optimale requise en milieu hétérogène est plus élevée par rapport au milieu homogène.

Enfin, le procédé Fenton, d'un point de vue écologique et économique, présente un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement des eaux.

Comme perspective, il serait intéressant de coupler le procédé Fenton aux irradiations UV ou de considérer l'ajout d'un agent réducteur tel l'acide ascorbique ou l'hydroxylamine à des faibles concentrations pour aboutir à des taux de dégradation plus élevés de l'antracène et améliorer les performances du procédé.

Références bibliographiques

5 Références bibliographiques

Amat A., Arques A., Miranda R., Vincente S., (2007). “Degradation of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation”; *Environmental Engineering Science* 24(6): 790-794.

Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Radovnikovic A., (2003). “Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibrac acid in water: a kinetic investigation.”; *Journal of Hazardous Materials* 103(3): 233-246.

Andreozzi, R., Caprio V., Marotta R., Vogna D., (2003). “Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system”; *Water Research* 37(5): 993-1004.

Araujo F.V.F., Yokoyama L., Teixeira L.A.C., Campos J.C., (2011). "Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution."; *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28(4): 605-616.

Arslan-Alaton I., Dogruel S., (2004). “Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes.”; *Journal of Hazardous Materials* 112(1-2): 105-113.

Barbeni M., Minero C., Pelizzetti E., Borgarello E., Serpone N., (1987). “Chemical degradation of chlorophenols with Fenton reagent (Fe²⁺ H₂O₂).”; *Chemosphere* 16(10-12): 2225-2237.

Beltran F.J., Gonzalez M., Ribas F.J., Alvarez P., (1997) “ Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water” Department of Chemical and Energetic Engineering, University of Extremadura, 06071 Badajoz Spain

Beltran F., González M., Ribas F., Alvarez P., (1998). “Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water”; *Water, Air, and Soil Pollution* 105(3-4): 685-700.

Beltran F, Ovejero G., Garcia J., (1995). “Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation”; *Industrial; Engineering Chemistry Research* 34(5): 1607-1615.

Beltran, F, Ovejero G., Rivas J., (1996). “Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide”; *Industrial; Engineering Chemistry Research* 35(3): 883-890.

Benincá, C., Charao Boni E., Goncalves F., Primel E., Freire F., Zanoelo E., (2019). “Photo-fenton and UV photo degradation of naphthalene with zero-and two-valent iron in the presence of persulfate”; *Chemical Engineering Communications* 206(1): 1-11.

Bielski B.H., Cabelli D.E., Arudi L., (1985). “Reactivity of HO₂/O⁻ 2 radicals in aqueous solution”; Journal of Physical and Chemical Reference Data 14(4): 1041-1100.

Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W., (1988). “Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\cdot OH/ \cdot O⁻ in aqueous solution”; Journal of Physical and Chemical Reference Data 17(2): 513-886.

Canonica, S., Meunier L., Gunten V., (2008). “Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water”; Water Research 42(1-2): 121-128.

Chen D., Ray A.K., (2001). “Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis”; Chemical Engineering Science 56(4): 1561-1570.

Chromostat, N., De Laat J., Doré M., Suty H., Pouillot M., (1993). « Étude de la dégradation de triazine par O₃/H₂O₂ et O₃. Cinétique et sous-produits de dégradation »; Water Supply 11: 149-157.

Collins P.F., Diehl H., Smith G., (1959). “2, 4, 6-Tripyridyl-s-triazine as reagent for iron. Determination of iron in limestone, silicates, and refractories.”; Analytical Chemistry 31(11): 1862-1867.

Corless C.E., Reynolds G.L., Graham N., Perry R., (1990). “Ozonation of pyrene in aqueous solution”; Water Research 24(9): 1119-1123.

Crissot F., (1996). « Oxydation catalytique de composés organiques en milieu aqueux par le peroxyde hydrogène en phase hétérogène », Poitiers.

Dantas, T., Mendonca V., Jose H., Rodrigues A., Moreira R., (2006). “Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon”; Chemical Engineering Journal 118(1-2): 77-82.

Deng, Y. et Englehardt J. D., (2006). “Treatment of landfill leachate by the Fenton process”; Water Research 40(20): 3683-3694.

Doré M., (1989). « Chimie des oxydants et traitement des eaux », Lavoisier. Paris.

Eckenfelder W.W., Bowers A., Roth J., (1992). “Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties”, vol. 3, Technomic Publishing, Lancaster and Basel, USA.

