

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département: Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

Thème

Les polluants émergents : les techniques nouvelles de dépollution

Kamel REBAI

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI Pr (ENP)

Mme Fairouz KIES MCB (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2016).

Composition du jury :

Mr E.H .BENYOUSSEF	Pr (ENP)	Président
Mme F. MOHELLEBI	Pr (ENP)	Promotrice
Melle F. KIES	MCB (ENP)	Promotrice
Mr R.BOUARAB	Pr (ENP)	Examinateur
Mme S. HADDOUM	MAA (ENP)	Examinatrice

ENP (2016)

ملخص. الملوثات الناشئة : التقنيات الجديدة لمعالجة المياه

التلوث البيئي من جراء الملوثات الناشئة من أصل حضري أو صناعي (مخلفات الادوية والمبيدات الحشرية وغيرها) يمثل تحديا كبيرا للعلماء ومسؤولي البيئة والتنمية المستدامة. عموما لا يتم القضاء على هذه المركبات في القنوات العادية لمعالجة مياه الصرف الصحي وتتراكم في البيئة المستقبلية مما تسبب تغييرات كبيرة على الحياة البرية والمائية وبالتالي، يحتمل أن تكون ضارة للإنسان. يتم حاليا توجيه البحوث نحو تقنيات أكثر فعالية لعلاج هذه الملوثات الجديدة كعمليات الأكسدة المتقدمة التي هي واعدة بشكل خاص، لا سيما بسبب كفاءتها، ولكن لديها كذلك عيوب تتعلق أساسا بتكلفتها العالية. تقنية الامتزاز، على مواد مبتكرة وطبيعية، تمثل تقنية بديلة.

كلمات مفتاحية: الملوثات الناشئة، معالجة المياه، الأكسدة المتقدمة، الامتزاز

Abstract. Emerging pollutants: new depollution techniques

The environmental pollution by emerging pollutants of urban or industrial origin (drug residues, pesticides, etc.) is a major challenge for scientists and officials of Ecology and Sustainable Development. These compounds are generally not eliminated in the normal channels of waste water treatment and accumulate in the receiving environment causing, because of their persistence and toxicity, significant changes on aquatic wildlife and, therefore, prove potentially harmful to humans. Current research is directed towards more effective techniques for treating these new pollutants thereby appeal to advanced oxidation processes that are particularly promising, especially because of their efficiency, but as well have disadvantages mainly related to their high cost. The adsorption technique on innovative and natural materials could be another alternative.

Keywords: Emerging pollutants, water treatment, advanced oxidation, adsorption.

Résumé. Les polluants émergents : les techniques nouvelles de dépollution

La pollution de l'environnement par des polluants émergents d'origine urbaine ou industrielle (résidus médicamenteux, pesticides, etc.) est un défi majeur que doivent relever les scientifiques et les responsables de l'écologie et du développement durable. Ces composés ne sont généralement pas éliminés dans les filières habituelles de traitement des eaux usées et s'accumulent dans le milieu récepteur provoquant, en raison de leur persistance et de leur toxicité, des bouleversements significatifs sur la faune aquatique et, par conséquent, se révèlent potentiellement préjudiciables aux êtres humains. Les recherches actuelles s'orientent vers des techniques plus efficaces pour le traitement de ces nouveaux polluants faisant ainsi appel aux procédés d'oxydation avancée qui se révèlent particulièrement prometteurs, surtout en raison de leur efficacité, mais présentent ainsi des inconvénients liées principalement à leurs coût élevé. La technique d'adsorption sur des supports innovants et naturels s'avère une autre technique alternative.

Mots clés : polluants émergents, traitement des eaux, oxydation avancée, adsorption.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mes frères: Mohamed, Khaled, Youcef et Houari

Ma sœur Fatima

Mon neveu Zakaria

Toute ma famille

Celle qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance, Abir.

Mes professeurs de l'ENP et à ceux de la famille du Génie Chimique qui j'espère pourront ressentir, à travers ce modeste travail la fierté d'un savoir bien acquis.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Dieu tout puissant pour m'avoir donné, l'esprit et les moyens d'arriver à ce stade de connaissance.

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce Master ont été réalisés au laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction du Professeur El-Hadi Benyoussef.

Je tiens à remercier mes promotrices, Mesdames F. Kies et F. Mohellebi, qui m'ont accompagné tout le long de cette recherche avec beaucoup de patience et de pédagogie. Qu'elles trouvent ici, l'expression de ma respectueuse considération et de ma profonde admiration pour leurs qualités scientifiques et humaines, pour leur disponibilité et leurs conseils avisés. C'est à la fois un privilège et une expérience exceptionnelle d'avoir bénéficié de leurs conseils.

Je remercie vivement Monsieur E.H. Benyoussef, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Mme S. Haddoum et Mr R. Bouarab pour le temps qu'ils ont accordé pour examiner ce travail.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenu et ont contribué à la concrétisation de ce travail.

Table des matières

Liste des tableaux	7
Listes des figures	7
Introduction générale.....	8
Chapitre 1: Généralités sur les polluants émergents	11
1.1. Concept de polluant émergent	12
1.2. Classes de polluants émergents	13
1.2.1. Généralités sur les molécules pharmaceutiques	13
a. Définition	13
b. Historique	13
c. Classification des médicaments	14
d. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement	15
e. Origine de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.....	16
1.2.2. Généralités sur les pesticides.....	16
a. Définition	16
b. Historique des pesticides	17
c. Classification des Pesticides.....	17
c.1. Les herbicides	17
c.2. Les fongicides.....	18
c.3. Les insecticides.....	18
1.3. Devenir des polluants émergents dans l'environnement.....	18
1.3.1. Dégradation	19
1.3.2. Adsorption par les plantes	19
1.3.3. Drainage en profondeur ou sur la surface du sol.....	19
1.4. Toxicité et impact environnemental des polluants émergents	20
Chapitre 2: Procédés classiques de traitement des eaux	23
2.1. Les différents procédés classiques de dépollution	24
2.1.1. Les procédés physiques	24
2.1.2. Les procédés biologiques	25
2.1.3. Les procédés chimiques	25
A. Les méthodes de récupération	25

B. Les méthodes d'oxydation classiques	26
B.1. La chloration	26
B.2. L'ozonation	27
B.3. Développement d'autres procédés d'oxydation.....	27
2.1.4. L'adsorption	28
Chapitre 3: Procédés d'oxydation avancée (POA).....	30
3.1. Procédés d'oxydation avancée (POA).....	31
3.2. Les radicaux hydroxyles.....	31
3.3. Procédés d'oxydation en phase homogène.....	32
3.3.1. Procédé Fenton (couplage H_2O_2/Fe^{2+})	33
3.3.2. Procédé de peroxydation H_2O_2/O_3	35
3.4. Procédés d'oxydations photocatalytiques en phases homogène	36
3.4.1. Couplage H_2O_2/UV	36
3.4.2. Couplage ozone/ultraviolet (O_3/UV).....	37
3.4.3. Couplage réactif de Fenton/ultraviolet ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) - Procédé photoFenton.....	37
3.5. Procédés photocatalytiques en phases hétérogène	39
3.6. Procédés d'oxydation sonochimique.....	41
3.6.1. Sonochimie des milieux aqueux et zones de réaction	42
3.6.2. Application des ultrasons au traitement d'effluents	43
3.7. Développements actuels et futurs des POA	44
Conclusion générale	46
Références bibliographiques	48

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Classes de polluants émergents (Barcelo, 2003)	12
Tableau 1.2: Classification des pesticides en fonction de leur emploi.....	15
Tableau 1.3: Toxicité avérée des polluants émergents	17
Tableau 3.1: Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine de traitement des eaux	32
Tableau 3.2 : Comparaison des différents POA (Zaviska .F, 2012).....	45

Listes des figures

Figure 1.1: Processus montrant le devenir des polluants de type pesticides dans l'environnement (Zazou .H, 2015).	19
Figure 3.1 : Traitement des eaux par le procédé Fenton (Gogate et Padit, 2004)	34
Figure 3.2 : Réactions de péroxonation (Dalhatou, 2014).....	35
Figure 3.3: Réactions de photofenton (Dalhatou, 2014)	38
Figure 3.4: Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur TiO ₂ en présence d'un polluant aqueux.....	39
Figure 3.5: Classification et utilisations des ultrasons (Pétrier et al, 2008)	41
Figure 3.6: Bulle de cavitation : zones réactionnelles et réactions de dégradation des polluants.	42

Introduction générale

Introduction générale

Les eaux usées urbaines sont des eaux altérées principalement par l'activité humaine (domestique et commerciale) et par le ruissellement des eaux pluviales. Ces eaux dites polluées contiennent de nombreuses substances organiques et inorganiques susceptibles de nuire gravement à l'environnement. Le rejet des eaux usées urbaines dans le milieu récepteur est ainsi à l'origine de multiples problèmes environnementaux, tels que l'eutrophisation et la sous oxygénation des lacs et des rivières; leur toxicité potentielle ayant souvent un impact direct sur la population aquatique. De plus, en raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers, la composition des effluents traités dans les stations d'épuration des eaux usées a évolué de manière significative surtout depuis ces dernières décennies. Cela résulte de l'apparition de produits nouveaux et des nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques (plus de 1000 nouveaux composés chimiques sont commercialisés chaque année).

Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour leurs effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants.

La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation majeure de ces dernières années en raison des perturbations importantes constatées sur la faune aquatique. L'apparition anarchique de ces composés émergents et persistants, en dépit d'une réglementation de plus en plus contraignante, rendent nécessaire le développement de nouveaux procédés de traitement dédiés plus particulièrement à ces effluents réfractaires tout en restant financièrement acceptables.

Parmi ces stratégies, se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en trois catégories :

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$),
- Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV),
- Procédés d'oxydation sonochimique,

Introduction générale

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH[•]) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (Suty et al., 2003).

Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (109 fois plus élevée) (Parsons, 2004). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons -C=C- et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires (Gogate et Pandit, 2004).

Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines (Parsons, 2004), pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles (Bhowmick et Semmens, 1994), pour la décoloration des eaux (Hsing et al., 2007; Wu et Chang, 2006), pour la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques (Ikehata et El-din, 2006), pour le traitement des eaux de piscine (Parsons, 2004), pour la désinfection des eaux (Goncharuk et al., 2003), pour la production d'eau ultra pure (Parsons, 2004), pour le traitement des eaux usées industrielles (Martinez-Huitle et Ferro, 2006), pour le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales (Flotron et al., 2003), etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels (Drogui et al., 2007; Panniza et al., 2006; Szpyrkowicz et al., 2005). La plupart de ces technologies n'ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres, par contre, comme le couplage O₃/H₂O₂ ont fait leur preuve à l'échelle industrielle (Galey et Palawski, 1993).

