



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

En revue de l'obtention de diplôme de

**MASTER EN GENIE DE
L'ENVIRONNEMENT**

Intitulé du mémoire

**Elimination de l'acide acétique par oxydation Fenton
et par oxydation en présence d'un catalyseur
hétérogène (Charbon actif imprégné du FeSO_4)**

Présenté par :

BAKIR IMENE

KHELILI MANEL

Promoteur :

Mr.H.BALOUL .MCB . UMBB

Dirigé par:

Mr. R. GURNANOU. INJ. CRD

Soutenu devant le jury composé de :

Mr : A.R.YEDDOU. Pr. ENS

Mr : H. AMITOUCHE .MCA. UMBB

Mm: F.BOUMECHHOUR .MCA .UMBB

Co-Promoteur

Président

Examinatrice

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"...قَالَ هَذَا مِنْ فَضْلِ رَبِّي لِيَبْلُوَنِي أَأَشْكُرُ أَمْ أَكْفُرُ وَمَنْ شَكَرَ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِ وَمَنْ
كَفَرَ فَإِنَّ رَبِّي غَنِيٌّ كَرِيمٌ..."

Ma première gratitude va au tout-puissant (ALLAH), le créateur du tout, pour me donner la vie, le bénédicité et la force pour accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier à travers ces quelques lignes les nombreuses personnes qui ont contribué au succès de notre stage

*Nous tenons particulièrement à remercier Notre promoteur **Mr BALOUL.H**, pour avoir accepté la charge d'être rapporteur de ce mémoire, et pour sa disponibilité, ses pertinents conseils et pour les efforts qu'IL a consenti durant la réalisation de ce mémoire. Ce travail témoigne de sa confiance. Qu'IL trouve ici l'expression de notre reconnaissance et de notre respect.*

*Notre reconnaissance et profonde gratitude s'adresse aussi à notre Co-promoteur **Mr YEDDOU A. R**, pour son aide et ses orientations. Ce mémoire n'aurait pas été possible sans ses conseils, son aide, son appui, son encouragement, sa patience et ses critiques.*



Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

À l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Boualem.

À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère Akila

À mon cher mari salah et ma belle famille

À mon cher frère :Mohamed

À mes chères sœurs Sihem , nadjet , Loubna et khaoula qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

À mon adorable petite sœur Bouchra , qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

À tous mes professeures

À ma chère ami nessrine

À tous mes amis que j'ai connu jusqu'à maintenant. Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Sans oublier mon binôme khelili manel pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

À tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

IMENE



Dédicace

A mes grands parents

*A mes très chers parents qui m'ont
soutenus et encouragés tout au long
de ma vie, dans les bons et mauvais
moments que dieu me les garde*

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A ma chère cousine

A toute ma famille

A mes copines sans exception

A mes amis(e) qui m'ont soutenu au long de mes études

KHELILI Manel



Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction général 1

Chapitre I : Généralité sur les eaux usées

I.1 Définition des eaux usées : 3

I.2.Origine des eaux usées :..... 3

I.2.1. Origine industrielle :..... 3

I.2.2. Origine domestique :..... 4

I.2.3. Origine agricole : 4

I.3. la pollution des eaux :..... 4

I.3.1 Les différents types de pollutions des eaux :..... 4

I.3.1.1. Pollution chimique5

I.3.1.2 Pollution physique5

I.3.1.3 Pollution biologique5

I.3.1.4 La pollution organique.....5

I.3.1.5. Pollution radioactive5

I.3.1.6. Pollution thermique.....6

I.3.1.7. Pollution microbienne6

I.3.1.8 Pollution agricole.....8

I.3.1.9. Pollution par les hydrocarbures.....8

I.4. Traitement des eaux usées :..... 8

I.4.1. Traitements physico-chimiques : traitements primaires :..... 9

I.4.2. Traitements biologiques : traitements secondaires :..... 9

I.4.3. Traitement tertiaire :	10
-------------------------------------	----

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancés

II.1 Présentation des POA :	12
II.2 Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées :	14
II.3 Description et Caractéristiques de OH° :	14
II.4 Réactivité des radicaux hydroxyles	16
II.5 Les différents procédés d'oxydation avancée (POA) :	16
II.5.1 Procédés d'ozonation :	16
II.5.1.1 L'ozonation simple (O_3)	16
II.5.1.2 La peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)	17
II.5.2 Les procédés photochimiques :	17
II.5.2.1 Photolyse directe	17
II.5.2.2 Photolyse de l'ozone	17
II.5.2.3 Photolyse de H_2O_2 (système UV/ H_2O_2)	18
II.5.3 Procédé photo-Fenton :	18
II.5.3.1 Photo catalyse hétérogène avec TiO_2	18
II.5.4 Procédé Fenton :	19
II.5.4.1 Système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	20
II.5.4.2 Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents	20
II.5.4.3 Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton	20
II.5.4.3.1 Effet du pH du milieu	20
II.5.4.3.2 Effet du rapport ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	22
II.5.4.3.3 Effet d'oxygène	22
II.5.4.3.4 L'effets de la température	23
II.6 Avantages et Inconvénients des procédés d'oxydation avancée (POA)	23
II.7 Procédé Fenton hétérogène	25
II.7.1 Charbon actif :	25
II.7.1.1 Généralité	20
II.7.2 Méthodes classiques de préparation de catalyseurs hétérogènes :	26
II.7.2.1 Les méthodes par imprégnation	26

Chapitre III : Matériel et Méthodes

III.1 Introduction	28
III.2 Matériel et Méthodes	28
III.3 Polluant étudié	28
III.4 Préparation de la solution de l'acide acétique	29
III.5 Préparation du charbon actif imprégné du FeSO_4	30
III.6 Détermination de la concentration de H_2O_2 utilisé	30
III.7 Mesure du pH	35
III.8 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	35
III.9 Mesure du carbone organique total (COT)	36

Chapitre IV : Résultats et méthodes

IV.1 Introduction	38
IV.2 Influence des conditions opératoires quelques paramètres sur la réaction de Fenton	38
IV.3 Première partie : Oxydation Fenton	38
IV.4 Deuxième partie : Oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (charbon actif imprégné du FeSO_4) :	43
Conclusion générale	48

Références bibliographiques

Annexe

Résumé

Liste des figures

Chapitre I : Généralité sur les eaux usées

Figure I.1 : Le processus de traitement des eaux usées.....09

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancés

Figure II-1: Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989.....12

Figure II.2 : Différents procédés d'oxydation avancée14

Figure II.3 : Description et Caractéristiques de OH° 15

Chapitre III : Matériel et Méthodes

Figure III.1 : L'acide acétique.....29

Figure III.2 : la solution préparé de l'acide acétique.....29

Figure III.3 : Charbon actif imprégné du FeSO_433

Figure III.4 : Balance de précision électronique.....33

Figure III.5 : Agitateur magnétique.....34

Figure III.6 : pH-mètre (METTLER TOLIDO).....34

Figure III.7 : Thermo réacteur DCO (HACH)35

Figure III.8 : Thermo réacteur COT (Lange LT200).....36

Chapitre IV : Résultats et méthodes

Figure IV.1 : Rendements d'élimination de la DCO et du COT en fonction du pH ($t=60$ min).....39

Figure IV.2 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par le procédé Fenton en fonction de la $[Fe^{2+}]$ ($t = 60$)	41
Figure IV.3 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par le procédé Fenton en fonction du rapport $R = ([H_2O_2]/ [H_2O_2] s)$ ($t= 60$ min et $pH =3$).....	43
Figure IV.4 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (Charbon actif imprégné du $FeSO_4$) en fonction du pH après un temps de réaction de 60 min.....	44
Figure IV.5 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (Charbon actif imprégné du $FeSO_4$) en fonction de la concentration du charbon actif ($t =60$ min).....	46
Figure IV.6 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (Charbon actif imprégné du $FeSO_4$) en fonction Du rapport $R= ([H_2O_2]/ [H_2O_2] s)$ après un temps de réaction de 60 min.....	47

Liste de tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Les bactéries et les parasites pathogènes dans les eaux usées.....	07
---	----

Chapitre II

Tableau II-1 : Potentiel d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide pH=0 (T=25° C	12
Tableau II-2 : Différents procédés d'oxydation.....	13
Tableau II-3 : Réactions de propagation et de terminaison.....	20
Tableau II-4 : Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée.....	23
Tableau II-5 : Principales caractéristiques du charbon activé.....	25

Chapitre III

Tableau III-1 : Les propriétés physico-chimique de l'acide acétique.....	28
---	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Rendements d'élimination de la DCO et du COT pour les différents pH...39	
Tableau IV.2 : Rendements d'élimination du COT et de la DCO pour les différentes concentrations du catalyseur Fe^{+2} (t= 60 min et pH= 3).....	41
Tableau IV.3 : Rendements d'élimination de la DCO et du COT pour les différentes concentrations en H_2O_2 (t=60 min et pH=3).....	42
Tableau IV.4 : l'évolution du rendement en fonction du temps pour les différents pH (t= 60 min).....	44

Tableau IV.5 : l'évolution du rendement en fonction du temps pour les différents concentrations du catalyseur (Charbon actif imprégné du FeSO_4) ($t=60$ min et $\text{pH}=5$).....45

Tableau IV.6 : l'évolution du rendement en fonction du temps pour les différentes concentrations en H_2O_2 ($\text{pH}=5$).....47

Liste des abréviations

C : Concentration massique ou molaire en soluté (mg L⁻¹ ou m mol L⁻¹).

C₀ : Concentration initiale du bleu de méthylène (mg L⁻¹).

Fe²⁺ : Fer ferreux.

Fe³⁺ : Fer ferrique.

H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

NaOH : Hydroxyde de Sodium.

ml : Milli litre.

min : Minute.

nm : Nanomètre.

OH[•] : Radicaux hydroxyles.

POA : procédé d'Oxydation Avancée.

V : Vitesse cinétique de dégradation.

λ : Longueur d'onde (nm).

R : Rendement ou taux de dégradation (%).

R: Rapport [H₂O₂]/ [H₂O₂] s.

R[•]: Radical organique .

T : Température.

t : Temps de dégradation exprimé en min.

DCO : La demande chimique en oxygène.

COT : Carbone organique total.

DBO₅ : La demande biochimique après 5 jours (mg/ L).

hν : Intensité lumineuse de longueur d'onde.

pH : Potentiel hydrogène.

TiO₂ : Dioxyde de titane.

UV : Ultra-violet.

ERU : Les eaux résiduaires urbaines.

MES: Matières en Suspensions.

FeSO₄ : Sulfate de fer.

KMnO₄ : permanganate de potassium.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

K₂Cr₂O₇ : dichromate de potassium.

C.A : Charbon actif.

CA.i : Charbon actif imprégné.

Introduction générale

Introduction général

De nos jours, avec l'essor et le développement des activités humaines, diverses substances chimiques sont détectées dans l'environnement dont plusieurs se sont avérées dangereuses et ont révélé des effets toxiques sur les organismes aquatiques, terrestres ainsi que sur l'homme [1]. On parle donc des eaux usées chargées en substances polluantes déversées dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable qui est un motif de préoccupation croissante [2].

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, l'eau et autres ions minéraux [3].

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux $\text{HO}\bullet$, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E_0 = 2,8 \text{ V}$). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) soit par photocatalyse (UV/TiO_2 , UV/Fe^{2+}) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques [3].

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination et la dégradation de l'acide acétique (DCO et COT) par oxydation Fenton et par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (charbon actif imprégné du FeSO_4), avec l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimique tels que l'effet de la concentration des catalyseurs, le pH du milieu, l'effet de la concentration en H_2O_2 .

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- **Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : les eaux usées et leurs origines, la pollution des eaux et les différents types de traitement des eaux usées.
- **Le deuxième chapitre** présentera une revue sur les procédés d'oxydation avancés (les différents types de POA seront précédés ainsi que les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles).
- **Dans le troisième chapitre** seront décrites les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.
- **Dans le dernier chapitre**, nous présenterons les résultats obtenus sur les essais de dégradation de l'acide acétique par le procédé Fenton et le procédé basé sur une catalyse hétérogène (Charbon actif imprégné du FeSO_4) et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation de l'acide acétique.