El-Morsi, T.M., Budakowski W.R., Friesen K., (2000). “Photocatalytic degradation of 1, 10- dichlorodecane in aqueous suspensions of TiO₂: a reaction of adsorbed chlorinated alkane with surface hydroxyl radicals”; Environmental Science; Technology 34(6): 1018-1022.

Garrido-Ramírez E.G., Theng B., Mora M., (2010). “Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions”; Applied Clay Science 47(3-4): 182-192, Chile.

Gebhardt W., Schröder H.F., (2007). “Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment

applying biological wastewater treatment and advanced oxidation”; *Journal of Chromatography A* 1160(1-2): 34-43.

Gérin M., Gosselin P., Cordier S., Viau C., Quénel P., (2003). « Environnement et santé publique-Fondements et pratiques », livre ; Editions Tec/Doc, Acton Vale, Paris.

Gogate P.R., Pandit A.B., (2004). “A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions”; *Advances in Environmental Research* 8(3-4): 501-551.

Guergazi S., Achour S., (2005). « Action oxydative du permanganate de potassium sur la matière organique des eaux naturelles »; *Courrier du Savoir* 6: 53-59.

Gumuchian D., (2014). « Développement et étude d’un procédé d’oxydation avancée de traitement de l’eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse », Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Haag W.R., Yao C.D., (1992). “Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants”; *Environmental Science; Technology* 26(5): 1005-1013.

Haber F., Weiss J., (1934). “The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts”; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 147(861): 332-351.

Haddou M., (2010). « Dégradation de dérivés de l’acide benzoïque par les procédés d’oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Harrad S., (2001). “The environmental behaviour of persistent organic pollutants. Pollution”; *Causes, Effects and Control*, Royal Society of Chemistry Cambridge, UK.

Homem V., Dias Z. Alves A., Dias Z., (2009). “Preliminary feasibility study of benzo (a) pyrene oxidative degradation by Fenton treatment”; *Journal of Environmental and Public Health* 2009. DOI: 10.1155/2009/149034

Hsing H., Chiang P., Chang E., Chen M., (2007). “The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study”; *Journal of Hazardous Materials* 141(1): 8-16.

Ikehata K., El-Din M.G., (2006). “Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review”; *Journal of Environmental Engineering and Science* 5(2): 81-135.

Ineris-Doc, (2005). « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques » ; version N°2, Documentation C. Gillet.

Ireland J.C., Davila B., Moreno H., Finik S., Tassos S., (1995). “Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide”; *Chemosphere* 30(5): 965-984.

Irmak S., Erbatur O., Akgerman A., (2005). “Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques”; *Journal of Hazardous Materials* 126(1-3): 54-62.

Kang, S. F., Liao C. H., Hung H., (1999). “Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions”; *Journal of Hazardous Materials* 65(3): 317-333.

Karam F.F., Hussein F.H., Alkaim A., Baqir S., (2016). “Optimal conditions for treatment of contaminated waters with anthracene by Fenton processes in close system reactor”; *Journal of Chemical and Pharmaceutical Science* 9(3): 1111-1115.

Karam L.R., Bergtold D.S., Simic M., (1991). “Biomarkers of OH radical damage in vivo”; *Free radical research communications* 12(1): 11-16.

Kenfack S., Sarria V., Wéthé J., Cissé G., Maiga A., Klutse A., Pulgarin C., (2009). “From laboratory studies to the field applications of advanced oxidation processes: a case study of technology transfer from Switzerland to Burkina Faso on the field of photochemical detoxification of biorecalcitrant chemical pollutants in water”; *International Journal of Photoenergy* 2009, article ID 104281, 8p.

Kötz, R., Stucki S., Carcer B., (1991). “Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes”; *Journal of Applied Electrochemistry* 21(1): 14-20.

Kuo C.Y., Lo S.L., (1999). “Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process”; *Chemosphere* 38(9): 2041-2051.

Kuo W., (1992). “Decolorizing dye wastewater with Fenton reagent”; *Water Research* 26(7): 881-886.

Li Z., Shea J., Comfort S., (1997). “Fenton oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries”; *Environmental engineering science* 14(1): 55-66.

Lin S.H., Lo C.C., (1997). “Fenton process for treatment of desizing wastewater”; *Water Research* 31(8): 2050-2056.

Loaiza-Ambuludi S., Panizza M., Oturan N., Ozcan A., (2013). “Electro-Fenton degradation of anti-inflammatory drug ibuprofen in hydroorganic medium”; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 702: 31-36.