L'objectif de ce travail est de faire une synthèse sur les différentes techniques de dépollution appliquées aux eaux et effluents chargées en polluants émergents dans un contexte où les normes environnementales deviennent de plus en plus sévères.

Chapitre 1 :

Généralités sur les polluants émergents

1.1. Concept de polluant émergent

Les composés dits « polluants émergents » ne sont pas pour la plupart d'utilisation récente. Ce sont très souvent des composés retrouvés dans l'environnement du fait de l'amélioration de la surveillance et du développement des techniques analytiques. En effet, grâce aux avancées technologiques et au progrès des méthodes d'analyse, de nombreux composés sont détectés dans les différentes matrices environnementales. Pour un grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir et à leur comportement dans l'environnement. En outre, les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis.

Le terme « polluants émergents » regroupe des composés de nature chimique ou biologique qui peuvent être d'origines industrielle, agricole, domestique ou naturelle. Peuvent être classés comme polluants émergents, les stéroïdes, les médicaments à usage humain ou vétérinaire, les produits de dégradation de détergents non ioniques, les désinfectants, les phtalates, ...etc., (tableau I.1). La liste de polluants qualifiés d'émergents ne cesse d'évoluer. Une liste non exhaustive est également fournie sur le site du Norman Network (Norman, 2011).

Tableau 1. 1: Polluants émergents issus des produits pharmaceutiques, des produits à usage ménager et autres (Barcelo, 2003)

Produits pharmaceutiques	
Antibiotiques	Triméthoprim, érythromycine, lincomycine, Sulfaméthoxazole
Analgésiques, anti-inflammatoires	Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprophène
Médicaments psychotiques	Diazépam
Régulateurs de lipide	Bézafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique
β -bloquants	Métoprolol, propranolol, timolol
Stéroïdes et hormones	Œstradiol, œstrone, œstriol, diéthylstilbestrol
Produits à usage ménager	
Parfums Produits solaires Insecticides Antiseptiques	Polycrilique, macrocycline Benzophénone, méthylbenzylidène N,N-diéthyltoluamide Triclosan, chlorophène
Autres	
Les tensioactifs et leurs métabolites	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, carboxylates d'alkylphénol
Produits à retard de flamme	Ethers diphényles polybromés, tétrabromobisphénol A
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique
Additifs d'essence	Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)

1.2. Classes de polluants émergents

Afin de simplifier leur recensement, une classification des substances doit être établie. Différents types de classement peuvent être envisagés : par type d'application/d'usage, par structure chimique, par mode d'action ou par effet. Il n'existe pas de classification claire et les recouvrements de différentes catégories sont fréquents (Kümmerer, 2011). Parmi ces classes, nous pouvons citer les molécules pharmaceutiques et les pesticides.

1.2.1. Généralités sur les molécules pharmaceutiques

a. Définition

Dans le langage courant, pour parler de quelque chose qui soigne, le terme de « médicament » est employé. Un médicament est défini comme « toute substance ou composition possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines » ; ou encore comme « toute substance ou composition pouvant être administrée à l'homme en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, de corriger ou de modifier des fonctions physiologiques chez l'homme » (European Commission, 2001). Ces définitions sont également applicables aux médicaments vétérinaires.

Dans la pratique, les médicaments peuvent être fabriqués par différents laboratoires. Ils portent alors un nom différent bien qu'ils contiennent la même substance dite « matière active » ou « principe actif ». C'est cette dernière qui est responsable des propriétés pharmacologiques du médicament, et c'est cette molécule chimique qui est étudiée lorsque sont mises en œuvre des analyses chimiques pour observer la contamination de l'environnement.

b. Historique

De l'utilisation des plantes comme remèdes à certaines maladies, jusqu'à l'apparition récente des médicaments issus des biotechnologies, l'histoire du médicament est largement associée à la recherche scientifique.

Dès le XVI^e siècle, Paracelse (alchimiste et médecin suisse né en 1494) a l'intuition de la nécessité d'un médicament spécifique pour chaque maladie.

Le XIX^{ème} siècle marque une étape nouvelle grâce aux progrès de la chimie et de la physiologie: les chercheurs réussissent à isoler des principes actifs de substances connues. Ainsi, en 1803, la morphine est isolée à partir de végétaux par Friedrich Adam Sätürner (Dirany, 2011).

C'est grâce à cette capacité à isoler les principes actifs que les molécules médicamenteuses pourront être par la suite synthétisées. Après avoir isolé l'acide acétylsalicylique de l'écorce de saule, Charles Frédéric Gerhardt puis Félix Hoffmann vont synthétiser cette molécule en 1853: c'est la naissance de l'aspirine, commercialisée pour la première fois en 1893 (Dirany, 2011).

L'ère moderne du médicament débute en 1937 (Dirany, 2011), avec la découverte de l'action antibactérienne des sulfamides. En 1929, Flemming découvre la pénicilline (Dirany, 2011) Vient ensuite une phase d'accélération des découvertes.

c. Classification des médicaments

Afin de faciliter leur application thérapeutique, les médicaments ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes. Les critères de classification sont: le mode d'action, l'origine, la nature chimique,...etc, Vivens (2002).

Dans le tableau I.2, on trouve quelques classes de médicaments avec quelques exemples de chaque classe (Yala et al., 2001).

Généralités sur les polluants émergents

Tableau 1.2 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments.

Classe	Exemple	Classe	Exemple
Analgésiques et Antalgiques	-Aspirine -Paracetamol -Phenazone -Tramadol	Anticancéreux	-Cyclophosphamide -Ifosfamide
		Anticoagulants	-Warfarine
		Anticonvulsivants	-Carbamazépine
Antiarythmiques	-Amiodarone	Anti-diabétiques	Anti-diabétiques
Anti-asthmatiques	-Salbutamol	Antifongiques	-Amphotéricine B
Antibiotiques	Aminoglycosides -Apramycine -Kanamycine β-lactamines, Penicillines -Amoxicilline -Ampicilline Cephalosporines -Cefaclor -Cefalexine Sulfonamides -Sulfaméthoxazole -Sulfachloropyridazine Fluoroquinolones -Ciprofloxacine -Erythromycine Macrolides -Erythromycine -Tylosine Lincosanides -Clindamycine -Lincomycine Phénicoles -Chloramphénicol Tétracyclines -Chlorotétracycline -Tétracycline Triméthoprim Polypeptides -Bacitracine -Néomycine	Antigoutteux	-Allopurinol
		Antihistaminiques	-Cimetidine
		Anti-hypertenseurs	-Propranolol
		Anti-inflammatoires non stéroïdiens	-Aspirine -Acide salicylique -Ibuprofène
		Antiseptiques	-Triclosan
		β-bloquants	-Atenolol -Bisoprolol -Carazolol
		Bronchodilatateurs	-Fenoterol
		Régulateurs lipidiques	-Fénofibrate et acide Fénofibrique
		-Stéroïdes et hormones	-Progestérone -Testostérone
		Stimulants cardiaques	-Digoxine
		-Stimulants système nerveux central	-Caféine

d. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique a été signalée à partir du début des années 1980 (Richardson et Bowron, 1985). Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de ces produits dans le milieu aqueux. Ainsi, Reddersen et al. (2002) ont détecté trois produits pharmaceutiques type phénazone dans des échantillons

d'eau souterraine au nord-ouest de Berlin, en Allemagne. Andreozzi et al. (2003) ont identifié la présence de plus de 20 produits pharmaceutiques dans les effluents de sept usines de traitement des eaux usées de quatre pays européens, la France, la Grèce, l'Italie et la Suède. Kuster et al. (2008) ont mis en évidence la présence de médicaments et de produits de soins personnels dans le bassin du fleuve Llobregat au nord-est de l'Espagne.

Certains produits pharmaceutiques tels que le diazépam, le méthaqualone et les antibiotiques du groupe pénicilline ont été même détectés dans l'eau potable et dans les eaux souterraines. Récemment, un rapport de l'Organisation Mondiale de la santé (OMS) a publié un rapport montrant la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable (Pharmaceuticals in Drinking Water) dans plusieurs régions du monde.

e. Origine de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques

De nombreuses études démontrent que la plupart des eaux de surfaces étudiées est polluée par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits est avérée dans les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable. Ce phénomène proviendrait principalement des eaux usées remises en circulation par les stations d'épuration.

Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être, selon le rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie (2008),

- les sources issues des excréctions humaines et animales,
- le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés,
- le rejet direct des médicaments (et des produits chimiques utilisés au cours de la fabrication des médicaments) dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines,
- l'élimination des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux, etc.),
- la dispersion directe des médicaments vétérinaires lors de traitement des animaux d'élevage.

1.2.2. Généralités sur les pesticides

a. Définition

Un pesticide est un composé chimique permettant de repousser, de détruire ou de combattre les organismes considérés comme nuisibles ou parasites pour une culture. Les pesticides permettent d'augmenter le rendement de production, en régulant la croissance des plantes, en

réduisant la perte des fruits à cause de leur chute ou en sauvegardant leur qualité pendant le stockage ou le transport (Watanabe et al, 2001).

b. Historique des pesticides

Le XIX^{ème} siècle a connu le développement de la chimie minérale par la découverte de plusieurs types de pesticides minéraux à base de sel de cuivre. Dans les années cinquante, des insecticides comme le dichlorodiphényldichloroéthane et le dichlorodiphényltrichloroéthane sont utilisés en grandes quantités en médecine préventive (pour détruire le moustique responsable de la malaria) et en agriculture. Ces composés sont aujourd'hui interdits en raison de leur faible biodégradabilité et de leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. Au cours du XX^{ème} siècle, l'emploi des pesticides a été très fréquent par rapport au siècle précédent. Un succès quant au rendement et aux productions est bien remarqué, d'où leur indispensabilité dans la plupart des activités. En effet, le désir d'augmenter les rendements dans l'agriculture a suscité l'utilisation de plus en plus de produits chimiques.