Enfin ce travail se terminera par une conclusion générale qui regroupera les principaux résultats de notre mémoire et quelques recommandations.

Chapitre I : Généralités sur les eaux usées

I. généralités sur les eaux usées :

Une fois qu'une eau est utilisée par l'homme ou l'industriel, elle est rejetée. On parle alors d'eau usée. Dans les deux cas, la règle est la même : il faut traiter une eau usée, avant de la rejeter dans le milieu naturel.

I.1 Définition des eaux usées :

Les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes [4].

Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles) [5].

On peut classer comme eaux usées, les eaux d'origine urbaines constituées par des eaux ménagère (lavage corporel et du linge, lavage des locaux, eaux de cuisine) et les eaux de vannes chargées de fèces et d'urines ; toute cette masse d'effluents est plus ou moins diluée par les eaux de lavage de la voirie et les eaux pluviales. Peuvent s'y ajouter suivant les cas les eaux d'origine industrielle et agricole, apparaît comme un liquide trouble, généralement grisâtre, contenant des matières en suspension d'origine minérale et organique à des teneurs extrêmement variables [6].

I.2.Origine des eaux usées :

I.2.1. Origine industrielle :

Les déchets et les effluents industriels définissent largement la qualité et le degré de pollution de ces eaux usées. Les établissements industriels utilisent une quantité importante d'eau qui tout en restant nécessaire à leur bonne marche, n'est réellement consommée qu'en très faible partie le reste est rejeté [6]. On peut néanmoins, faire un classement des principaux rejets industriels suivant la nature des inconvénients qu'ils déversent :

- Pollution due aux matières en suspension minérales (Lavage de charbon, carrière, tamisage du sable et gravier, industries productrices d'engrais phosphatés....) ;
- Pollution due aux matières en solution minérales (usine de décapage, galvanisation...)

- Pollution due aux matières organiques et graisses (industries agroalimentaires, équarrissages, pâte à papier...);
- Pollution due aux rejets hydrocarbonés et chimiques divers (raffineries de pétrole, porcherie, produits pharmaceutiques.....);
- Pollution due aux rejets toxiques (déchets radioactifs non traités, effluents radioactifs ou déchets nucléaires).

I.2.2. Origine domestique :

Les effluents domestiques sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines : urines, fèces (eaux vannes) et eaux de sanitaire et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières minérales [4].

I.2.3. Origine agricole :

Ce sont des eaux qui ont été polluées par des substances utilisées dans le domaine agricole. Dans le contexte d'une agriculture performante et intensive, l'agriculteur est conduit à utiliser divers produits d'origine industrielle ou agricole dont certains présentent ou peuvent présenter, des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux [5]. Il s'agit principalement :

- Des fertilisants (engrais minéraux du commerce ou déjections animales produites ou non sur l'exploitation) ;
- Des produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides,...) [5].

I.3. la pollution des eaux :

L'eau est le réceptacle de beaucoup de rejets d'habitation, de collectivités et d'industries. Il est donc inévitable qu'il y ait des eaux souillées. Celles-ci s'infiltrant dans le sol où elles peuvent polluer les eaux souterraines ; ou bien s'écoulent sur le sol ou dans les égouts et sont évacuées soit dans les cours d'eau, soit directement vers la mer.

Il est à considérer ; de façon générale, que la pollution des eaux est une conséquence de l'homme mis à part les phénomènes naturels.

I.3.1 Les différents types de pollutions des eaux :

Les causes de la pollution se sont étendues avec l'accroissement de la population et le développement accéléré des techniques industrielles moderne. Selon leur nature on distingue divers types de pollution [7].

I.3.1.1. Pollution chimique :

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont dégradables [8].

I.3.1.2 Pollution physique :

Quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe ; la pollution mécanique (effluents solides) la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines, eaux de refroidissement) et la pollution atomique (résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [8].

I.3.1.3 Pollution biologique :

La pollution micro-biologique qui se développe conjointement à la pollution organique par une prolifération de germes d'origines humaine ou animale dont certains sont éminemment pathogènes, et les micro-organismes : bactéries fécales, virus, parasites [9].

I.3.1.4 La pollution organique :

Elle est engendrée par le développement des eaux usées domestiques ou des eaux résiduaires provenant des industries textiles, papeteries, industries de bois, de raffineries et d'abattoirs.

Ces matières organiques qui se présentent aussi bien en suspension (particules solides) qu'en solution dans l'eau sont appelées à devenir des polluants lorsqu'elles sont déversées en quantités massives ou de façon répétée dans les espaces limités.

Les matières organiques peuvent être biodégradables c'est-à-dire susceptibles d'être détruites par autoépuration grâce aux micro-organismes présents dans l'eau qui se nourrissent de cette pollution, mais entraînent en contre partie une consommation importante d'oxygène dissous. D'autres matières organiques peuvent être non biodégradables.

I.3.1.5. Pollution radioactive :

La radioactivité libérée dans l'eau peut provenir d'une radioactivité naturelle (certaines eaux d'origine profonde), ou d'une contamination liée à des retombées atmosphériques (explosion nucléaires), des champs de rayonnements d'origine industrielle ou enfin des contaminations accidentelles de l'eau à partir des rejets des installations des centrales nucléaires.

Les dommages causés par l'accumulation accidentelle de radioéléments dans l'organisme se présentent sous forme de lésions biologiques (irradiations, brûlures, cancer...) et par des répercussions d'ordre génétique grave, en particulier les malformations congénitales parmi la descendance.

I.3.1.6. Pollution thermique :

Ce type de pollution est causé par les rejets d'eaux chaudes provenant des systèmes de refroidissement des centrales thermique ou nucléaires en particulier. Ces eaux chaudes provoquent la réduction de la teneur en oxygène dissous de l'eau et peut avoir des actions néfastes sur la faune.

I.3.1.7. Pollution microbienne :

C'est une pollution d'origine humaine et animale ; elle est engendrée par les rejets urbains. Elle est dangereuse surtout s'il y a dans l'eau des micro-organismes pathogènes (E-coli, Streptocoques fécaux...) qui peuvent être à l'origine des maladies infectieuses.

Les micro-organismes comprennent par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes. Ils proviennent dans leur immense majorité des matières fécales. Le pouvoir pathogène des micro-organismes (ou pathogène excité) dépend de plusieurs facteurs qui sont les facteurs concernant la physiologie de l'hôte infecté [10].

- **Les bactéries :**

Les bactéries sont des organismes unicellulaire simple et sans noyau leur taille est compris entre 0,1 et 10 μm la quantité moyenn de bactéries dans les fèces est d'environ 10¹² bactéries /g. la majorité de ces bactéries ne sont pas pathogènes .

Par ailleurs les bactéries pathogènes vont se trouver en compétition avec les bactéries autochtones ce qui limitera leur développement.

Les eaux usées contiennent en moyenne 10⁷ à 10⁸ bactéries /l la concentration en bactéries pathogènes est de l'ordre de 10⁴/l. le nombre de germes peut être multiplié par 1000 dans les eaux de rivières après un rejet urbain ; ainsi, le nombre de coliformes fécaux passe de 10³ à 10⁶ par millilitre après la zone de rejet d'une station d'épuration qui collecte les eaux usées d'une grande ville [7] .

- **Les protozoaires :**

Les protozoaires sont des organismes unicellulaires munis d'un noyau plus complexes et plus gros que les bactéries. La plupart des protozoaires pathogènes sont des organismes parasites c'est-à-dire qu'ils se développent aux dépens de leur hôte. Certains protozoaires adoptent au cours de leur cycle de vie une forme de résistance appelée kyste. Cette forme peut citer parmi ceux-ci **entamoeba histolytica**, responsable de la dysenterie amibes encore **glardia lambila**.

- **Les helminthes**

Les helminthes sont des vers multicellulaires tout comme les protozoaires, ce sont majoritairement des organismes parasites. Les œufs d'helminthes sont très résistants et peuvent notamment survivre plusieurs semaines voire plusieurs mois sur les sols ou les plantes cultivées. La concentration en œufs d'helminthes dans les eaux usées est de l'ordre de 10^3 œufs/l.

Le tableau regroupe les principales bactéries, protozoaires et helminthes que l'on trouve dans les eaux usées, avec les pathologies qui leur sont associés [7].

Tableau I-1 : Les bactéries et les parasites pathogènes dans les eaux usées : [11]

Organisme	Maladie	Voies de contamination principale
Bactérie pathogène		
Salmonella	Typhoïde ; paratyphoïde	Ingestion
Shigella	Dysenterie bacillaire	Ingestion
Escherichia coli	Gastro-entérite	Ingestion
Yersinia	Gastro-entérite	Ingestion
Leptospira	Leptospirose	Cutanée/inhalation/ingestion
Legionella	Légionellose	Inhalation
Mycobactérie	Tuberculose	Inhalation
Protozoaires		
Entamoeba histolyca	Dysenterie amibienne	Ingestion
Giardia lamblia	Diarrhée, malabsorption	Ingestion
Balantidium	Diarrhée bénigne	Ingestion
Organisme	Maladie	Voies de contamination principale
Toxoplasma	Toxoplasmose, faible fièvre	Inhalation/ingestion
Microsporidien	Diarrhée,	Ingestion

I.3.1.8 Pollution agricole :

Elle est causée principalement par l'utilisation irrationnelle des engrais chimiques et des pesticides.

I.3.1.9. Pollution par les hydrocarbures :

Les hydrocarbures sont divisés en deux groupes de substances :

1. Les composés organiques volatiles (C.O.V) sont représentés surtout par les alcènes, les benzènes, le toluène. Ce sont des produits qui peuvent être déversés accidentellement dans le milieu naturel (par exemple par les fissures des réservoirs des stockages, enfouis-en sous sols),
2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (H.A.P), tels que le benzo pyrène, le benzol(k) fluoranthène. Les hydrocarbures responsables de la pollution des eaux peuvent provenir de nombreuses sources : Les effluents éliminés par l'industrie pétrolière, la pétrochimie, les ateliers de sidérurgie, les usines à gaz, les citernes, les réservoirs et les navires pétrolières.

I.4. Traitement des eaux usées :

Les différentes méthodes de traitements des eaux usées peuvent être classées en trois catégories : les traitements primaires, secondaires et tertiaires.



Figure I-1 Le processus de traitement des eaux usées [12].

I.4.1. Traitements physico-chimiques : traitements primaires :

La première phase d'épuration est la plus grossière, car elle est constituée d'un prétraitement éliminant tous les éléments solides volumineux et grossiers (sables, corps gras) qui pourraient endommager les installations par la suite. Il est à noter qu'avec ce prétraitement, 35% des éléments polluants sont retirés [12]. Tout d'abord, l'eau passe à travers des grilles pour récupérer tous les éléments solides. La vitesse d'écoulement de l'eau issue de ce traitement subit ensuite un ralentissement pour que les particules de petite taille sédimentent (boues primaires) et que les autres objets moins denses remontent à la surface. Malgré ce traitement primaire, il reste toujours dans l'eau tout ce qui y est dissous: éléments azotés, phosphatés, composés actifs et des particules fines.

I.4.2. Traitements biologiques : traitements secondaires :

Le traitement biologique permet d'éliminer tous les polluants dissous en utilisant des micro-organismes qui vont les dégrader [13]. Il existe deux types de processus de biodégradation [14] :

- les bactéries utilisant les micropolluants comme source de carbone et d'énergie.

- la dégradation totalement ou partiellement des polluants par les bactéries sans s'en servir comme source de carbone.

Des aérateurs peuvent être utilisés pour brasser l'air et optimiser l'activité des bactéries [15]. Ces processus induisent la formation de boues au fond des bassins (clarificateur) qui sont récupérables après. Les polluants sont alors digérés par ces êtres vivants microscopiques et transformés en boues [16]. Une partie de ces boues retourne dans les bassins pour éviter une très grande perte en bactéries. En effet, le traitement biologique reste le procédé le plus efficace pour restaurer la qualité de l'eau en se débarrassant des polluants, malgré une élimination difficile des phosphates, des éléments toxiques et des polluants non biodégradables. D'ailleurs, il est indispensable de ne pas baisser la température au dessous de 5C° sinon l'activité bactérienne sera stoppée. Les STEP utilisent rarement les traitements tertiaires, c'est pourquoi il reste encore dans l'eau rejetée (eaux de surfaces) quelques substances dangereuses mal éliminées, et qui nécessite un contrôle et des mesures dans le but de connaître les qualités du cours d'eau.