Low G.K.C., Batley G.E., Brockbank C., (1987). “Solvent-induced photodegradation as a source or error in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons”; *Journal of Chromatography A* 392: 199-210.

Lu M.C., Chen J.N., Huang H., (2002). “Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide”; *Chemosphere* 46(1): 131-136.

Maestre P., (1991). « Métaux redox (cuivre, fer) et production de radicaux hydroxyles. Application à la cytotoxicité des quinones », Thèse doctorat en Biochimie, Toulouse 3.

Mallakin, A., Conkey B. J. Miao G., Mckibben B., Snieckus V., Greenberg B., (1999). “Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: anthracene photooxidation products”; *Ecotoxicology and Environmental Safety* 43(2): 204-212.

Mansour D., (2015). « Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné électro-Fenton: traitement biologique: application à la dépollution des effluents industriels », thèse de doctorat en chimie, université de Rennes 1.

Mason, T., Lorimer J., (1987). “Sonochemistry. Part 1. The physical aspects”; *Chemical Society Reviews*, 16: 239-274.

Meyer, R., Denier C., Biasini G., (1996). « Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l’ultraviolet »; *Bull. Un. Phys.*

Miller J.S., Olejnik D., (2001). “Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water”; *Water Research* 35(1): 233-243.

Millet M., (1992). « L’oxygène et les radicaux libres »; *Bios* 23(1-2): 67-70.

Naffrechoux E., Combet E., Fanget B., Petrier C., (2003). “Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation”; *Water Research*, 37(8): 1948-1952.

Neamtu M., Catrinescu C. Kettrup A., (2004). “Effect of dealumination of iron (III) exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide”; *Applied Catalysis B: Environmental* 51(3): 149-157.

Nguyen V.N.H., Amal R. Beydoun D., (2003). “Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO₂ semiconductor as photocatalyst”; *Chemical Engineering Science* 58(19): 4429-4439.

Oturan M.A., Oturan N., Edelahi M., Kacemi K., (2011). “Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton reaction based advanced oxidation processes”; *Chemical Engineering Journal* 171(1): 127-135.

Paillard H., Brunet R., Dore M., (1988). « Conditions optimales d’application du système oxydant ozone-peroxyde d’hydrogène »; *Water Research Elsevier* 22(1): 91-103.

Parsons S., (2004). “Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment”, IWA edition, London.

Pignatello J., (1992). “Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide”; *Environmental Science & Technology* 26(5): 944-951.

Porta M., Zumeta E., (2002). “Implementing the Stockholm treaty on persistent organic pollutants”; *Occupational & Environmental Medicine*, Volume 59(10): 651-652.

Riesz P., Berdahl D., Christman C., (1985). “Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions”; *Environmental Health Perspectives* 64: 233-252.

Roewer G., Kempe G., (1981). “Photolyse von ternären Fe (III)-Komplexen mit Oxalat-und Phenolat-Liganden”; *Journal Für Praktische Chemie* 323(6): 864-868.

Samet Y., Wali I., (2011). “Kinetic degradation of the pollutant guaiacol by dark Fenton and solar photo-Fenton processes”; *Environmental Science and Pollution Research* 18(9): 1497.

Sanders G., Jones C., Hamilton J., (1993). “A simple method to assess the susceptibility of polynuclear aromatic hydrocarbons to photolytic decomposition”; *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27(2): 139-144.

Sedlak D.L., Andren A.W., (1991). “Oxidation of chlorobenzene with Fenton reagent”; *Environmental Science; Technology* 25(4): 777-782.

Silva M., Nouli E., (2007). "Effect of key operating parameters on phenols degradation during H₂O₂-assisted TiO₂ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters."; *Applied Catalysis B: Environmental* 73(1-2): 11-22.

Striebig B., Schneider J., (1996). Analysis of advanced oxidation process in a hybrid air pollution control system. Chemical oxidation: Technology for the nineties, Proceedings of the international chemical oxidation association symposium.

Sun H.W., Yan Q.S., (2008). “Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation”; *Journal of environmental management* 88(3): 556- 563.

Tang, W., Huang C., (1996). “2, 4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton reagent”; *Environmental Technology* 17(12): 1371-1378.

Tang, W.Z., Tassos S., (1997). “Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton reagent”; *Water Research* 31(5): 1117-1125.

Tong S., (2005). “The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by O₃/UV”; *china environmental science-chinese edition*: 25(3): 366.

Trifi B., (2012). « Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc) », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie- Paris VI.