Actuellement, la réduction de l'utilisation de pesticides devient une préoccupation majeure dans le monde (Lai et al, 2003).

c. Classification des Pesticides

Les pesticides sont classés en plusieurs catégories par rapport à leurs emplois (tableau I.3).

Tableau 1.3 : Classification des pesticides en fonction de leur emploi.

Types de pesticides	Emploi
les herbicides	pour lutter contre les "mauvaises herbes"
les fongicides	pour détruire les champignons
les insecticides	pour tuer les insectes
les corvicides	contre les oiseaux
les rodenticides	pour lutter contre les taupes et les rongeurs
les molluscicides	contre les limaces
les nématocides	contre les nématodes (petits vers)

c.1. Les herbicides

Ces produits permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ainsi, plus de 35 familles chimiques différentes représentées dans cette catégorie sont les carbamates à savoir : (carbaryl, chlorprophame, triallate,...), les chlorophenoxyalcanoïques, les amides

(alachlore, propyzamide,..), les urées substituées (diuron, chlortoluron,..), les triazines (atrazine, simazine,..) etc.

c.2. Les fongicides

Ce sont des agents qui permettent de combattre la prolifération des champignons phytopathogènes et de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves problèmes à l'agriculture tels que le mildiou de la pomme de terre, les charbons et les rouilles des céréales qui représentaient autrefois de véritables fléaux. Ces maladies sont provoquées par l'invasion des divers tissus des plantes par le mycélium de champignons microscopiques. Les fongicides les plus anciens et connus sont des sels cupriques, et les fongicides à base de soufre. Les fongicides organiques représentent la part la plus importante (triazoles, dérivés du benzène, dicarboximides,...).

c.3. Les insecticides

Ce sont des produits employés pour détruire les insectes nuisibles. Les fongicides les plus utilisés sont les carbamates et les organophosphorés. Les organochlorés ont tous été interdits depuis 1970 dans plusieurs pays.

1.3. Devenir des polluants émergents dans l'environnement

Les polluants émergents sont caractérisés par leurs propriétés physiques et chimiques stables et très persistantes dans l'environnement et possèdent un potentiel de propagation à longue distance (Hazime et al, 2014). Ces produits chimiques sont souvent transformés en de nombreux métabolites qui persistent pendant des années dans l'environnement.

Le danger majeur de ces produits persistants ou de leurs métabolites est leur capacité d'entrer dans la chaîne alimentaire. En effet, en raison de leur toxicité et leur faible pouvoir de dégradation, ces polluants peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou dans l'environnement. C'est la bioaccumulation qui met la vie des êtres vivants en danger (Beier et al, 2011).

Ces caractéristiques rendent ce type de polluants organiques très dangereux ce qui nécessite de les étudier et de connaître leur devenir dans l'environnement.

Plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de polluants organiques dans l'environnement (Mhemdi et al, 2013), notamment dans l'environnement aquatique. En effet, la manifestation du caractère polluant des composés organiques est étroitement liée à leur devenir dans le sol. Dès leur arrivée au sol (figure I. 1), les polluants organiques commencent à se distribuer selon les trois principales voies suivantes :

1.3.1. Dégradation

La dégradation d'un polluant organique se produit quand ce dernier est décomposé en petites molécules et éventuellement en dioxyde de carbone et l'eau à travers des réactions photochimique, chimique et biologique (Stylidi et al, 2003). En effet, quand un polluant est dégradé, il génère plusieurs sous-produits appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques, souvent plus toxiques que le produit de départ.

1.3.2. Adsorption par les plantes

Les particules du sol peuvent jouer un rôle très important pour immobiliser les polluants grâce à l'adsorption. Aussi, les plantes piègent ces polluants et affaiblissent leur disponibilité, et par conséquent arrêtent sa migration dans l'environnement. L'adsorption fait référence à l'attachement du polluant par les particules du sol. Le taux d'adsorption est en fonction de plusieurs paramètres à savoir : les caractéristiques du sol et la nature du polluant.

1.3.3. Drainage en profondeur ou sur la surface du sol

Le déplacement des polluants se fait soit par le transfert qui est provoqué principalement par la pluie (ruissellement et transfert vers les nappes et les cours d'eau), ou soit par la volatilisation en étant emportés par les courants d'air. En effet, des gouttelettes d'une taille inférieure à 100 µm sont susceptibles d'être transportées sur de très longues distances. Elles finissent par se déposer par voie sèche ou par lessivage de l'atmosphère par les pluies. La disponibilité et le transfert des polluants vers les nappes souterraines (figure I.1), constituent un problème sérieux et redoutable.

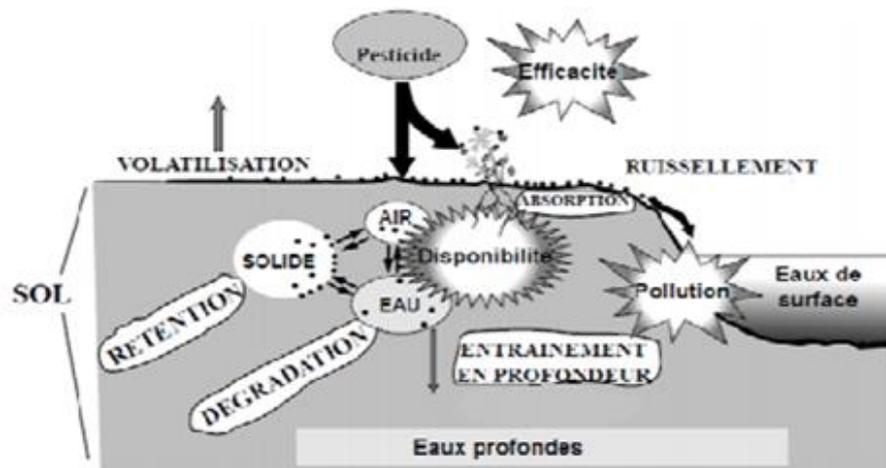


Figure 1. 1: Processus montrant le devenir des polluants de type pesticides dans l'environnement (Zazou .H, 2015).

1.4. Toxicité et impact environnemental des polluants émergents

L'estimation des effets d'une pollution liée aux polluants émergents sur les écosystèmes s'avère difficile. Son impact dépend à la fois de leur mode d'action (certains sont beaucoup plus toxiques que d'autres), de leur persistance dans le temps (certains se dégradent beaucoup plus rapidement que d'autres) et de leurs sous-produits de dégradation (les métabolites). Ces métabolites sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que le composé initial.

Il existe deux types de toxicité, aiguë ou chronique : la toxicité aiguë est la capacité d'une substance à causer les effets nuisibles qui se développent rapidement après l'absorption, c'est-à-dire à court terme. La toxicité chronique est la capacité d'une substance à causer des effets défavorables au niveau de la santé, c'est une manifestation à long terme. Cette toxicité a un impact sur l'homme et sur l'environnement.

Les polluants entrent dans l'environnement par deux grandes voies qui sont les sources ponctuelles et les sources diffuses :

- Les sources ponctuelles sont des points d'entrée fixes des contaminants; elles sont plus faciles à maîtriser. Les sources ponctuelles peuvent être : des effluents des stations d'épuration, des eaux usées industrielles, des eaux usées domestiques et des lixiviats des décharges.
- Les sources diffuses quant à elles ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsi moins faciles à contrôler. Les voies d'entrées dites sources diffuses sont par exemple, les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines.

Les effluents des stations d'épuration ont été identifiés comme une des voies majeures d'entrée des polluants émergents (Farré et al., 2008). En effet, les traitements conventionnels des stations d'épuration ne permettent pas une élimination complète des polluants émergents. Ces derniers se retrouvent donc dans les effluents et sont rejetés dans l'environnement. Andreozzi et al. (2003) ont fait des analyses sur les effluents de stations d'épuration de différents pays en Europe (France, Grèce, Italie, Suisse). Plusieurs composés ont été détectés avec des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. On retrouve les régulateurs des lipides, les antiphlogistiques, les antibiotiques, les antiépileptiques.

En plus des effluents des stations d'épuration, il existe d'autres voies d'entrée des polluants émergents dans l'environnement. Ces dernières sont souvent liées à l'utilisation des composés et à leur mode d'application. Par exemple, les antibiotiques peuvent être dispersés par les excréments. Les composés contenus dans les produits à usage ménager peuvent entrer dans l'environnement par les lixiviats des décharges municipales. Il est donc nécessaire de

Généralités sur les polluants émergents

considérer la nature et l'utilisation des composés afin d'identifier leurs différentes voies d'entrée.

Les antibiotiques sont des médicaments à usage humain et vétérinaire. Après ingestion, la plupart des antibiotiques ne sont pas complètement assimilés par l'organisme, ils peuvent ainsi être excrétés dans les urines ou les selles en molécule-mère ou sous une forme métabolisée. Les antibiotiques utilisés pour les animaux sont rejetés directement dans le sol lorsque les animaux sont en pâturage. Ensuite, les eaux de ruissellement font office de source de propagation et de contamination.

En 1999, la quantité d'antibiotique utilisée en Europe a été estimée à 13288 tonnes. 29% de ce chiffre représentent les médicaments utilisés en élevage soit environ 4000 tonnes (FEDESA, 2001). Une classification des antibiotiques à usage vétérinaire les plus utilisés en 2000 en Angleterre a été faite par Sarmah et al. (2006). Selon cette étude, les antibiotiques les plus vendus étaient : les tétracyclines, les sulfamides, les β -lactams, les macrolides, les aminoglycosides et les fluoroquinolones.

La quantité d'antibiotique à usage vétérinaire vendue en France en 2007 a été estimée à 1348,87 tonnes; les tétracyclines sont encore les antibiotiques les plus utilisés, elles constituent plus de la moitié des ventes (Chevance et Moulin, 2009). Du fait de leur grande utilisation, les tétracyclines se retrouvent dans l'environnement. Comme exemple des niveaux de concentration pouvant être rencontrés, environ 28 ng/L de tétracycline ont été mesurés dans les eaux du détroit Victoria Harbour à Hong Kong (Minh et al., 2009), 0,33 ng/L d'oxytétracycline dans la rivière Arc en France (Feitosa-Felizzola et al., 2009) et 3 ng/L dans des eaux de surface en Australie (Watkinson et al., 2009).