I.4.3. Traitement tertiaire :

Le traitement tertiaire peut être à la fois biologique et physico-chimique. En effet, ce traitement est réalisé après le traitement primaire et secondaire et regroupe un ensemble de techniques destinées à réduire la concentration des éléments nutritifs résiduels (comme le phosphore et l'azote), polluants organiques résistants et des éléments traces métalliques [17]. C'est pour cela que les traitements tertiaires sont classés comme des traitements complémentaires qui deviennent nécessaires, pour assurer une meilleure réduction de ces substances dans les milieux naturels. On distingue différents types de traitements [12].

- Filtration biologique par la technique d'affinage (pour l'élimination des MES ou la DBO₅),
- Déphosphoration chimique,
- Elimination de la DCO,
- Désinfection (traitement par UV ou ozone).

L'eau est passée par différents réservoirs avec des bactéries et dans des conditions différentes. Ensuite, les boues sont récupérées lors d'un nouveau passage dans un clarificateur. Le traitement en UV est utilisé pour dénaturiser les molécules non traitées qui sont sensibles à ces rayons.

Chapitre II : Les procédés d'oxydations avancés

II. Les procédés d'oxydation avancés

II.1 Présentation des POA :

Ces 20 dernières années, comme l'illustre la Figure II-1, de nombreux travaux de recherche ont été focalisés sur les POA.

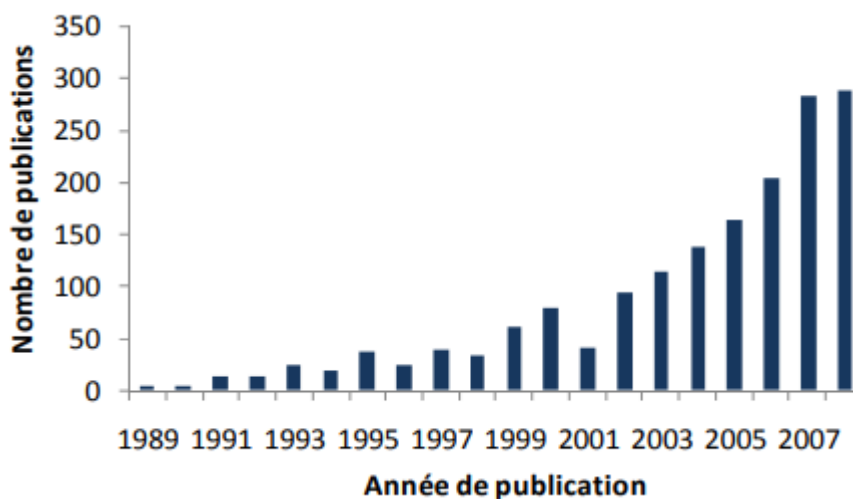


Figure II-1: Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989 [19].

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$, à température et pression ambiantes 20 et 21 $^\circ\text{C}$. Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tableau II-1) car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par son non sélectivité.

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

Réaction redox	E° (V/ ENH) (pH=0)
$\text{XeF} + e^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$2 \text{OF}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{HF}$	3,29
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,7
$\text{HO}^\bullet + e^- \rightarrow \text{HO}^-$	2,33
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{HClO}_2 + 3 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23

D'autres oxydants tels que XeF et OF₂ ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites et de leur propension à former des trihalométhanes cancérigènes [22]. Par contre, les oxydants non halogénés et non métalliques (HO[•], O₃, H₂O₂), sont attractifs pour les traitements de l'eau.

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles: l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau II-2 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau II-2 : Différents procédés d'oxydation

Procédés non photochimiques	Procédés photochimique
Peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂) Procédé Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂) Sonochimie Radiolyse Electro-Fenton Oxydation électrochimique	UV/H ₂ O ₂ UV/H ₂ O ₂ /O ₃ Photo-Fenton Photocatalyse hétérogène Sonophotocatalyse Photolyse de l'eau (UV-V/H ₂ O)

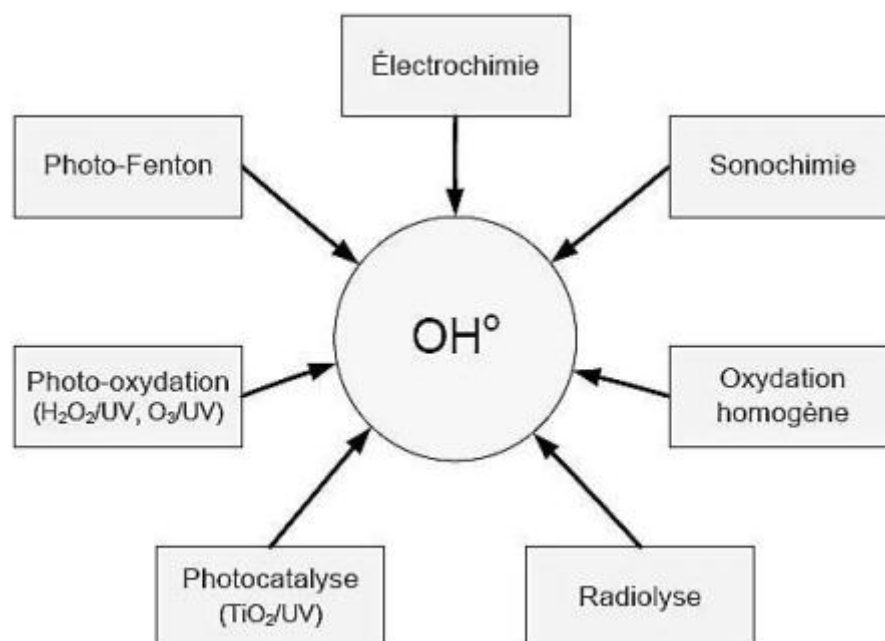


Figure II-2 Différents procédés d'oxydation avancée [23].

II.2 Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées :

Les POA sont utilisés : [24]

- ✓ Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- ✓ Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- ✓ En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO₅/DCO).
- ✓ Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L) [24].

II.3 Description et Caractéristiques de OH°:

Le radical hydroxyle (OH°) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et 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.

Le radical $\text{OH}^\bullet$ a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques. [25].

La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre 10^7 et $10^{10} \text{ L.mol}^{-1}$ en solution aqueuse [23]. Le radical hydroxyle peut réagit avec les différents composées organiques comme suit [26] :

- réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques.
- présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
- réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
- réagit plus rapidement avec les aromatiques porteurs de groupements activant ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$).
- réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les poly substitués.

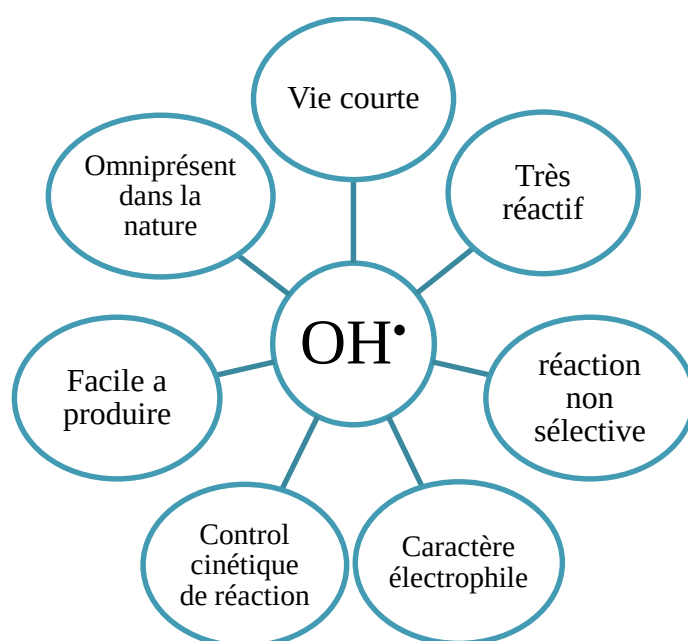
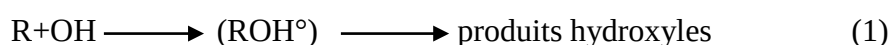


Figure II-3 : Description et Caractéristiques de $\text{OH}^\bullet$ [26]

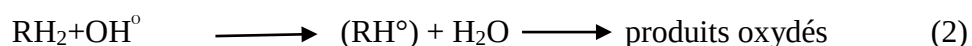
II.4 Réactivité des radicaux hydroxyles : [26]

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (1) et (2) ont été proposées par STRIOLLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

- **1^{er} cas** : addition du radical $\text{OH}^\bullet$ sur le composé organique R



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



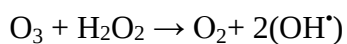
Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison [27].

II.5 Les différents procédés d'oxydation avancée (POA) :

II.5.1 Procédés d'ozonation :

II.5.1.1 L'ozonation simple (O_3) :

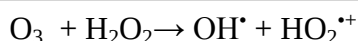
Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ($E^\circ (\text{O}_3/\text{O}_2) = 2,07 \text{ V}$), il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique suivant :



Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires [28].

II.5.1.2 La peroxonation (H_2O_2/O_3) :

Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suit :



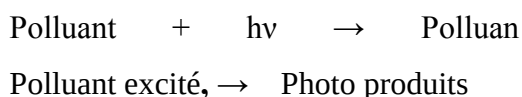
Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction en plus de la faible solubilité d' O_3 et la forte consommation énergétique [23].

II.5.2 Les procédés photochimiques :

Les procédés photochimiques constituent autre type de procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux. On cite par exemple la photolyse directe, la photolyse de l'ozone, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et le procédé photo-Fenton [25].

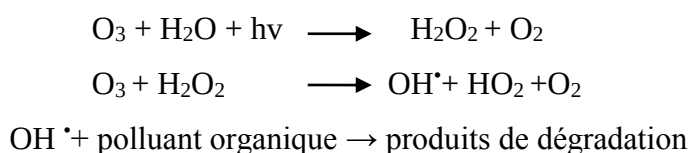
II.5.2.1 Photolyse directe :

Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière UV ou visible par le polluant étudié. On peut schématiser de la manière suivante les principales étapes du procédé :



II.5.2.2 Photolyse de l'ozone :

L'ozone absorbe les radiations UV en solution aqueuse pour se transformer en peroxyde d'hydrogène qui à son tour réagirait avec une molécule d'ozone conduisant à la formation du radical hydroxyle selon les réactions suivantes :



Outre son prix élevé, ce procédé reste limité en application car il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [29, 27].

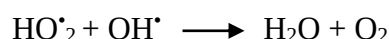
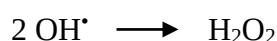
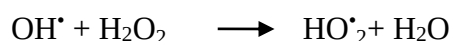
II.5.2.3 Photolyse de H_2O_2 (système UV/ H_2O_2) :

La photolyse de H_2O_2 est plus avantageuse que l'ozonation et son application est moins complexe. C'est un processus photochimique indirect basé sur la photolyse de H_2O_2 par la lumière UV ($\text{UV} \leq 300 \text{ nm}$) pour donner des radicaux hydroxyles :



La production des radicaux hydroxyles permet d'initier des mécanismes radicalaires.

Les principales réactions sont :



Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de H_2O_2 qui est un oxydant bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de H_2O_2 est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction de H_2O_2 en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique ($98,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux [30].

II.5.3 Procédé photo-Fenton :

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, Car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en Raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons [31]. Dans ce processus, les promoteurs de radical hydroxyle sont Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est assistée par des irradiations UV conduisant à ce qu'on appelle le procédé photo-Fenton. Ce procédé peut utiliser les UVA ($\lambda = 315\text{-}400 \text{ nm}$), UVB ($\lambda = 285\text{-}315 \text{ nm}$), et UVC ($\lambda < 285 \text{ nm}$) comme source d'énergie [29].