Tronczynski J., Munschy C. karine Moisin., (1999). « Les contaminants organiques qui laissent des traces ». Sources, Transport et Devenir, Editions Quae. Plouzané, France.

Van Craeynest K., Van Langenhove H., Stuetz R., (2004). « AOPs for VOCs and odour treatment. Advanced Oxidation Processes », IWA Publishing: 275-301. London.

Velichkova F.A., (2014). « Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques », École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (Toulouse)

Wang S., (2008). “A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater”; *Dyes and Pigments* 76(3): 714-720.

Waterston K., Wang J., Bejan D., Bunce N., (2006). “Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen”; *Journal of Applied Electrochemistry* 36(2): 227-232.

Xiong F., (1990). « Contribution à l'étude de l'ozonation des acides fulviques aquatiques », Thèse de doctorat en Chimie, Université de Poitiers. France.

Xue X., Hanna K., Deng N., (2009). “Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide”; *Journal of Hazardous Materials* 166(1): 407-414.

Yap L., Gan S., Ng H., (2011). “Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils”; *Chemosphere* 83(11): 1414-1430.

Youcef N., Shaban S., Ibrahim F., Mahmoud A., (2015). “Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction”; *Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Faculty of Women, Article volume 25, Issue 3, pages 317-321, Ain Shams University, Egypt.*

Zahra F., (2012). « Traitement de polluants organiques persistants (POP) par des procédés couplés avec le Glidarc », Mémoire, Université abdelhamid ibn badis de mostaganem.

Zaviska F., (2011). « Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique, Université du Québec », Institut national de la recherche scientifique, Thèse de Doctorat en sciences de l'eau, 385p. Université du Québec. Canada.

Zaviska, F., Drogui P., Mercier G., Blais J., (2009). « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires »; *journal Revue des Sciences de l'Eau, Volume 22, Issue 4, P535-564* institut national de la recherche scientifique, Université du Québec. Canada.

Annexes

6 Annexes

Annexe 1 :

Courbes d'étalonnage :

DCO :

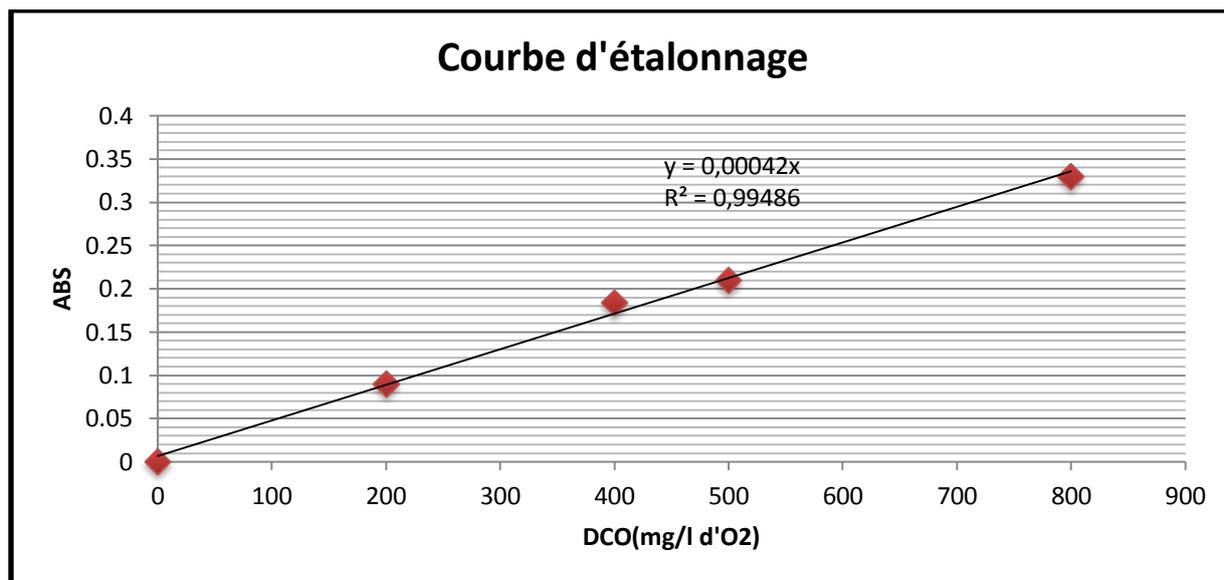


Figure 6-1: Courbe d'étalonnage de la demande chimique en oxygène (DCO).