Des produits industriels, à l'exemple du bisphénol A (BPA), sont en général produits en grande quantité; environ 14 milliards de kg de BPA sont produits annuellement dans le monde (Erler et al., 2010). Le BPA est utilisé pour la production des polycarbonates, des résines époxydes, des résines de polyester-styrène et des retardateurs des flammes. Ce composé peut entrer dans l'environnement par pertes durant sa fabrication, par relargage des produits finis (Fromme et al., 2002) et par les effluents des stations d'épuration car il n'est pas complètement dégradé dans les filières de traitement des STEP (Staples et al., 2000).

Le BPA se retrouve dans l'environnement (eau, sol, sédiment) à des concentrations variables de l'ordre du ng/L. Bolz et al. (2001) ont détecté ce composé dans plusieurs ruisseaux, rivières et sédiments d'une région du sud-est de l'Allemagne, le Baden-Württemberg. Une étude faite par Céspedes et al., (2005) a révélé la présence du BPA dans les eaux de différentes rivières en Espagne.

Généralités sur les polluants émergents

La présence des contaminants dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Dans la littérature, les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Cette dernière est étudiée in vivo, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires. Des exemples d'effets mis en évidence dans les études au laboratoire sont présentés dans le tableau I.4.

Tableau 1.4: Toxicité avérée des polluants émergents

Produits	Effets	Organismes	Références
Anti-inflammatoires (ibuprofène, diclofénac...)	Cytotoxicité Inhibition de la bioluminescence	Truite arc en ciel Vibrio Fischeri	Schnell et al. (2009) Farré et al. (2001)
Antibiotique (tétracycline)	Inhibition de la croissance	Algues	Ferreira et al. (2007)
Produits industriel (Bisphénol A)	Perturbateur endocrinien : développement du cancer du sein et de la prostate	Rat, souris, cellules	Staples et al. (2000) Birkett et al (2003) Richter et al. (2007)
Hormone stéroïde (17 β -œstradiol)	Perturbateur endocrinien : baisse de fécondité, effet sur la différenciation sexuelle	Poissons	Russo et al. (2002) Bjerselius et al. (2002) Birkett et al. (2003)

Chapitre 2 :
Procédés classiques de traitement des
eaux

2.1. Les différents procédés classiques de dépollution

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon trois catégories principales : les procédés physiques, biologiques et chimiques.

2.1.1. Les procédés physiques

Des opérations physiques ou mécaniques permettent un prétraitement de l'eau brute. L'adsorption sur charbons actifs est très répandue. Le charbon est dit actif après avoir subi diverses opérations telles que la pyrolyse. Ces opérations permettent de le rendre poreux (surface spécifique de 700 à 1500 m²/g) et d'augmenter sa surface d'échange avec l'eau (Gergova, 1992). Ses propriétés ont été largement utilisées pour la purification de l'air et la dépollution des eaux potables, en particulier pour le traitement des polluants organiques et inorganiques (Jayson, 1982 ; Utrera-Hidalgo, 1992). Des études ont aussi montré qu'il est possible d'immobiliser des ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome (Ferro-García, 1988 ; Strelko, 2002). La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé.

Les technologies membranaires permettent la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température (Ravanchi, 2009).

La nature de la membrane varie et son application à la dépollution de l'eau en dépend fortement : il existe des membranes poreuses (microfiltration: pores de 0,05 à 10 µm, ultrafiltration: pores de 1 à 100 nm, nanofiltration: pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) ou encore des membranes échangeuses d'ions. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra-pure

(Heinz, 2004). Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement (McAdam, 2006, Leiknes, 2009).

2.1.2. Les procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, en eau et en sels inorganiques.

Ces techniques peuvent être utilisées in situ ou ex-situ (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies (Farhadian, 2008).

Le traitement in situ présente de nombreux avantages en termes de simplicité, de coût et d'efficacité (Dott, 1995). Au sein d'une station d'épuration, il est souvent utilisé en aval des procédés physiques.

Un bioréacteur est un système dans lequel la dégradation biologique des contaminants est effectuée ex-situ selon des paramètres (température, pH, aération, agitation) bien définis et contrôlés. Par ce procédé, il a été rapporté dans la littérature de nombreux cas réussis de traitement d'eau contaminée par divers polluants chimiques (perchlorates (Min, 2004), bromates (Butler, 2006), hydrocarbures chlorés (Ohlen, 2005) ou encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Guieysse, 2000).

Les principaux inconvénients des bioréacteurs sont l'apport d'énergie nécessaire et le pompage de l'eau à traiter.

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

2.1.3. Les procédés chimiques

Les traitements chimiques peuvent être classés selon deux groupes: les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, à complexer ou à coaguler et les méthodes d'oxydation.

A. Les méthodes de récupération

La clarification par «coagulation-floculation-décantation » est un des procédés les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium). Il y a formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un

grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques (Lefebvre, 1990 ; Franceschi, 2002).

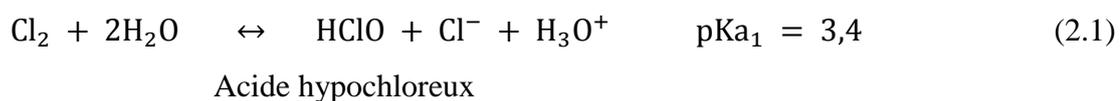
La précipitation par ajout d'un agent chimique permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) à l'aide de sels de fer(III) ou d'aluminium(III) (Metcalf et Eddy, 2003). Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium (Ratnaweena, 1992).

B. Les méthodes d'oxydation classiques

La chloration et l'ozonation constituent les deux voies majeures d'oxydation classique. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

B.1. La chloration

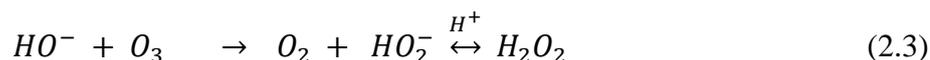
Le chlore est l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques : l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO^-) et l'ion chlorure (Cl^-).



L'acide hypochloreux, majoritaire en milieu acide, possède l'action biocide la plus efficace. En effet, il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle de l'eau. Il traverse alors la membrane cytoplasmique, contrairement à l'ion hypochlorite qui lui, ne pénètre pas du fait de sa charge négative (Sips, 1981 ; Venkobachar, 1977) . A l'intérieur de la cellule, HOCl bloque toute activité enzymatique, entraînant ainsi la mort cellulaire (Albrich, 1982). De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques (Acero, 2008).

B.2. L'ozonation

L'ozone est produit dans des générateurs d'ozone par le biais de décharges électriques dans de l'air purifié et séché. L'ozone se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment des radicaux hydroxyles selon les équations II.3 à II.9 (Hoigné, 1998). Dans ce cas, les anions hydroxyde jouent le rôle d'initiateurs.



Tandis que l'ozone n'oxyde lui-même que certaines substances, les radicaux hydroxyles formés, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés (Hoigné, 1994 ; Yao, 1991). L'ozone possède en outre la capacité de détruire les microorganismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant (Von Gunten, 2003).

B.3. Développement d'autres procédés d'oxydation

L'oxydation par des procédés classique demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend de la nature et de la toxicité des polluants à traiter (Patnaik, 1999).

Cependant, de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc pas être directement traités par des procédés biologiques. Il a aussi été très souvent observé que les polluants toxiques et/ou non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés.

La faible réactivité des oxydants électrophiles, y compris l'ozone, avec certains polluants organiques (composés saturés, certains composés chlorés, pesticides de la famille

des triazines) a conduit les chercheurs à étudier plusieurs procédés plus efficaces que les procédés d'oxydation classiques pour le traitement de l'eau (Legrini, 1993).

Ces technologies d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques. Dans la suite de ce travail, l'accent sera mis essentiellement sur ces dernières techniques.

2.1.4. L'adsorption

L'adsorption est reconnue comme un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques, encore faut-il choisir le bon adsorbant. Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants. Dans cette partie, nous présenterons surtout les adsorbants permettant d'éliminer des polluants organiques. Le charbon actif est actuellement l'adsorbant le plus largement utilisé dans le traitement des eaux potables à travers le monde. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite. C'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants. On peut citer par exemple les colorants, les phénols, les tensioactifs et les pesticides.

Le charbon actif est utilisé dans les stations de potabilisation des eaux dans l'étape de finition. Cependant, l'utilisation du charbon actif se heurte à différents inconvénients, son coût de fabrication est élevé et il est difficile à régénérer. Par conséquent, les recherches se dirigent aujourd'hui vers des adsorbants naturels, peu coûteux et facilement régénérables afin de remplacer le charbon actif. Certaines argiles naturelles, de faible coût, sont de bons adsorbants en raison de leur grande capacité d'échange cationique. Elles sont très efficaces vis-à-vis des métaux et des polluants organiques cationiques. Par contre, les argiles naturelles ne sont pas efficaces vis-à-vis des polluants anioniques, non chargés ou faiblement ionisables. De ce fait, plusieurs travaux ont été réalisés dans le but d'intercaler des molécules inorganiques ou organiques dans l'espace interfeuille des argiles, ces argiles modifiées sont appelées « argiles pontées ».

Les zéolithes, sont des aluminosilicates qui possèdent une grande porosité. Ainsi, elles présentent une capacité d'échange ionique relativement élevée et des surfaces spécifiques importantes et de plus, elles ne sont pas chères. Elles sont utilisées pour éliminer les phénols ou les colorants. Les résines échangeuses d'ions sont aussi efficaces pour éliminer des colorants et des polluants organiques.

Procédés classiques de traitement des eaux

Ces dernières années, une attention particulière a été portée aux adsorbants à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles. La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus Agricoles comme les écailles de noix de coco, les écorces d'orange (Ait Ameer Méziane, 2015), les rejets de l'industrie du bois comme les sciures (Wahab et al., 2010), les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques (Areco et Afonso, 2010). En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer ou à adsorber. Ce comportement est essentiellement attribué (Gadd, 2009) :

- i) aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles;
- ii) à la grande réactivité des groupes fonctionnels qui permet d'étendre le champ d'application des polymères (possibilités de greffage de groupements chimiques spécifiques).

Chapitre 3 :
Procédés d'oxydation avancée

3.1. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques et inorganiques, les scientifiques se sont intéressés aux POA qui ont vu le jour vers les années 1970. Actuellement, ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents.

3.2. Les radicaux hydroxyles

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux HO[•] pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime. Le radical hydroxyle HO[•] est un puissant oxydant non sélectif possédant un très fort potentiel standard ($E^\circ \text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O} = 2,81 \text{ V/ENH}$) comme en atteste le tableau III.1. Il est notamment capable d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et inorganiques existants.