II.5.3.1 Photo catalyse hétérogène avec TiO_2 :

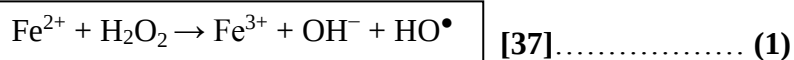
La photo catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo catalytique peut être divisé en deux étapes :

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.

En milieu liquide, le passage d'une onde sonore et plus particulièrement d'une onde ultrasonore provoque le phénomène de cavitation : des bulles de vapeur se forment puis disparaissent dans la solution. Cette disparition est accompagnée d'un transfert rapide, intense et local d'énergie vers le solvant [30]. La faible densité d'énergie du champ acoustique est donc convertie en forte densité d'énergie au voisinage des bulles : des micros domaines à haute température sont créés de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et dont la température varie entre 750 K et 6000 K selon la technique et les conditions employées [29].

II.5.4 Procédé Fenton :

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton [Fenton, 1894] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau [32]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions de fer ferreux (Fe^{2+}) selon l'équation (1) :



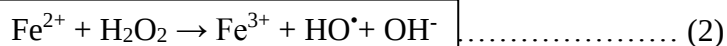
Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (1), réagissent très rapidement.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- Les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine [32].

II.5.4.1 Système (H₂O₂/Fe²⁺) :

Le système (H₂O₂/Fe²⁺), connu sous le terme de réactif de Fenton a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel [33], qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux [34]. A pH acide (pH < 3 à 4), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux par (H₂O₂/Fe²⁺) est constitué par la réaction de Fenton :



Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques (R[•] ou ROO[•] en présence d'oxygène), (Tableau II-3). Les radicaux organon peroxy se décomposent pour générer des sous-produits plus oxygénés ; fragmentation des sous-produits par clivage des liaisons carbone-carbone, et des radicaux secondaires (HO₂[•] / O₂[•], R[•], RO[•], etc.) [26].

Tableau II-3 : Réactions de propagation et de terminaison [27].

Reactions	Constantes cinétiques des réactions (Mol ⁻¹ s ⁻¹)
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^7$
$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3 \cdot 10^8$
$\text{HO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^{10}$
$\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\bullet$	$10^8 - 10^9$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8 \cdot 10^5$
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^9$
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5 \cdot 10^9$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2]$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 10^3$

II.5.4.2 Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents :

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation, précipitation. Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de [2,0 à 4,0] avec une valeur optimale à pH = 2,8 déterminée par Pignatello [26].

Au-delà des valeurs de pH comprises entre [3,0 et 4,0] 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 complication, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de ligands organiques implique d'autres inconvénients, 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.

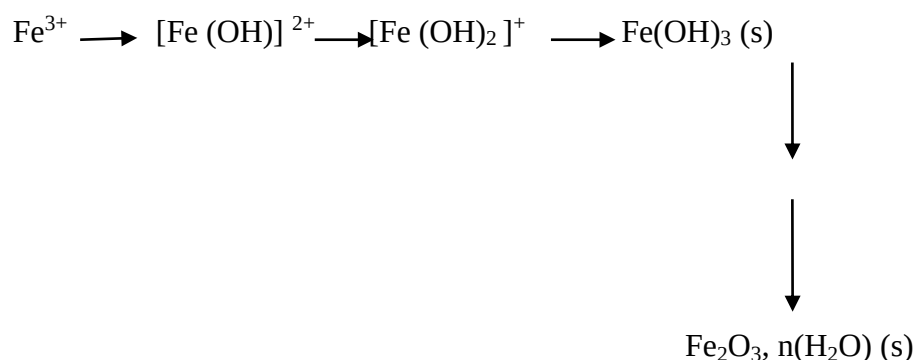
II.5.4.3 Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton :

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du procédé Fenton : la taille et la conception du réacteur utilisé dans le traitement des eaux ainsi que les conditions opératoires telles que les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, acide utilisé pour ajuster le pH, température, etc...), le rapport des réactifs et le mode d'injection, influencent fortement l'efficacité du traitement.

II.5.4.3.1 Effet du pH du milieu :

Le pH est un facteur très important dans les POA et principalement dans le procédé Fenton car il influe directement sur la vitesse de dégradation du polluant. Ceci est dû à la spéciation du fer car la disponibilité du métal libre dépend de ce paramètre. En absence de H_2O_2 et dans un milieu fortement acide ne contenant que des ions non complexant tels que NO_3^- , ou ClO_4^- , le Fe^{3+} se trouve sous forme d'ion ferrique hexa hydraté $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que nous présenterons par la suite par Fe^{3+} .

En fonction de la concentration totale de fer, de la nature du contre ion du sel utilisé et de la force ionique du milieu, le Fe^{3+} donne des réactions d'hydrolyse par augmentation du pH du milieu selon la séquence de réactions suivantes :



D'après les expériences, l'efficacité de la dégradation est optimale pour des valeurs de pH comprises entre [2,8 et 4,5] [35].

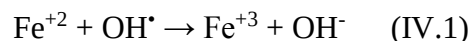
D'autre part, abaisser le pH en dessous de 2 entraîne l'apparition de nombreux aquacomplexes de fer et l'hydratation H_2O_2 en $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, plus stable et donc moins réactive avec les ions Fe^{2+} [36].

II.5.4.3.2 Effet du rapport ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :

La vitesse de la réaction augmente par augmentation de la concentration de H_2O_2 .

Cependant le H_2O_2 réagit avec les ions Fe^{2+} non seulement pour former les $\cdot\text{OH}$ mais aussi pour les consommer [37,26]. Donc il est clair que le rapport ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) affecte les vitesses de production des $\text{OH}\cdot$ et par conséquent on doit utiliser un rapport optimal de ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Il y a aussi possibilité d'assister à la réaction suivante :



II.5.4.3.3 Effet d'oxygène :

La présence d'oxygène dans le milieu réactionnel provoque une diminution du rendement quantique de la production de Fe^{2+} (provenant de la réduction de Fe^{3+}). Bulmer et Sulzberger (1999) ont étudié ce facteur dont l'objectif est de maintenir une concentration typique d'oxygène constante d'un système naturel [35].

Utset et al (2000) ont trouvé qu'on peut substituer le H_2O_2 par l' O_2 dans le procédé Fenton mais cette substitution ne peut être appliquée que dans des cas exceptionnels. Dans

n'importe quel procédé d'oxydation avancée l'oxygène joue un rôle important dans la dégradation des polluants, en affectant les vitesses de dégradation, le type et la distribution des intermédiaires réactionnels et le niveau de la minéralisation du carbone organique.

II.5.4.3.4 L'effets de la température : [38]

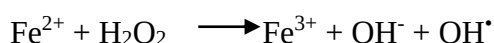
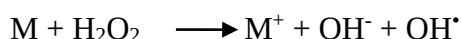
L'énergie d'activation de la réaction fenton (réaction d'amorçage de la chaîne radicalaire mise en jeu dans le procédé Fenton). étant très faible l'effet de la température sur la vitesse de production des radicaux hydroxyles n'est pas significatif toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante entre 20 et 25 C°.

II.6 Avantages et Inconvénients des procédés d'oxydation avancée (POA) :**Tableau II-4** Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée [39, 40].

Technique	Avantages	Inconvénients
Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)	- Elimine des produits Résistant à la biodégradation. - Efficace pour l'élimination des colorants. - Applicable aux polluants liquides et solides - Simple mise en œuvre - Oxydant puissant	- Nécessité d'un apport constant en H_2O_2. - Régénération du catalyseur limité.
(UV/H_2O_2) ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2} / \text{UV}$)	- Source directe de radicaux hydroxyles. - Activation par UV et/ou sel de fer (II, III). - Rendement quantique de la photolyse ~ 1.	- Transport, stockage et manipulation de H_2O_2 - Ajout de réactif chimique. - Efficacité et durée de vie de lampe limitée. - Coefficient d'absorption H_2O_2 faible. Eaux usées troubles posent des problèmes.
(TiO_2/UV)	- Installation simple. - Dégradation efficace des polluants organiques. - TiO_2 synthétise à partir d'éléments disponibles industriellement sans nuisance écologique.	- Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. - Nécessité de récupération du catalyseur après réaction. - Limitation par le transfert de masse. - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. - Eaux usées troubles posent des problèmes.
Electro-Fenton	- Simple utilisation. - Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe^{+2}, Fe^{+3}) - Minéralisation efficace des produits aromatiques.	- Efficacité de courant diminue au court du traitement. - Réaction parasite (production de H_2 pour des courants trop forts). - Précipitation de Fe^{+3} pour des pH trop élevés.

II.7 Procédé Fenton hétérogène :

Dans ce procédé on utilise des catalyseurs solides pour assurer la réaction de Fenton. Ces catalyseurs peuvent être à base de Fer ou à base d'autres métaux de transition tel que les oxydes Cu, Zn, Mn. Les catalyseurs hétérogènes peuvent être obtenus en supportant les métaux de transition sur un support tel que l'alumine activée, le charbon actif, la zéolithe activée.



Avec : M= catalyseur hétérogène

Les avantages des procédés Fenton hétérogène :

- ✓ Possibilité de récupération de catalyseur et sa réutilisation dans d'autre cycle de traitement.
- ✓ Possibilité d'utilisation de catalyseur en colonne.
- ✓ Deux paramètres doivent être pris en considération :

1. Stabilité du catalyseur : c'est-à-dire que le catalyseur a la même action même après plusieurs utilisations. En générale la stabilité n'est pas parfaite le fait que les sous produits de l'oxydation peuvent empoisonner le catalyseur (les sites actifs de catalyseur).

2. Phénomène de transfert de matière : contrairement à la catalyse homogène la catalyse hétérogène est sujette au phénomène de transfert de matière notamment la diffusion qui limite la vitesse de la réaction.

II.7.1 Charbon actif :

II.7.1.1 Généralité :

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

Tableau II-5 : Principales caractéristiques du charbon activé [41]

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55-1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g . Plus cette surface est grande plus le charbon a activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'adsorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon active utilisé.

Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau [41].

II.7.2 Méthodes classiques de préparation de catalyseurs hétérogènes :

II.7.2.1 Les méthodes par imprégnation :

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- l'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant,
- le séchage du solide imprégné,
- la calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre.

Il faut dans la mesure du possible éviter :

- Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal), les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple),
- les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support [42].

1. Le séchage

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80C° et 200C° afin d'éliminer le solvant. Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, la présence de composés ioniques fortement liés à la surface des pores dont l'énergie de liaison est beaucoup plus importante que celle nécessaire à l'évaporation du solvant, rend l'étape de séchage anodine .

Par contre, il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques lors d'une imprégnation sans interaction. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation [42].

Selon certains auteurs, la qualité du produit obtenu dépend du contrôle et de la maîtrise des paramètres clés du processus de séchage à savoir :

- la composition de l'atmosphère du séchoir,
- du couplage des cinétiques de transfert de chaleur et de matière,
- le niveau de température.

2. La calcination

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (400C° à 600C°).

Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique.

Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu:

- décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur,
- modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques.

La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité [42].

Chapitre III : Matériel et Méthodes

III.1 Introduction:

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques.

III.2 Matériel et Méthodes :

L'utilisation des substances organiques dans l'industrie sans traitement, est la dégradation de la qualité des eaux qui se répercute sur la santé de l'être humain. Dans ce chapitre, nous allons voir les produits et matériels ainsi que la méthodologie expérimentale utilisés pour la dégradation du polluant : Acide Acétique (A.A) par procédé Fenton en phase homogène.

Nous présentons en premier lieu, la technique du dosage du H_2O_2 et la solution de l'acide acétique ainsi que les réactifs utilisés pour la dégradation de notre polluant.

III.3 Polluant étudié :

Dans cette étude nous nous intéressons à un polluant L'acide acétique ou acide éthanoïque est un acide carboxylique avec une chaîne carbonée en C_2 , analogue à l'éthane [43]. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques de ce polluant sont présentées dans le tableau (III.1) :

Tableau III-1 : Les propriétés physico-chimique de l'acide acétique.

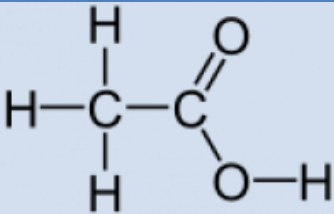
Nom usuel	Acide acétique ou acide éthanoïque
Structure	
Formule moléculaire	$C_2H_4O_2$
Masse molaire (g/mol)	60,05
Densité (kg)	1,05
Point de fusion ($^{\circ}C$) de l'acide acétique	16,6
Pureté	99%
Point d'ébullition ($^{\circ}C$) de l'acide acétique	118,1



Figure III-1 : L'acide acétique.

III.4 Préparation de la solution de l'acide acétique :

La solution mère de l'acide acétique de concentration 30 mg / L a été préparée en mettant 2,89 ml dans un litre d'eau distillée, après on fait une dilution de 100 fois, en mettant 10ml de la solution mère dans 1000 ml complété de l'eau distillée. On prélève chaque fois 100ml de la solution diluée.



Figure III-2 : la solution préparée de l'acide acétique.

II.5 Préparation du charbon actif imprégné du FeSO_4 :

On prépare une solution aqueuse de 8 ml contenant 1,36 g de FeSO_4 . On verse cette solution sur 10 g de charbon actif (en grain), après on le met dans une étuve pendant 2h à 105°C afin d'assurer un bon séchage. Au final, on procède à sa calcination en le mettant dans le four à moufle pendant 1h à 500°C .



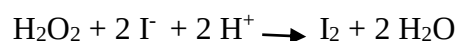
Figure III-3 : Charbon actif imprégné du FeSO_4 .

III.6 Détermination de la concentration de H_2O_2 utilisé :

▪ Méthode iodométrique :

Principe :

La méthode iodométrique est basée sur l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide, la réaction étant catalysée par le molybdate d'ammonium :



L'iode libéré est titré en retour par une solution titrée de thiosulfate de sodium :



Mode opératoire:

Dans une fiole conique de 250 ml, ajouter :

- environ 20 ml d'eau dé ionisée,
- 1 ml d'acide sulfurique N,
- 10 ml de la solution de KI à 0,1 mol/L,
- un volume VE (ml) d'échantillon à doser, généralement compris entre 1 ml et 200 ml,
- environ 0,5 ml de la solution de molybdate d'ammonium à 15 g/L

Titrer par la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N jusqu'à décoloration, en ajoutant l'indicateur d'iode en fin de décoloration. Soit V le volume (en ml) de thiosulfate nécessaire.

Expression des résultats

Lorsque l'on utilise la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N préconisée ci-dessus, la concentration en peroxyde d'hydrogène se calcule comme suit :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mol/L} = 0,1 \text{ V/VE.}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ g/L} = 3,4 \text{ V/VE.}$$

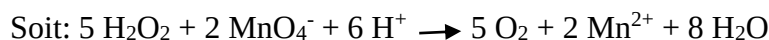
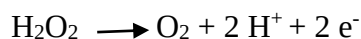
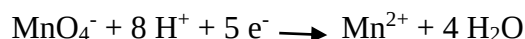
Avec :

V = volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N utilisé pour le titrage,

VE = volume d'échantillon à doser.

▪ Méthode manganométrique :**Principe**

Le permanganate de potassium est réduit par le peroxyde d'hydrogène :



Cette réaction peut faire l'objet d'un dosage volumétrique simple, le point d'équivalence correspondant à la disparition de la coloration violette du permanganate de potassium.

Mode opératoire :

Dans une fiole conique de 250 ml, ajouter :

- environ 20 ml d'eau dé ionisée,
- 1 ml d'acide sulfurique N,
- un volume V E (ml) d'échantillon à doser, généralement compris entre 1 ml et 200 ml).

Titrer avec la solution de permanganate de potassium 0,1 N jusqu'à décoloration.

Soit V_{KMnO_4} le volume de permanganate de potassium 0,1 N utilisé.

Expression des résultats :

La concentration molaire en peroxyde d'hydrogène se calcule en utilisant la concentration molaire en permanganate de potassium (ici 0,02 mol/L), grâce à la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 5[\text{KMnO}_4] \cdot V_{\text{KMn}}$$

Les produits utilisés :

- solution de molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}$ à 15 g/L ;
- solution d'iodure de potassium à 0,1 mol/L ;
- solution titrée de thiosulfate de sodium 0,1 N ;
- indicateur d'iode (thiodène, empois d'amidon...) ;
- solution titrée de permanganate de potassium (KMnO_4) 0,1 N (soit 0,02 mol/L) ;
- Fer industriel ;

- L'eau oxygéné H_2O_2 ;
- Acide acétique ;
- Acide sulfurique ;

Pour l'étude de l'oxydation de l'acide acétique par procédé Fenton nous avons utilisé certains réactifs :

- Sulfate de fer ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ -278.01g/mol) ;
- Charbon actif en grain (taille de particule : <3mm) ;
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), 0,89 mol/l ;
- Acide sulfurique (H_2SO_4) concentré ;
- Hydroxyde de Sodium NaOH

▪ **Matériel utilisé :**

Les matériels utilisés pour les suivis cinétiques de l'élimination de l'acide acétique par procédé Fenton en utilisant :

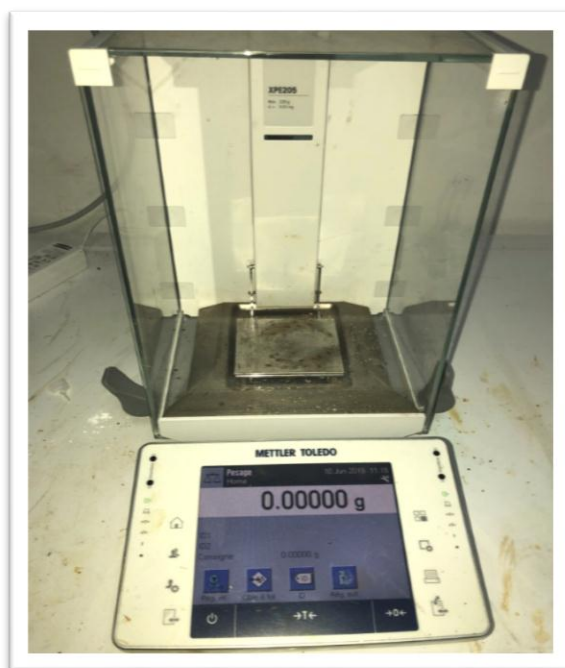


Figure III-4 : Balance de précision électronique.



Figure III-5 : Agitateur magnétique



Figure III-6 : PH-mètre (METTLER TOLIDO).

III.7 Mesure du pH:

La mesure de l'acidité est faite pour des échantillons préparés. Après l'étalonnage de pH mètre (METTLER TOLIDO), on plonge l'électrode de mesure dans un bécher contenant un volume de 100ml de la solution et on note le pH. (**Annexe**)



Figure III-7 : Thermo réacteur DCO (HACH).

III.8 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO correspond à la consommation d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique des eaux usées. Elle est exprimée en gramme par litre d'échantillon.

Le principe de cette méthode est basé sur une oxydation de matière réductrice par un excès de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide (H_2SO_4), en présence de sulfate d'argent comme catalyseur et de sulfate de mercure comme complexant des chlorures. La DCO est évaluée par une prise d'essai de 2mL de notre rejet qu'on mettra dans un tube DCO contenant les solutions citées **auparavant (Annexe)**.



Figure III-8 : Thermo réacteur COT (Lange LT200).

III.9 Mesure du carbone organique total (COT)

Le COT est la teneur en carbone lié à la matière organique. Il représente la somme des matières organiques dissoutes et en suspension. Sa détermination permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation oxydative. La valeur du COT détermine complètement les composés difficilement oxydables chimiquement et non biodégradables qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents.

Le principe de mesure de COT est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO_2). La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé sous une température qui dépasse les $600\text{ }^\circ\text{C}$; l'échantillon est acidifié par l'acide chlorhydrique pour éviter la présence du carbone minéral (CO_2), un volume de 2 à 5 ml de l'échantillon est prélevé qui sera par la suite analysé pendant 2h dans un thermostat, puis on fait une lecture par un spectrophotomètre (**Annexe**).

Chapitre IV : Résultats et discussion

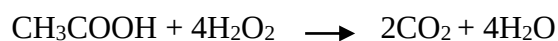
IV.1 Introduction:

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de la réduction de notre polluant exprimé en terme de demande chimique en oxygène et carbone organique total par le procédé Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), et par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène en fonction de quelques paramètres expérimentaux tels quel le pH du milieu, la concentration du catalyseur Fe^{+2} ; la concentration en H_2O_2 .

IV.2 Influence des conditions opératoires quelques paramètres sur la réaction de Fenton :

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres tel que la concentration initiale en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du polluant organique, le pH, la température, le rapport ($[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ s}$).

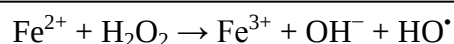
Pour une concentration initiale en acide acétique est une température donnée, les trois principaux paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du réactif de Fenton sont la concentration initiale en Fer (II), la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et le pH de la solution.



IV.3 Première partie: Oxydation Fenton:

❖ Effet du pH du milieu :

Etant donné que le procédé Fenton est basé sur l'effet catalytique du Fer et plus précisément du Fe^{2+} , il nous est paru nécessaire de commencer l'étude par la détermination du pH optimale. L'ajustement du pH du milieu a été obtenu à l'aide d'une solution d'acide sulfurique et une solution d'hydroxyde de sodium.



Les essais ont été réalisés sur une solution de 30 mg/L d'acide acétique, ajouter à celle-ci 2.10^{-3} M de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et (25 mg /l) de $[\text{FeSO}_4]$.

Afin d'évaluer l'efficacité des procédés dans des pH différents et identifier le pH optimale, nous avons réalisé des analyses de la matière organique (DCO, COT) à des pH différents : pH = 2, pH =3, pH=5 et pH=7 et ce après un temps de 60 min de réaction.

❖ **Essai 01** : les conditions opératoires $[H_2O_2]=2.10^{-3}$ mol/l ; $[Fe^{2+}]=25$ mg/l. $[A.A]=30$ mg/l pH=2, pH=3, pH=5, pH=7.

Tableau IV.1 : Rendements d'élimination de la DCO et du COT pour les différents pH

pH	2	3	5	7
t(min)	60	60	60	60
DCO (mg/l)	65	61	79	72
R (DCO) (%)	26,96	31,46	11,23	19,10
COT (mg/l)	29,82	25,51	26,21	25,41
R (COT) (%)	62,67	68,06	67,19	68,19

Avec DCO initiale =89 mg/L et COT initiale = 79.89 mg/L.

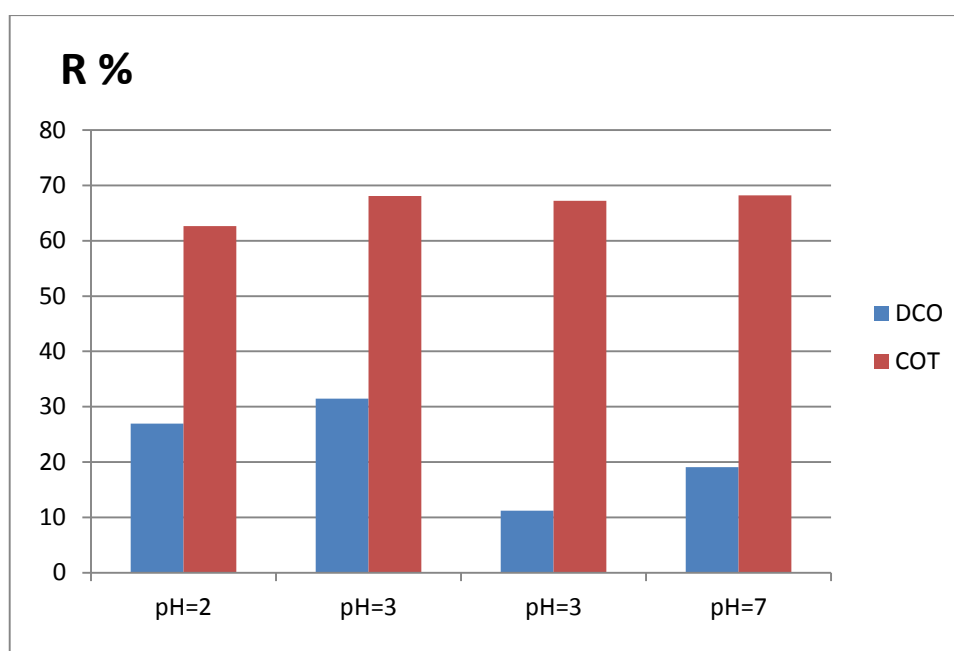


Figure IV.1 : Rendements d'élimination de la DCO et du COT en fonction du pH (t=60 min).