Le radical hydroxyle (HO[•]) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène possédant 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, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome (Millet, 1992a et 1992b). 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) et inorganiques. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec (Maestre, 1991 ; Pulgarin et al., 1994). Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (Tableau 3.1).

Procédés d'oxydation avancée

Tableau 3. 1: Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine de traitement des eaux

Couple redox	Références	Potentiel (V/ENH), 25°C	Réaction
Cl_2/Cl^-	Doré (1989)	1,36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ (3.1)
Br_2/Br^-	Doré (1989)	1,06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$ (3.2)
I_2/I^-	Doré (1989)	0,53	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ (3.3)
$\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$	Schaller (1996)	2,81	$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (3.4)
O_3/O_2	Guivarch (2004)	2,07	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (3.5)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Doré (1989)	1,77	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (3.6)
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	Doré (1989)	1,51	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (3.7)
HClO/Cl^-	Doré (1989)	1,49	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (3.8)
$\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$	Doré (1989)	0,95	$\text{ClO}_2 + 1\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$ (3.9)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	Doré (1989)	2,05	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ (3.10)

3.3. Procédés d'oxydation en phase homogène

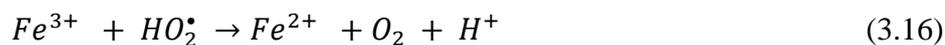
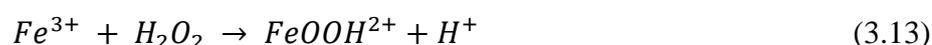
Ce sont des procédés chimiques qui utilisent soit les ions Fe(II) (procédé Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), soit l'ozone ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) pour activer le peroxyde d'hydrogène.

3.3.1. Procédé Fenton (couplage H_2O_2/Fe^{2+})

A la fin du 19^{ème} siècle à Cambridge, Henry Fenton, observa pour la première fois qu'en ajoutant une petite quantité de Fe^{2+} à une solution contenant le H_2O_2 , les radicaux HO^\bullet produits pourraient oxyder en milieu acide un nombre considérable de composés organiques en peu de temps (Fenton, 1894 ; Fenton and Jones, 1900 ; Haber and Weiss, 1934).

L'ensemble Fe^{2+} et H_2O_2 à pH inférieur à 3 est appelé alors réactif de Fenton. La réaction de Fenton a largement été étudiée cependant, à ce jour le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ optimal n'a pas encore été défini. Néanmoins, il est reconnu que l'excès de H_2O_2 ou Fe^{2+} est préjudiciable, car ces espèces peuvent réagir avec des intermédiaires tels que les radicaux HO^\bullet responsables de l'oxydation directe du composé cible (équations 3.12 et 3.13) (Pérez et al., 2002). La nature des espèces produites par la réaction de Fenton est encore en discussion dans la littérature. Deux voies de mécanismes ont été avancées: une voie radicalaire qui considère la production des radicaux HO^\bullet et une voie non radicalaire impliquant la production des ions ferryls FeO^{2+} (Barbusinski, 2009).

Toutefois, la voie radicalaire semble la plus répandue (équations 3.11 à 3.18). Pour minimiser le coût du procédé, les chercheurs s'intéressent de plus en plus aux réactions de Fenton catalysées soit par des zéolites (Centi et al., 2001), soit par des argiles dont les structures contiennent le fer.



Trois paramètres influencent principalement la réaction de Fenton: le pH, la température, les concentrations de Fe^{2+} et de H_2O_2 et la concentration initiale des polluants (Bautista et al., 2007).

Procédés d'oxydation avancée

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation (Figure 3.1).

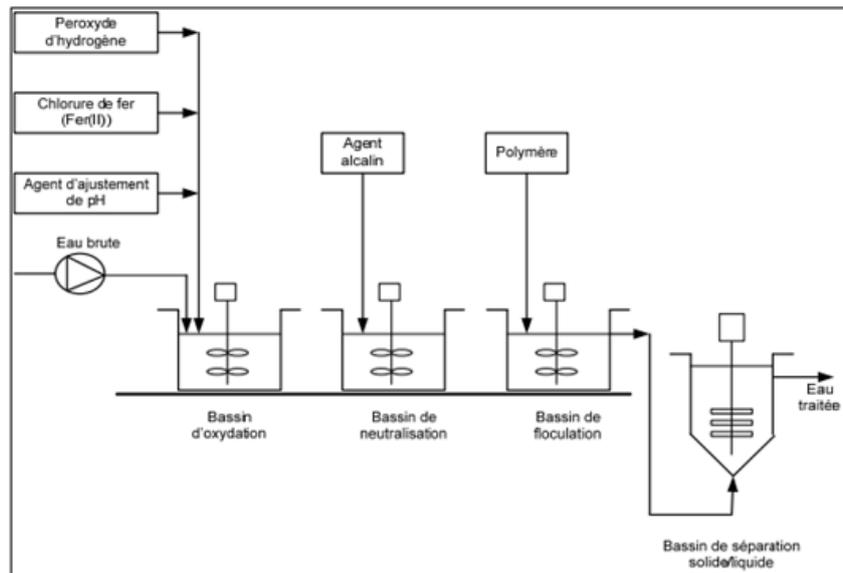


Figure 3. 1 : Traitement des eaux par le procédé Fenton (Gogate et Padit, 2004)

Le procédé Fenton conventionnel 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 de cet intervalle, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POA, le procédé Fenton génère, dans certains cas, des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire. Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des ligands organiques permettant, par complexation, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde. Cependant, l'utilisation de ligands organiques implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant générera évidemment un coût supplémentaire. 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) ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) pour la dégradation du naphtalène présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. D'autres études ont également montré l'efficacité du procédé Fenton dans de multiples applications. Par exemple, 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., 1997a et 1997b), le 2,4-dinitrophénol (Kang et al., 1999; Wang et al., 1999), le chlorobenzène (Watts et al., 1997), le tétrachloroéthylène (Yoshida et al., 2000), les chlorophénols (Barbeni et al., 1987; Potter et Roth, 1993; Watts et al., 1990), les produits phytosanitaires (insecticides, herbicides, fongicides), les polluants industriels (nitrophénols), benzène (Brillas et al., 1995; Gözmen et al., 2003; Oturan et al., 2001).

3.3.2. Procédé de peroxydation H_2O_2/O_3

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour accroître la décomposition de l'ozone, pour rentabiliser la production des radicaux hydroxyles dans l'objectif de favoriser l'oxydation des polluants et pour minimiser le coût. L'un des procédés les plus communément utilisés implique l'ajout de peroxyde d'hydrogène à une eau ozonée. La réaction directe (3.19) entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène est très lente pour des pH inférieurs à 5.



L'action de l' O_3 sur le H_2O_2 est faible, donc le schéma de sa décomposition peut être présenté de la façon suivante (figure 3.2):

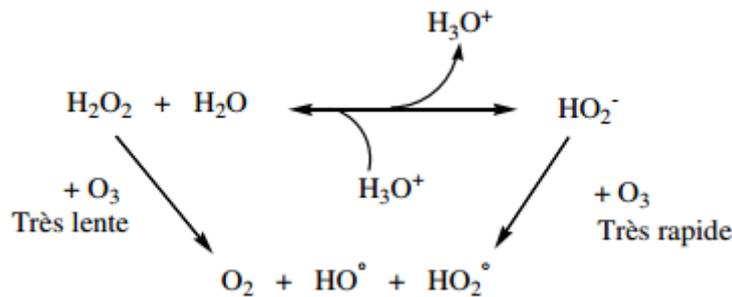
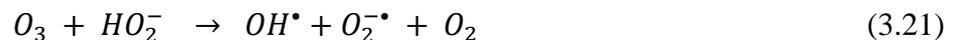
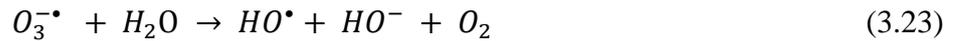


Figure 3. 2 : Réactions de peroxydation (Dalhatou, 2014)

Guittoneau et al. ont ainsi résumé le mécanisme réactionnel (équations 3.20 – 3.23) :





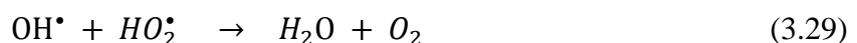
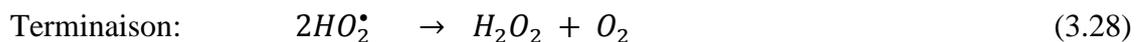
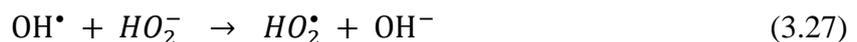
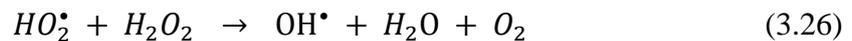
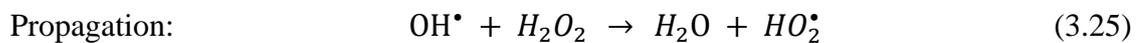
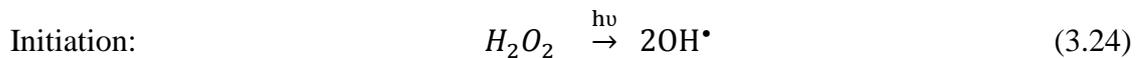
Il convient de noter que pour ce procédé, un composé à oxyder subit une compétition entre une réaction avec l'ozone moléculaire et une réaction radicalaire via les radicaux HO• produits par la décomposition de l'ozone. Le rapport d'oxydation directe par l'ozone moléculaire est relativement plus faible comparé à l'oxydation par les radicaux HO•. Cependant, l'efficacité de ce procédé reste liée à la structure du composé à dégrader.

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; Paillard, 1994). Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation seule, à savoir la faible solubilité de O₃, la forte consommation énergétique et la sensibilité à de nombreux paramètres tels que le pH, la température, le type de polluant et les réactions parasites consommant les HO• (défaut commun à tous les POA) (Hernandez et al., 2002). L'avantage du système réside en son efficacité, ce qui explique son développement à grande échelle aux États-Unis et en Europe comme étape de désinfection dans le traitement des eaux potables.