L'effet du pH de l'effluent sur l'efficacité du procédé Fenton a été étudié. En effet, ce paramètre affecte la solubilité des ions ferreux et la génération des radicaux $OH^\bullet$. Les valeurs de pH suivantes ont été examinées : 2, 3, 5 et 7. Le tableau (I) montre les résultats de l'élimination des paramètres : DCO et COT en fonction du pH. On peut remarquer que l'efficacité d'élimination de l'acide acétique est maximale à pH=3. L'augmentation du pH du

milieu de 2 à 7 a diminué le taux de réduction de la pollution. En effet, à $\text{pH} = 3$, l'élimination de la DCO, et COT a été réduite de 31.46% et 68.06% respectivement.

À des pH très élevés, des formes non réactives de fer apparaissent dans les eaux usées: les oxo hydroxydes ou les hydroxydes précipitent et agissent comme des capteurs de radicaux. Dans cette situation, la quantité de fer disponible pour la génération de radicaux est significativement plus faible que pour la même dose, à un pH plus bas. En outre, le potentiel d'oxydo-réduction de $\text{OH}^\bullet$ diminue avec l'augmentation du pH [45].

D'autre part, abaisser le pH en dessous de 2 entraîne l'apparition de nombreux aquacomplexes de fer et l'hydratation H_2O_2 en $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, plus stable et donc moins réactive avec les ions Fe^{+2} [36].

❖ Effet de la concentration du catalyseur Fe^{2+} :

Il a été démontré que les ions de fer sont les catalyseurs les plus utilisés pour l'oxydation des polluants organiques dans le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) dû à ses critères historiques, environnementaux et économiques.

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation de l'acide acétique par le procédé Fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations de Fe^{2+} : 6,25 mg/l, 12,5 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l.

➤ **Essai 02** : les conditions opératoire : $\text{pH}=3$, $[\text{A.A}]=30 \text{ mg/l}$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.10^{-3} \text{ mol/l}$

$[\text{Fe}^{+2}]=6,25 \text{ mg/l}$; $[\text{Fe}^{+2}]=12,5 \text{ mg/l}$; $[\text{Fe}^{+2}]=25 \text{ mg/l}$; $[\text{Fe}^{+2}]=50 \text{ mg/l}$

À $t= 60 \text{ min}$

Tableau IV.2 : Rendements d'élimination du COT et de la DCO pour les différentes concentrations du catalyseur Fe^{+2} ($t = 60$ min et $\text{pH} = 3$).

$[\text{Fe}^{+2}]$	Sans catalyseur	6,25 mg/l	12,5 mg/l	25 mg/l	50 mg/l
DCO	70	68	64	47	51
R(DCO) (%)	21,34	23,59	28,08	47,19	42,69
COT	39,03	18,82	11,83	9,69	8,80
R(COT) (%)	51,14	76,44	85,19	87,87	88,98

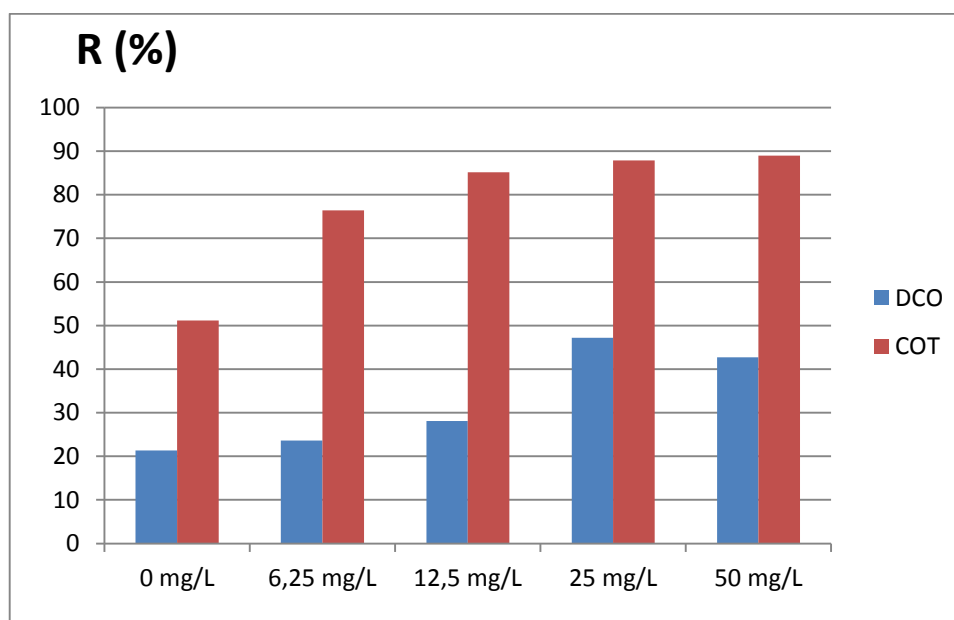


Figure IV.2 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par le procédé Fenton en fonction de la $[\text{Fe}^{2+}]$ ($t = 60$) .

La mesure des concentrations résiduelles des paramètres analysés (DCO et le COT) de l'acide acétique en fonction de la concentration $[\text{Fe}^{+2}]$ permet d'établir la figure (ou bien le tableau) ci-dessous, après une durée de traitement égale à 60 minutes.

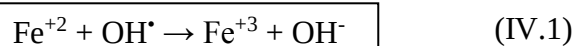
Comme on peut constater que dans le cas d'absence de Fe^{+2} et avec une concentration de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ M, le système Fenton fonctionne avec un rendement d'élimination de l'ordre de 21.34% pour la DCO et 51.07 % pour le COT.

L'élévation de la concentration du catalyseur Fe^{+2} entraîne une augmentation de l'efficacité du traitement. Elle atteint un rendement d'élimination de l'ordre de 47.19% pour la DCO et 88.98% pour le COT. Ces valeurs sont obtenues lorsqu'on ajoute une concentration de Fe^{+2}

d'environ 25 mg/L. Pour une concentration plus importante du catalyseur (50 mg/l) nous remarquons un rendement presque similaire pour les taux d'élimination de la DCO et du COT, ce qui fait qu'il serait plus intéressant pour des raisons économiques et environnementales de travailler avec la concentration de Fe^{+2} de 25 mg/l.

Par conséquent, on peut dire que des doses élevées des ions ferreux conduisent à la génération de radicaux $\text{OH}^\bullet$ obtenus par décomposition de H_2O_2 .

Dans tous les cas, il est préférable de limiter la concentration en fer pour éviter la précipitation de l'hydroxyde du fer formé et de l'oxydation du fer (II) par les radicaux hydroxyles (équation IV.1).



❖ Effet de la concentration en H_2O_2 :

L'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans l'efficacité du procédé. Dans ce cas, nous avons fait varier le rapport R de 0,5 à 4 et en fixant le pH (pH= 3) et la concentration du fer (25 mg/l).

➤ **Essai 03** : les conditions opératoires [pH] = 3. [A.A] = 30 mg/l.

$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}_2]_s = 0,5 ; 1 ; 2 ; 4$.

Tableau IV.3 : Rendements d'élimination de la DCO et du COT pour les différentes concentrations en H_2O_2 (t=60 min et pH=3)

Rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}_2]_s$	0,5	1	2	4
DCO	59	50	41	30
R (DCO) (%)	33,70	43,82	53,93	66,29
COT	9,02	8,85	8,79	7,21
R(COT) (%)	88,70	88,92	88,99	90,97

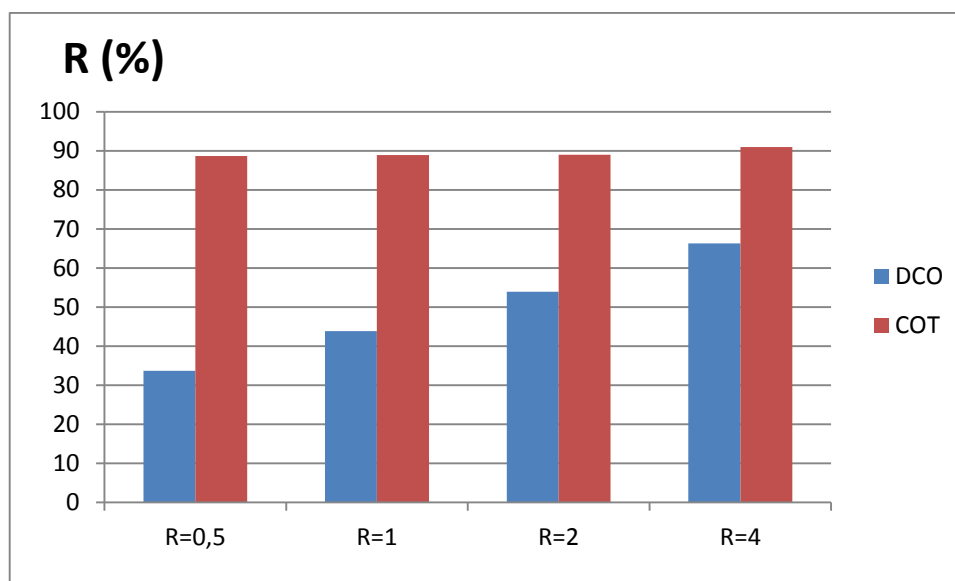


Figure IV.3 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par le procédé Fenton en fonction du rapport $R = ([H_2O_2] / [H_2O_2] \text{ s})$ ($t = 60 \text{ min}$ et $pH = 3$).

L'effet de la concentration de $[H_2O_2]$ joue un rôle important dans l'efficacité de procédé fenton. Dans ce cas nous avons varié le rapport R de 0.5 jusqu'à 4 avec ($R = [H_2O_2] / [H_2O_2] \text{ s}$)

Le tableau montre les résultats de l'élimination des paramètres : DCO et COT en fonction de rapport R . On peut remarquer que l'efficacité d'élimination de l'acide acétique augmente avec l'augmentation du rapport R de 0.5 à 4.

En effet, à $R = 4$, l'élimination de la DCO, et COT a été réduite de 66.29% et 90.97% respectivement.

IV.4 Deuxième partie : Oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (charbon actif imprégné du $FeSO_4$) :

❖ Effet du pH du milieu :

Les essais ont été réalisés sur une solution de 30 mg/L d'acide acétique, ajouter à celle-ci $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de H_2O_2 et 2 g/L du charbon actif (en grain) imprégné du $FeSO_4$.

- **Essai 01 :** les conditions opératoires $[H_2O_2] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ ml/l}$, $[C.A.i] = 2 \text{ g/L}$, $[A.A] = 30 \text{ mg/l}$ $pH = 2$, $pH = 3$, $pH = 5$, $pH = 7$
 $t = 60 \text{ min}$.

Tableau IV.4 : l'évolution du rendement en fonction du temps pour les différents pH (t= 60 min).

pH	2	3	5	7
t (min)	60	60	60	60
DCO	59	47	45	51
R (DCO) (%)	33,70	47,19	49,43	42,69
COT	22,44	32,17	21,91	24,32
R (COT) (%)	71,91	59,73	72,57	69,55

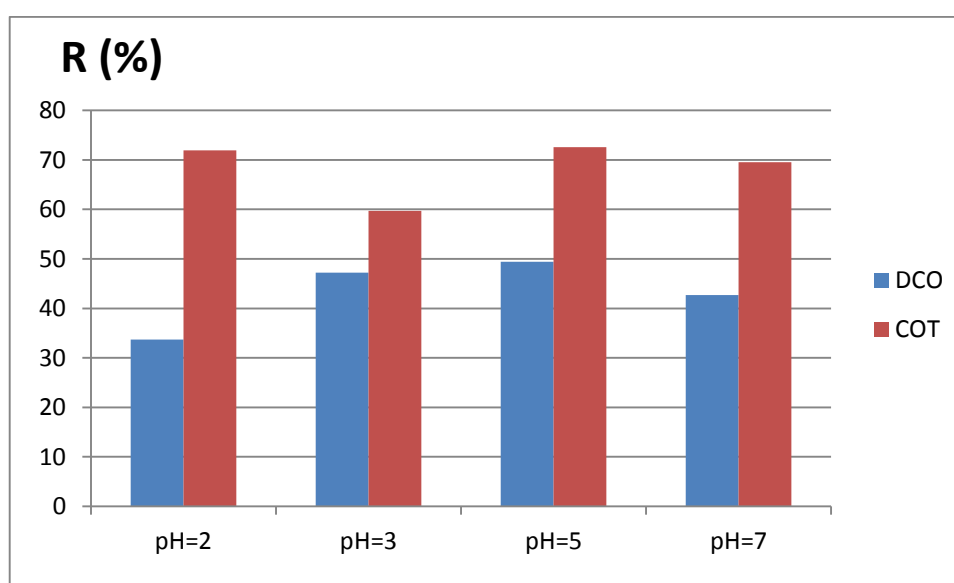


Figure IV.4 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (Charbon actif imprégné du FeSO_4) en fonction du pH après un temps de réaction de 60 min.

D'après les résultats du tableau (IV), nous constatons qu'à pH égale à 5, les valeurs de la DCO et du COT sont minimales, donc le pH optimum est le pH égal à 5.

On peut dire que pH égale à 5 représente le pH où l'affinité entre le charbon actif imprégné et l'acide acétique est maximale.

Dans le cas de la catalyse hétérogène, il y'a d'abord fixation de l'acide acétique sur le charbon actif imprégné, ensuite il y'a l'oxydation de l'acide acétique en présence du peroxyde d'hydrogène.

❖ Effet de la concentration du catalyseur charbon actif imprégné du FeSO_4 :

L'étude de l'effet du charbon actif imprégné du FeSO_4 sur la dégradation de l'acide acétique par ce procédé d'oxydation a été effectuée en faisant varier les concentrations du charbon actif : 1g/L, 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L.

- **Essai 02** : les conditions opératoire : pH=5, [A.A]=30 mg/l,
[H_2O_2]= 2.10^{-3} M

[C.A.i]=1 g/L ; [C.A.i]=2 g/L ; [C.A.i]=4 g/L; [C.A .i]=6 g/L

t = 60 min.

Tableau IV.5 : l'évolution du rendement en fonction du temps pour les différents concentrations du catalyseur (Charbon actif imprégné du FeSO_4) (t=60 min et pH=5).

[C.Ai] g/L	1 g/L	2 g/L	4 g/L	6 g/L
DCO	71	59	61	64
R (DCO) (%)	20.22	33.70	31.46	28.08
COT	14,32	5,82	13,17	25,01
R (COT) (%)	82.07	92.71	83.51	68.69

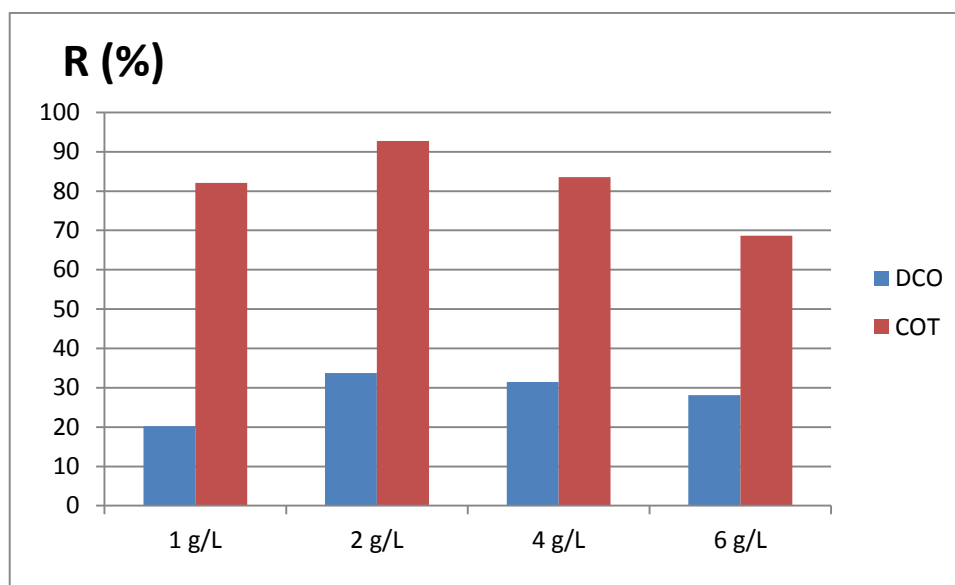


Figure IV.5 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (Charbon actif imprégné du FeSO_4) en fonction de la concentration du charbon actif ($t = 60$ min).

A partir du tableau (V) et de la figure (IV.5) nous constatons que les meilleurs rendements d'élimination du COT et de la DCO correspondent à la concentration de 2 g/L de charbon actif imprégné du FeSO_4 .

On pourrait dire que dans le cas des concentrations plus importantes en catalyseur, ce dernier pourrait réagir avec les radicaux hydroxyles, ce qui pourrait diminuer les rendement d'oxydation de l'acide acétique.

❖ Effet de la concentration en H_2O_2 :

L'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans l'efficacité du procédé. Dans ce cas, nous avons fait varier le rapport R de 0,2 ml à 4 ml et en fixant le pH ($\text{pH} = 5$) et la concentration du charbon actif (0,2 mg).

- **Essai 03 :** les conditions opératoires $[\text{pH}] = 5$. $[\text{A.A}] = 30$ mg/l.
 $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2$ ml ; 0,4 ml ; 0,8 ml ; 4 ml.

Tableau IV.6 : l'évolution du rendement en fonction du temps pour les différentes concentrations en H_2O_2 (pH=5).

Rapport $[H_2O_2]/[H_2O_2]_s$	0,5	1	2	4
DCO	63	48	40	38
R (DCO) (%)	29,21	46,06	55,05	57,30
COT	24,65	25,17	24,96	22,93
R (COT) (%)	69,14	68,49	68,75	71,29

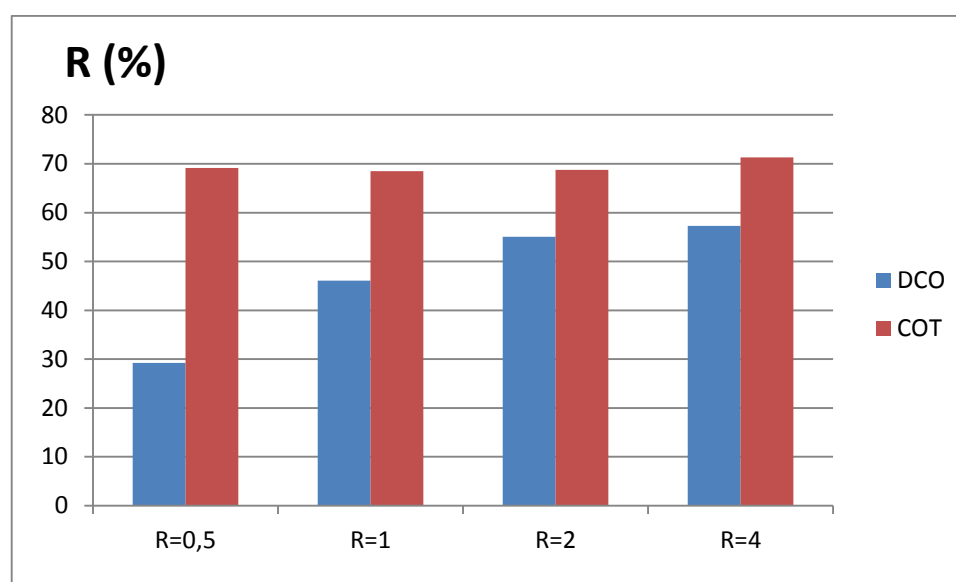


Figure IV.6 : Rendements de dégradation de l'acide acétique par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (Charbon actif imprégné du $FeSO_4$) en fonction Du rapport $R = ([H_2O_2]/[H_2O_2]_s)$ après un temps de réaction de 60 min.

D'après les résultats du tableau (VI) et la figure (IV.6), nous constatons que le meilleur rendement de la diminution de la DCO et du COT correspond au rapport égal à 4, ce qui est très logique car ce rapport correspond à la plus grande concentration du peroxyde d'hydrogène.

Plus la concentration du peroxyde d'oxygène est élevé plus la quantité des radicaux hydroxyles générés est plus importantes, ce qui fait le rendement d'oxydation de l'acide acétique est élevé.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux polluées, par l'application du procédé d'oxydation avancée comme un système de traitement pour l'élimination partielle ou totale de la charge polluante, grâce au pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) formés. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance de la molécule étudiée et du procédé fenton. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses de l'acide acétique avec une concentration initiale de 30 mg/L, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité du procédé étudié tel que : pH, $[\text{Fe}^{2+}]$, $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_s$

Les principaux résultats de l'oxydation de l'acide acétique par le procédé Fenton sont :

- L'influence de la quantité de H_2O_2 introduite sur les cinétiques de l'élimination était très importante pour $R=4$
- Le pH optimal dans ce procédé (Fenton) est le pH égal à 3.
- Les ions Fe^{2+} sont très efficaces, en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation. D'ailleurs, de concentrations en ions Fe^{2+} (25 mg/l), suffisent pour l'obtention de rendement d'élimination d'acide acétique important.

Nous avons aussi procédé à l'oxydation de l'acide acétique par oxydation en présence du peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur (Charbon actif imprégné du FeSO_4).

Les principales conclusions de cette oxydation hétérogène sont les suivantes :

- Le meilleur pH de l'oxydation est égal à 5.
- La concentration de 2 g/l du catalyseur a donné le meilleur rendement d'élimination de la DCO et du COT.
- Le plus grand rapport ($R=4$) a donné le meilleur résultat.

Recommandation :

Afin d'assurer une bonne continuité de ce travail il serait intéressant :

- De faire des essais avec le charbon actif imprégné qui a déjà été utilisé afin de voir son efficacité.
- D'étudier le cas d'utilisation du peroxyde d'hydrogène à des concentrations importantes ($R=10$).
- D'utiliser d'autres procédés d'oxydation comme le photo-Fenton et l'électro-Fenton.
- D'avoir plus de résultats de DCO et de COT (exemple chaque 10 min) pour une meilleure étude cinétique de l'oxydation de l'acide acétique.
- De suivre la concentration de l'acide acétique au cours du temps afin de mieux comprendre le mécanisme de son oxydation.

ANNEXE

➤ **Mesure du pH**

La mesure de l'acidité est faite pour des échantillons préparés. Après l'étalonnage de pH mètre (METTLER TOLDO), on plonge l'électrode de mesure dans un bécher contenant un volume de 100ml de la solution et on note le pH.

➤ **Matériels utilisés :**

- Electrode de verre.
- Dispositif potentiométrique.
- Pipette de précision de 50 ml de volume.
- Agitateur magnétique.

➤ **Mode opératoire :**

- On rince abondamment l'électrode avec de l'eau distillée.
- On immerge l'électrode dans la solution à analyser sous l'agitation.

Le résultat est lu directement après la stabilisation du potentiomètre.

➤ **La demande chimique en oxygène DCO**

Principe :

Le test de la DCO consiste en la mesure de l'oxygène équivalent à la quantité de matière organique oxydable par le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, dans une solution d'acide sulfurique à 50%. Un composé à base d'argent est ajouté comme catalyseur. Un composé mercurique est ajouté pour réduire les interférences dues à l'oxydation des ions chlorures par le dichromate.

Réactifs :

- Tube DCO de (0 à 150mg/l) pour les faibles concentrations.
- Eau distillée.