3.4. Procédés d'oxydation photocatalytique en phase homogène

3.4.1. Couplage H₂O₂/UV

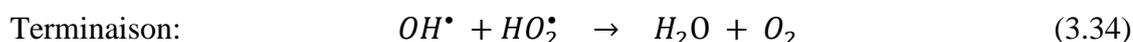
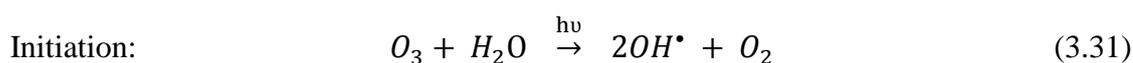
La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O-O de la molécule de H₂O₂ et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires (équations 3.24 – 3.30), à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Buxton et al., 1988):



La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs (Crissot, 1996) dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. 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 le trichloréthylène (TCE) et le benzène (Doré, 1989).

3.4.2. Couplage ozone/ultraviolet (O₃/UV)

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm (Van Craeynest et al., 2004). Cette réaction conduit à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques selon les différentes étapes ci-dessous (équations 3.31 - 3.35):



Ce type de couplage (O₃/UV) a été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides (Ikehata et al., 2006 ; Lafi et Al-Qodah, 2006), les perturbateurs endocriniens (Irmak et al., 2005 ; Lau et al., 2007), les composés pharmaceutiques (Gebhardt et Schroeder, 2007) dont les antibiotiques (Akmehmet et Otker, 2004), les surfactants (Amat et al., 2007), les colorants (Hsing et al., 2007; Wu et Chang, 2006; Yonar et al., 2005; Shu et Chang, 2004) et le nitrobenzène (Tong et al., 2005).

3.4.3. Couplage réactif de Fenton/ultraviolet (Fe²⁺/H₂O₂/UV) - Procédé photoFenton

D'une part, l'oxydation induite par photolyse de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène nécessite un coût d'énergie élevé si le polluant absorbe fortement les radiations UV. D'autre part, l'utilisation des sels de Fer (II) (réactif de Fenton) produit une boue inorganique qui peut

Procédés d'oxydation avancée

causer des dommages aux installations de traitement (Sedlack et al., 1991). Dans ce contexte, un couplage de UV/H₂O₂ avec le Fer (II) ou Fer (III) (procédé photofenton) est prometteur. Basé sur le concept où le sel de Fer sert de catalyseur et le H₂O₂ d'agent oxydant, le procédé photofenton est efficace et produit plus des HO• comparé aux systèmes Fe(II)/ H₂O₂ ou H₂O₂/UV. La formation des radicaux par photoFenton se fait suivant la réaction de Fenton, (figure 3.3).

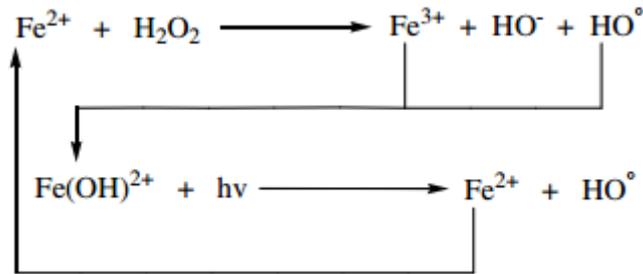


Figure 3. 3: Réactions de photofenton (Dalhatou, 2014)

Cependant l'irradiation UV ne conduit pas seulement à la formation supplémentaire des radicaux HO• mais aussi au recyclage du catalyseur Fe (II) par réduction de Fe (III), ce qui entraîne l'augmentation des Fe (II) par conséquent l'accélération de la réaction.

Le couplage des radiations UV avec le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone apporte un bénéfice dans le traitement de contaminants (composés persistants) qui nécessite des conditions d'oxydation élevées. L'efficacité de ces procédés dépend de la concentration en réactifs (O₃ et H₂O₂) et des longueurs d'onde appliquées (Sauleda et Brillas, 2001). En effet, il faut tenir compte des caractéristiques spectrales et de la puissance des lampes utilisées, des types de polluants présents, de la turbidité des effluents limitant le parcours des rayonnements ainsi, des coûts d'installation et de fonctionnement supplémentaires.

Les procédés de photo-oxydation ont été fréquemment étudiés pour le traitement d'effluents issus d'industries textiles (Kang et al., 1999, 2000 ; Prakash et al., 2007 ; Xu et al., 2008), de pâte de papier (Helmy et al., 2003 ; Kulkarni et al., 2006 ; Moiseev et al., 2004) et d'extraction d'huile d'olive (Azabou et al., 2007 ; Miranda et al., 2001 ; Najjar et al., 2007). Dans le cas d'effluents issus des industries textiles, ces études se sont focalisées sur la décoloration des eaux, l'élimination de la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité. Les différents colorants et teintures utilisés dans ce type d'industrie se retrouvent dans les eaux usées et absorbent fortement les radiations UV, ce qui nécessite une augmentation

significative de la quantité de réactifs et de l'intensité lumineuse. Le traitement par oxydation photochimique utilisé seul ne paraît pas économiquement suffisant pour être étendu à l'échelle industrielle. El-Dein (2002) a montré que la combinaison d'un traitement d'oxydation H_2O_2/UV avec un traitement biologique offrait une alternative plus intéressante et économique. Les procédés photocatalytiques en phases homogènes présentent cependant des avantages à dégrader complètement les composés organiques persistants en dioxyde de carbone, eau et sel inerte. Néanmoins, la faisabilité économique reste un des facteurs qui limite cette technique. Pour cette raison, de nombreuses recherches sont en cours afin de coupler ces techniques d'oxydation photochimique avec d'autres procédés tels que la coagulation chimique, les techniques membranaires et la filtration sur charbon actif.

3.5. Procédés photocatalytique en phase hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), qui peut être photo-excité et 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 de valence (BV) et des électrons dans la bande de conduction (BC)) ce qui correspond au schéma du principe montré dans la Figure 3.4.

Ces paires électron-trou peuvent réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytique, le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique (Zafiska, 2012).

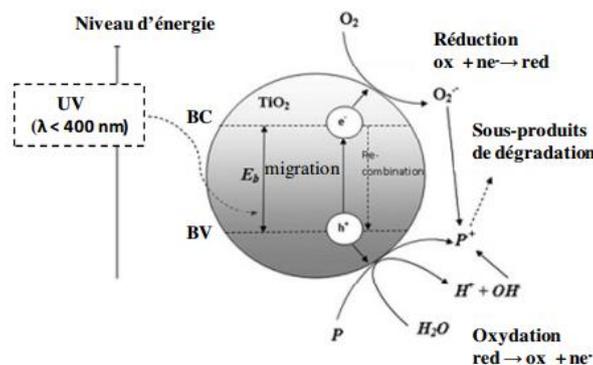
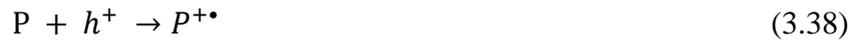


Figure 3. 4: Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur TiO_2 en présence d'un polluant aqueux.

D'autres réactions (équations 3.36 -3.42) ont lieu par la suite au niveau de la :

- Bande de valence



- Bande de conduction



La photocatalyse au TiO_2 est basée sur une double aptitude du semi-conducteur à adsorber les réactifs et à absorber les photons simultanément. Pour une catalyse hétérogène classique, le processus de réaction peut se décomposer en cinq étapes indépendantes :

- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur,
- Adsorption,
- Réaction photocatalytique dans la phase absorbée,
- Désorption du produit,
- Elimination du produit de la région interfaciale.

Le semi-conducteur le plus performant et le plus couramment utilisé est le TiO_2 de type Degussa P25 dont la forme cristalline est un mélange d'anatase (75%, forte activité photocatalytique) et de rutile (25%). Cependant, certains paramètres tels que la masse du catalyseur, la longueur d'onde des photons émis, la concentration initiale du substrat, la température et le flux radiant influencent la cinétique photocatalytique (Herrmann, 1999). C'est un procédé très efficace et largement utilisé pour le traitement des eaux usées (Chonget al., 2010 ; Kabra et al., 2004 ; Kumar and Davi, 2011 ; Pelaez et al., 2012). Toutefois, l'inconvénient majeur de ce procédé est la désactivation du catalyseur (TiO_2).

3.6. Procédés d'oxydation sonochimique

Situés entre le son (16 Hz à 16 kHz) et les hypersons (> 1 GHz), les ultrasons appartiennent à la gamme de fréquence où le son est imperceptible par l'oreille humaine (>16 kHz) (Mason et Lorimer, 1988). Deux principaux paramètres permettent de classifier les ultrasons, à savoir la puissance et la fréquence, décrits à la figure 3.5 :

- suivant l'échelle de fréquence, le domaine ultrasonore est divisé entre des ultrasons de basse fréquence (16 à 100 kHz), des ultrasons de haute fréquence (100 kHz à 1000 kHz) et enfin des ultrasons de très haute fréquence (supérieure à 1 MHz).
- suivant l'échelle de puissance, lorsqu'elle est inférieure à 1W, ce sont les ultrasons de faible puissance. Ici, il n'y a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière et les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent. Le contrôle non destructif et le diagnostic médical constituent des exemples d'applications de ces types d'ultrasons. Lorsque la puissance ultrasonore est supérieure à 10W, l'émission ultrasonore est susceptible de modifier le milieu traversé, on est alors dans le domaine des ultrasons de puissance. Dans ce cas, par contre, les applications sont destructives.

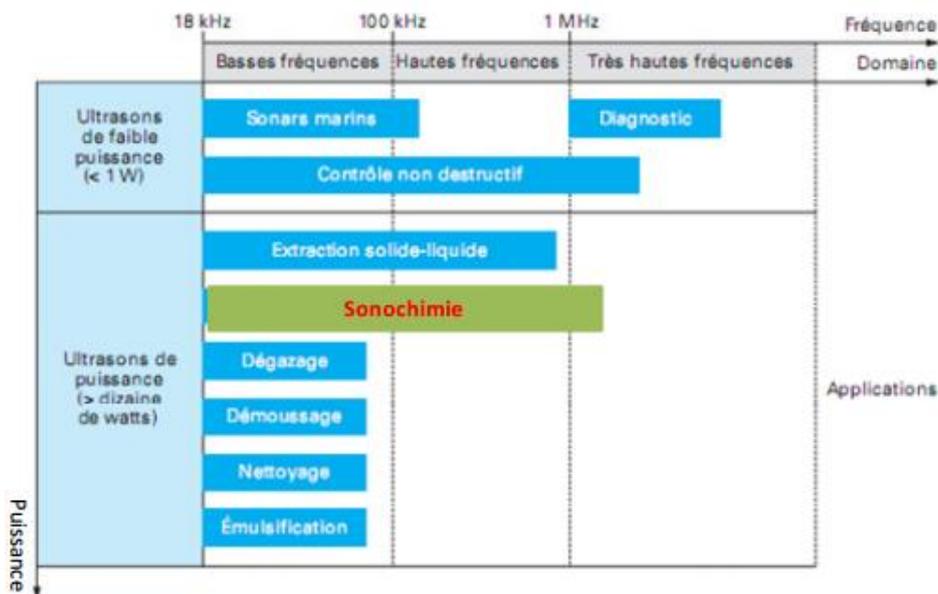


Figure 3. 5: Classification et utilisations des ultrasons (Pétrier et al, 2008)

Les ultrasons sont des ondes vibratoires de compression longitudinale dont la propagation induit à la fois une variation spatiale et temporelle de la pression. Les grandeurs physiques qui les caractérisent sont notamment la fréquence f (hertz ou cycle par seconde), la longueur

d'onde λ (m), la vitesse de propagation ou célérité c ($m \cdot s^{-1}$) et la puissance P (W) qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons.

3.6.1. Sonochimie des milieux aqueux et zones de réaction

La sonolyse de l'eau est l'une des réactions sonochimique les plus largement étudiées. La formation et l'évolution de la bulle de cavitation sont les événements essentiels de l'action des ultrasons pour l'environnement. Les réactions sonochimiques peuvent avoir lieu dans trois régions (Adewuyi, 2001) comme le montre la figure 3.6 : (i) à l'intérieur de la bulle de cavitation, (ii) à l'interface bulle-solution et (iii) dans la solution.

Composés hydrophobes et volatils

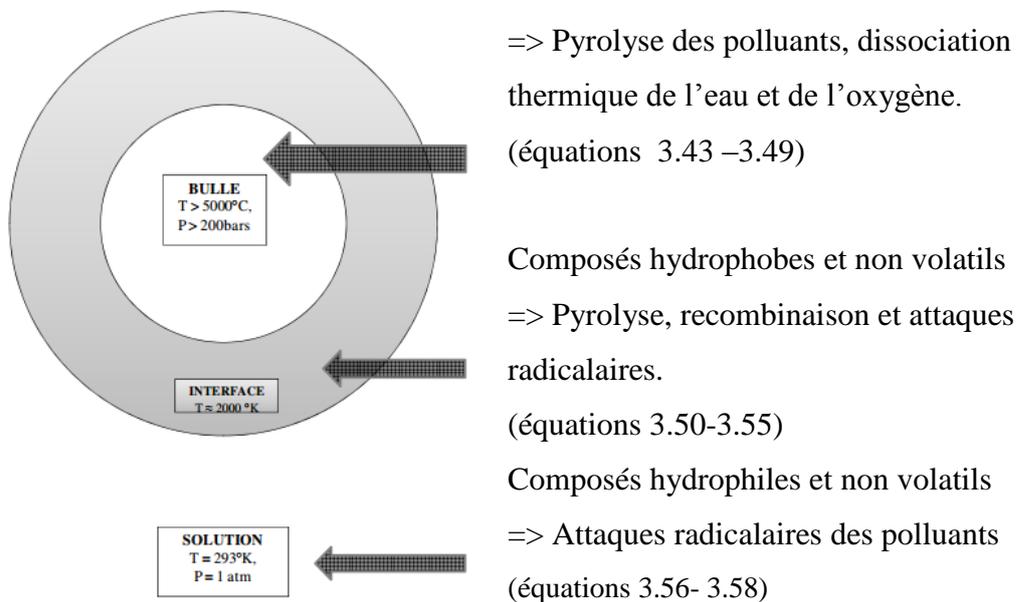


Figure 3. 6: Bulle de cavitation : zones réactionnelles et réactions de dégradation des polluants.





Ainsi, la sonolyse génère respectivement les radicaux hydroxyles HO^{\bullet} et l'atome d'oxygène O^{\bullet} par dissociation thermique de l'eau et de dioxygène (équations 3.43-3.46). En présence de l'oxygène moléculaire, les radicaux perhydroxyles sont susceptibles de se former (équation 3.47).

En absence de tout soluté, les premiers radicaux formés pourraient se recombiner pour former H_2O , O^{\bullet} et O_2 , puis éjectés dans la solution (équations 3.50-3.52). Ensuite, les radicaux formés sont diffusés dans la solution, en même temps que le peroxyde d'hydrogène libérés à partir de la combinaison des radicaux HO^{\bullet} et HOO^{\bullet} (équations 3.53 et 3.54). D'un autre côté, les radicaux H^{\bullet} et HO^{\bullet} réagissent avec les H_2O_2 (équations 3.57 et 3.58). Il résulte de la sonolyse de l'eau en présence de l'oxygène deux types de réactions :

- les réactions à privilégier, qui conduisent à la formation des espèces oxydantes telles que HO^{\bullet} , HOO^{\bullet} et H_2O_2 , capables de dégrader les polluants organiques (équations 3.43, 3.45, 3.46, 3.47, 3.52, 3.53 et 3.54).
- les réactions inhibitrices qui consomment les espèces oxydantes formées, ce qui diminue l'efficacité du système (équations 3.56 et 3.57).

3.6.2. Application des ultrasons au traitement d'effluents

Le processus de cavitation dépend de plusieurs paramètres tels que la fréquence ultrasonore, l'intensité, la composition de l'effluent et le type de réacteur. Le phénomène de cavitation repose sur deux composantes essentielles, la fréquence et l'amplitude des ondes ultrasonores

générées par l'émetteur (sonde ultrasonore) qui sont des paramètres déterminants pour l'efficacité de dégradation des polluants. Les valeurs optimales de fréquence et d'amplitude, afin d'avoir la meilleure efficacité de traitement, dépendent des caractéristiques de l'effluent à traiter (type de polluants, concentration, etc.) ainsi que des conditions opératoires (volume du réacteur, temps de traitement, etc.) (Gogate et Pandit, 2004).

De nombreuses études ont montré l'efficacité des procédés d'oxydation sonochimique pour dégrader certains composés organiques présents dans les eaux usées. Berlan et al. (1994) ont efficacement éliminé le phénol à la fréquence de 541 kHz. De même, Petrier et al. (1999) ont eu la même approche avec le 4-chlorophénol à 500 kHz conduisant à la formation de sous-produits caractéristiques de l'oxydation par les radicaux libre OH^\bullet .

3.7. Développements actuels et futurs des POA

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent employés pour la dégradation des polluants organiques réputés non oxydables ou difficilement oxydables par des procédés chimiques ou biologiques conventionnels. Le Tableau 3.2 indique certains avantages et inconvénients des POA lors du traitement des eaux et des effluents.

Les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) générés lors des POA sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces espèces radicalaires réagissent avec les doubles liaisons carbone/carbone et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés organiques réfractaires. Il y a trois domaines majeurs pour la recherche et le développement futurs des POA :

- i) les POA doivent davantage s'adapter et s'intégrer dans les filières existantes de traitement des eaux et des effluents. Le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ est un exemple qui peut être avantageusement appliqué dans le cas de la modernisation des usines possédant déjà un système d'ozonation;
- ii) en plus des installations moins encombrantes (compactes) et faciles d'automatisation (réduction des coûts d'opération), les recherches doivent davantage être menées pour réduire les concentrations de réactifs de manière à rendre les POA plus compétitifs que les autres procédés (chimiques, physiques ou biologiques)
- iii) les traitements combinés impliquant les POA doivent être développés pour améliorer l'efficacité des traitements biologiques, physiques et chimiques vis-à-vis des polluants (organiques, inorganiques) émergents (Gebhardt et Schroeder, 2007).

Procédés d'oxydation avancée

Tableau 3. 2 : Comparaison des différents POA (Zaviska, 2012).

Techniques	Avantages	Inconvénients
O ₃ /UV	Oxydant puissant Production relativement simple de radicaux libres Formation de H ₂ O ₂ , ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux.	Traitement onéreux Réaction limitée par le transfert de masse Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées Minéralisation souvent incomplète sous-produits inconnus.
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	Oxydant puissant Décoloration rapide de la solution minéralisation des colorants organiques.	Requiert un apport constant en H ₂ O ₂ Régénération limitée du catalyseur Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ .
H ₂ O ₂ /UV	Source importante et directe de radicaux hydroxyles	Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée Faible coefficient d'absorption de H ₂ O ₂ Production de sous-produits inconnus.
TiO ₂ /UV	Installation simple Dégradation efficace des composés organiques.	Limitation par le transfert de masse Nécessité de récupération du catalyseur après réaction Efficacité et durée de vie limitée des lampes UV.
Sonochimie	Excellent transfert de masse Plusieurs modes de dégradation : pyrolyse, cisaillement, attaque par les radicaux OH [•]	Procédé coûteux; très sensible aux caractéristiques de l'effluent.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

La qualité des eaux entrant dans les usines de production d'eau potable et dans les stations d'épuration des eaux usées est de plus en plus affectée par la contamination de composés organiques réfractaires issus de différentes industries, chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, cosmétiques, pétrolières, etc. Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des produits phytosanitaires, des organochlorés, des produits cosmétiques, etc., lesquels composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine. Les normes en matière de rejet de ces effluents vers les milieux naturels devenant de plus en plus sévères, les POA se révèlent de bons candidats pour résoudre cette problématique. Malgré cela, le développement de ces procédés dans les filières de traitement des eaux reste limité. La principale raison est que les coûts d'investissement, ainsi que les coûts opératoires sont nettement plus élevés que ceux relevant des techniques conventionnelles employées dans le traitement des eaux.

Une autre technique alternative est l'adsorption, qui a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination d'une large gamme de polluants. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites, appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse.

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles, qui ont été utilisées dans le traitement des rejets contaminés par différents polluants.

La bentonite en particulier, dont les gisements les plus importants se situent à l'ouest de l'Algérie, a montré une grande capacité d'adsorption, à l'état naturel ou à l'état modifié, pour le traitement de divers polluants notamment les polluants émergents (produits pharmaceutiques, cas de notre travail).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Acero .J.L, Benítez .F, Real .J, González .M, Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters, *J. Haz. Mat.*, 153, **2008**, 320-328.
- Albrich .J.M and Hurst .J.K, Oxidative inactivation of *Escherichia coli* by hypochlorous acid, *FEBS Lett.*, 144, **1982**, 157–161.
- Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas .P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, **2003**, 1319-1330.
- Barb .G, Baxendale .J et Hargrave .R. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 462-500, **1951**, 591-615.
- Barceló .D. Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22, 14-16. **2003**
- Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143(1-2) **2007** 128-134
- Beier .S, Cramer .C, S. Köster, C. Mauer, L. Palmowski, H. F. Schröder, et J. Pinnekamp, « Full scale membrane bioreactor treatment of hospital wastewater as forerunner for hotspot wastewater treatment solutions in high density urban areas », *Water Sci. Technol.*, vol. 63, n°1, p. 66, janv. **2011**.
- Bhowmick M. et M.J. Semmens. Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. *Water Res.*, 28, **1994** 2407-2415.
- Butler .R, Ehrenberg .S, A.R. Godley, R. Lake, L. Lytton, E. Cartmell, Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor, *Sci. Total Environ.*, 366, **2006**, 12–20.
- Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B.; Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*. 17, **1988**, 513-886.
- Chevance A., Moulin .G. Suivi des ventes de médicaments vétérinaires contenant des antibiotiques en France en 2007. *AFSSA-ANMV*, **2009**

Références bibliographiques

- Centi, G., Perathoner .S, Romeo .G, Fe/MFI as a new heterogenous Fenton-type catalyst in the treatment of wastewater from agro -industrial processes. *Studies in Surface Science and Catalysis.*, 135, **2001**, 5156-5163.
- Colobert L., Montagnon. B et Nofre. C. Effet microbicide sur Escherichia colide systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. *Ann. Inst. Pasteur*, 102(3), **1962**, 278-291.
- DALHATOU .S, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries, **2014**
- Dott .W, D. Feidieker, M. Steiof, P.M. Becker, P. Kampfer, Comparison of ex situ and in situ techniques for bioremediation of hydrocarbon-polluted soils. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 35, **1995**, 301–316.
- Drogui P., J.F. Blais et G. Mercier. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.*, 1, **2007**, 257-272
- Farhadian .M, D. Duchez, C. Vachelard, C. Larroche, Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review, *Water Res.*, 42, **2008**, 1325 – 1341.
- Farré M., Ferrer I., Ginebreda A., Figueras M., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M., Barceló .D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *Journal of Chromatography A*, 938, **2001**, 187-197
- Feitosa-Felizzola J. et Chiron .S. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *Journal of Hydrology*, 364, **2009**, 50-57.
- Fenton .H, J. H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society, Transactions.*, 65, **1894**, 899-910.
- Flotron V., C. Delteil, A. Bermond et V. Camel. Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23, **2003**, 353-376.

Références bibliographiques

- Ferro-García .M.A, J. Rivera-Utrilla, J. Rodríguez-Gordillo and I. Bautista-Toledo, Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural byproducts, *Carbon*, 26, **1988**, 363–373.
- Franceschi .M, Girou .A, A.M. Carro-Diaz, M.T. Maurette, E. Puech-Costes, Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method, *Wat. Res.*, 36, **2002**, 3561–3572.
- Galey C. et D. Palawski. Élimination des micropolluants par l’ozone couplé avec le peroxyde d’hydrogène dans le traitement de potabilisation des eaux. *L’Eau, L’Industrie, Les Nuisances*, 161, **1993**, 46-49.
- Gergova.K, Galushko.A, Petrov.N, Minkova.V, Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor, *Carbon*, 30, **1992**, 721-727.
- Gogate P.R. et A.B. Pandit. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, **2004**, 501-551.
- Goncharuk V.V., N.G. Potapchenko, O.S. Savluk, V.N. Kosinova et A.N. Sova. Study of various conditions for O₃/UV disinfection of water. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 25(5), **2003**, 487-496.
- Guieysse .B, I. Bernhoft, B.E. Andersson, T. Henrysson, S. Olsson, B. Mattiasson, Degradation of acenaphthene, phenanthrene and pyrene in a packed-bed biofilm reactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54, **2000**, 826–831.
- Haber F. and Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London (A)* 147, **1934**, 332-351.
- Hazime .R, Q. H. Nguyen, C. Ferronato, A. Salvador, F. Jaber, et J.-M. Chovelon, « Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, **2014**, 286-291.
- Heinz.L “Hybrid systems in seawater desalination – practical design aspects, present status and development perspectives, *Desalination*, 164, **2004**, 1-18.

Références bibliographiques

- Hoigné .J, H. Bader, Characterization of water quality for ozonation processes. Part II. Lifetime of added Ozone, *Sci. Eng.*, **1994**, 16, 121-134.
- Hsing H.J., P.C. Chiang, E.E. Chang et M.Y. Chen. The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, 141(1), **2007**, 8-16.
- Ikehata K et M.G. El-Din. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, **2006**, 81-135.
- Jayson .G.G, Lawless .T.A and Fairhurst .D, The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent , *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, 397-410.
- Kümmerer K. Emerging Contaminants (Chapter 3.04), *Treatise on Water Science*, Vol. 3, **2011**, 69-87
- Lai .S, E. Locci, A. Piras, S. Porcedda, A. Lai, et B. Marongiu, « Imazalil–cyclomaltoheptaose (β -cyclodextrin) inclusion complex: preparation by supercritical carbon dioxide and ^{13}C CPMAS and ^1H NMR characterization », *Carbohydr. Res.*, vol. 338, n°21, **2003**, 2227-2232.
- Lefebvre .E et B. Legube, Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eau de surface: effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Wat. Res.*, 24, **1990**, 591-606.
- Legrini .O, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, **1993**, 671-698.
- Leiknes .T, The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1, 2009, 8-12.
- Maestre .P. Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, **1991**.

Références bibliographiques

- Martinez-Huitle C.A et S. Ferro. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 35, **2006**, 1324-1340.
- McAdam .E.J, S.J. Judd, A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water, *Desalination*, 196, (1-3), **2006**, 135-148.
- Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill Co., New York, **2003**.
- Mhemdi .A, M.A. Oturan, N. Oturan, R. Abdelhedi, et S. Ammar, «Electrochemical advanced oxidation of 2-chlorobenzoic acid using BDD or Pt anode and carbon felt cathode », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 709, **2013**, 111-117.
- Millet .M. L'oxygène et les radicaux libres (1ère partie). *Bios*, 23(1-2), **1992a** 67-70.
- Millet .M. L'oxygène et les radicaux libres (2ème partie). *Bios*, 23(3), **1992b** 45-50.
- Minh T.B., Leung H.W., Loi I.H., Chan W.H., So M.K., Mao J.Q., Choi D., Lam J.C.W., Zheng G., Martin M., Lee J.H.W., Lam P.K.S., Richardson B.J. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Marine Pollution Bulletin*, 58, **2009**, 1052-1062.
- Min .B, P.J. Evans, A.K. Chu, B.E. Logan, Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors. *Water Res.*, 38, **2004**, 47-60.
- NORMAN Network, List of NORMAN Emerging Substances, **2011**.
- Ohlen .K, Chang .Y.K, Hegemann .W, Yin .C.R, Lee .S.T, Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized bed reactor, *Chemosphere*, 58, **2005**, 373-377.
- Panizza M., M. Zolezzi et C. Nicolella. Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, **2006**, 225-232.
- Parsons S. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, **2004**.

Références bibliographiques

- Pérez M. T., Torrades F., Doménech X., Péral J., Fenton and photo fenton oxidation of textiles effluents, *Water Research* 36, **2002**, 2703-2710.
- Ratnaweena .H, H. Odegaard, J. Fettig, Coagulation with prepolymerized aluminum salts and their influence on particle and phosphorus removal, *Water Sci. Technol.*, 26, **1992**, 1229–1237.
- Ravanchi .M, T. Kaghazchi, A. Kargari, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, *Desalination*, 235, **2009**, 199–244.
- Richardson, M. L., Bowron, J. M., The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy & Pharmacology*, 37, **1985**, 1-12
- Sarmah .A.K, Meyer .M.T, Boxall .A.B. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65, **2006**, 725-759
- Sips .H.J, Hamers .M.N, Mechanism of the bacterial action of myeloperoxidase: increased permeability of the Escherichia colicell envelope, *Infect. Immun.*, 31, **1981**, 11-16.
- Strelko .V and Malik .D, Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon, *J. Colloid Interf. Science*, 250, **2002**, 213–220.
- Styliidi .M, D. I. Kondarides, et X. E. Verykios, « Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 40, n°4, **2003**, 271-286.
- Suty .H, C. De Traversay et M. Coste. Application of advanced oxidation processes: present: Present and future. Dans: Proceedings of the 3rd conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment, 18 au 22 mai, Goslar, Germany, **2003**.
- Szpyrkowicz .L, Kaul .S.N et R.N. Neti. Tannery wastewater treatment by electrooxidation coupled with a biological process. *J. Appl. Electrochem.*, 35(4), **2005**, 381-390.

Références bibliographiques

- Utrera-Hidalgo .E, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-Garcia and F. Carrasco-Marin, Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions: Effect of the presence of different electrolytes, *Carbon*, 30, **1992**, 107-111.
- Venkobachar .C, Iyengar . L and Prabhakara .A.V.S, Mechanism of disinfection: effect of chlorine on cell membrane functions, *Water Res.*, 11, **1977**, 727–729.
- Vivens, Q. Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur de Strasbourg. **2002**.
- Von Gunten .U, Ozonation of drinking water : part (II).Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.*, 2003, 37, 1469-1487.
- Patnaik .P, A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances, 2e Ed., New York : Wiley, **1999**, 835-865.
- Watkinson .A.J, Murby .E.J, Kolpin .D.W, Costanzo .S.D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of The Total Environment*, 407, **2009**, 2711-2723.
- Watanabe .E, Y. Yoshimura, Y. Yuasa, et H. Nakazawa, « Immunoaffinity column clean-up for the determination of imazalil in citrus fruits », *Anal. Chim. Acta*, vol. 433, n°2, **2001**, 199-206.
- Wu .C.H et Chang .C.L. Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes: comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. *J. Hazard. Mater.*, 128(2-3), **2006**, 265-272.
- Yala, .D, Merad, .A.S, Mohamedi, .D, Ouar Korich, .M.N, Classification et mode d'action des antibiotiques. *Médecine du Maghreb*, **2001**.
- Yao .S.D.D, W.R. Haag, Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Wat. Res*, 25, **1991**, 761-773.
- Zaviska .F, Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique, **2012**