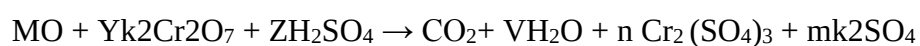


Figure1: Réactifs de DCO

Matériels utilisés:

- Micropipette de 2 ml.
- Réacteur à 150 °C.
- Spectrophotomètres HACH type DR2010.
- Adaptateur de tube DCO sur DR2010.

Réaction:



Mode opératoire:

- Homogénéiser l'échantillon à analyser en agitant pendant 2min.
- Allumer le réacteur DCO et préchauffer à 150 °C.
- Retirer le bouchon d'un tube.
- Introduire 2ml de l'échantillon dans le tube, fermer le bouchon.
- On mélange le contenu, et on le met dans le réacteur.
- On prépare le blanc, répétant la même étape et en remplaçant l'échantillon par de l'eau distillée.
- Chauffer les tubes pendant 2h.

- Eteindre le réacteur. Retourner les tubes plusieurs fois pendant qu'ils sont chauds.
- Attendre environ 20 minutes de refroidissement puis on fait la lecture.



Figure 2 : Spectrophotomètre HACH DR/2010.

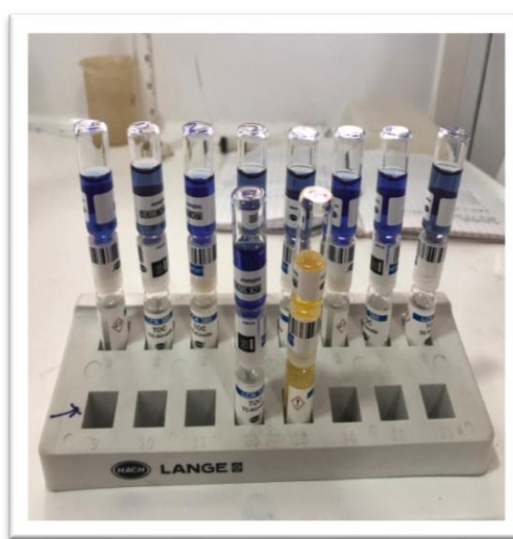
➤ Le Carbone organique total COT

Principe :

Le Carbone Total (CT) et le Carbone Inorganique Total (CIT) sont transformés en dioxyde de carbone (CO_2) par oxydation (pour CT) ou acidification (CIT). Le CO_2 quitte la cuve d'analyse, lorsqu'il traverse une membrane pour pénétrer dans la cuve indicatrice. La variation de couleur de l'indicateur est soumise à une évaluation photométrique. Le COT (Carbone Organique Total) est la différence entre les valeurs CT et CIT.

Réactifs :

- Doseur de poudre contenant le réactif oxydant A (LCK 380A).
- Cuve carbone total (LCK380).
- Cuve carbone inorganique total (LCK380).
- Cuve indicatrice LCK380.

**Figure 3 :** Doseur de poudre.**Figure 4 :** Cuve combinées après chauffage**Matériels utilisés :**

- Micropipette de 2 ml.
- Spectrophotomètres HACH type DR1900.
- Thermo-réacteur Lange LT200.

Mode opératoire :**1. Détermination de CT :**

- Ajouter à la cuve CT : une dose de poudre du réactif oxydant A (LCK 381A) et 0.2 ml d'échantillon.
- Refermer la cuve CT avec le bouchon d'origine et la retourner plusieurs fois.
- Fermer très solidement la cuve indicatrice avec le bouchon double à membrane

(vissez le bouchon double à membrane de sorte que l'étiquette portant le code à barres se trouve dans la moitié inférieure du couvercle).

- Puis, visser immédiatement et solidement la cuve indicatrice ainsi préparée sur la cuve CT.

2. Détermination de CIT :

- Pipeter dans la cuve CIT : 1 ml d'échantillon.
- Refermer la cuve CIT avec le bouchon d'origine et la retourner plusieurs fois.
- Fermer très solidement la cuve indicatrice avec le bouchon double à membrane (vissez le bouchon double à membrane de sorte que l'étiquette portant le code à barres se trouve dans la moitié inférieure du couvercle).
- Puis, visser immédiatement et solidement la cuve indicatrice ainsi préparée sur la cuve CIT.

Remarque :

Maintenir obligatoirement les cuves à la verticale et ne pas les mélanger. La membrane du bouchon double à membrane ne doit pas être mouillée par l'échantillon.

3. Chauffage :

- Placer les cuves combinées avec la cuve indicatrice colorée en haut, dans le thermostat préchauffé et chauffer pendant 2 heures à 100 C°.
- Pour déterminer le COT, les cuves combinées CT et CIT doivent être chauffées simultanément dans le thermostat.
- Laisser refroidir à température ambiante (cuve indicatrice toujours en haut).

4. Evaluation :

- Après refroidissement on fait la lecture sur le DR1900.
- Bien nettoyer l'extérieur de la cuve indicatrice pour la combinaison de cuves CT, la placer dans le photomètre et mesurer. Mesure1
- Puis, bien nettoyer l'extérieur de la cuve indicatrice de la combinaison de cuves CIT, la placer dans le photomètre et mesurer. Mesure2.



Figure 5 : Spectrophotomètre HACH de type DR/1900.

Référence bibliographique

- [1] BOUGUEBINA. Z. Contribution à l'étude de l'impact des rejets des effluents pharmaceutiques sur un cladocère *Daphnia magna*. Mémoire de master. Université des Frères Mentouri Constantine.2015.
- [2] MESSROUK .H, TOUIL .Y et HADJ MAHAMMED .M. Analyse quantitative des composés phénoliques dans les effluents industriels de la ville de Ouargla. Université Kasdi Marbah Ouargla. 2012.
- [3] DJERALFIA R. FAKIR A. A. Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancé « Fenton », MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE, , Université Akli Mohand Oulhaj-Bouira . 2015
- [4] REJSEK. F. Analyse des eaux : aspects réglementaires et techniques. CRDP de Bordeaux, 2002, p192.
- [5] GROSCLAUDE.G. Un point sur l'eau. Tome II, usages et polluants. INRA. Paris, 1999, p 210.
- [6] RODIER. J, BAZIN. C, BROUTIN. J, CHAMPSAUR. H et RODI. L. L'analyse de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduaires. Eau de mer. 8^{ème} éd. Paris : Dunod, 2005, p 1383.
- [7] Iadjel farid M. l'exploitation d'un STEP a nous activées niveaux II »,document ONA, 05/04/2011.
- [8] MEKHALI. F. Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de magister, 2009.
- [9] BOUMESRANE. A, BOUNOUR. O. L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO₂/UV). Mémoire de master, 2015.
- [10] GHERBI Gh. « étude des possibilités de réutilisation des eaux et des boues d'épuration dans l'agriculture, cas d'effluent de la station de Tipaza école nationale polytechnique » projet de fin d'étude (2009/2010).
- [11] Metahri M. S. « élimination simul de la pollution azoté et phosphaté des eaux usées traité par des procédées mixte » Thèse doctorat, université mouloud mammuri de tizi ouzou 01/07/2012.
- [12] le-traitement-des-eaux-usees. vincentdauphin. [En ligne] [Citation : 10 05 2019.] <http://www.vincentdauphin.fr/le-traitement-des-eaux-usees/>
- [13] Traitement des eaux usées. Fondation de l'Eau Potable Sûre. safewater.org. [En ligne] [Citation : 11 05 2019.] Traitement des eaux usées. Fondation de l'Eau Potable Sûre. safewater.org..

- [14] Joss, A. Siegrist, H. Ternes T.A., Water Science & Technology 57-2 (2008) 251-255.
- [15] Siegrist H., Joss A., Alder A., Bürgisser C. M., Göbel A., Keller E., Ternes T., Micropolluants - Le traitement des eaux usées face à un nouveau défi. EAWAG News 57 (2003) p. 7-10.
- [16] Organisation et fonctionnement d'une station d'épuration. ADEME. ademe.fr. [En ligne] [Citation : 13 05 2019.] Organisation et fonctionnement d'une station d'épuration. ADEME. ademe.fr..
- [17] Cirja, M. Ivashechkin P., Schäffer, A. PFX. Corvini, Reviews in Environmental Science and Biotechnology 7-1 (2008) 61-78.
- [18] Degrémont, Mémento technique de l'eau, Lavoisier, (1989) Vol 1, Paris.
- [19] isiknowledge. [En ligne] [Citation : 20 05 2019.]. <http://pcs.isiknowledge.com>.
- [20] Legrini O., Oliveros, E. Braun, A.M. Photochemical Processes for Water Treatment, Chem. Rev., 93, 1993, 671-698.
- [21] Prados, M. Paillard H., Roche P., Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water, Ozone-Science & Engineering, 17, 1995, 183-194.
- [22] Rook, J.J Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Wat. Treat. Exam., 1974, 23, 234-243.
- [23] ZAVISKA. F, DROGUI. P, MERCIER. G, et BLAIS. JF, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. Revue des Sciences de l'Eau, 22(4), 2009, p 535-564.
- [24] GAFFOUR H. Elimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen », (2011)
- [25] CHIMISTE article sur les technologies d'oxydation avancée appliquées aux traitements des eaux. Cotisation 2011-2012.
- [26] ZAVISKA F.. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau. « Université du Québec »
- [27] ZIDANI L. étude de la dégradation de quatre colorants azoïque par photo catalyse– comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée. thèse magistère « Université de batna »
- [28] CHENINI H.. Etude la dégradation par voie photochimique de polluant organique ' orange ' en milieu aqueux homogène et hétérogène .thèse doctorat. « Université mentouri Constantine »
- [29] TRABELSi S.. Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux

lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir".these doctorat « Université de paris ». (2012)

[30] BOUAFIA S. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse « Université PARIS-EST. » , (2010).

[31] Derradji C., Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse doctorat. « Université farhat Abbas » (2012).

[32] LARBI F. contribution à la décoloration des eaux résiduelles textiles par des argiles naturelles. . Thèse magister. « Université d'oron es-senia » (2008)

[33] MEHEMET A.OTURA. N.OTURAN et J-J. AARON.
Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée.
Article.

[34] Merouni D.R. « traitements azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) » Thèse doctorat « Université abd Alhamid Ibn Badis de Mostaganem » (2011)

[35] ABOUZLAM M..Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique. Thèse doctorat « Université de poitiers » (2014).

[36] BOGACKI J., MARCINOWSKI. P., NAUMCZYK J. Cosmetic Wastewater Treatment Using Coagulation and Fenton Processes. Challenges of ModernTechnology, Vol. 6, Issue 4, 2015, pp. 36-42.

[37] Filipa A.Velichkova. Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques .these doctorat. « Université de Toulouse » (2014)

[38] HADDOU M.. dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédé d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédé fenton ; photo-fenton et photo catalyse. . Thèse doctorat. « Université Toulouse III - Paul Sabatier » (2010)

[39] GUIVARCH. E. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de Marne-La-Vallée, 2004.

[40] GAFFOUR, H. Elimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister. Université Abou Bakr Belkaïd. Tlemcen, 2011.

[41] Lamri N. ELIMINATION DU COLORANT ORANGE II EN SOLUTION AQUEUSE, PAR VOIE PHOTOCHEMIE ET PAR ADSORPTION, MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE, ., UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE. 02 Decembre 2010

[42] DESPORTES S. , IMPREGNATION EN VOIE SECHE EN LIT FLUIDISE APPLICATION A LA SYNTHSE DE CATALYSEURS SUPPORTES, THESE Présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, le 28 janvier 2005.

[43] Acide_acétique. Wikipedia. [En ligne] [Citation : 01 06 2019.]

https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_acétique.

[44] PONNUSAMI B. MUTHUKUMAR K A.,. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 2, Issue 1, 2014, p 557-572

ملخص

حمض الخل هو ملوث كربو كسيلي يستخدم على نطاق واسع في الصناعة أو المختبرات، وكذلك في مجالات أخرى مثل الكيمياء وصناعة الأغذية وصناعة النسيج... الخ. هذا الملوث موجود في الطبيعة بسبب تصريف السوائل في الصناعات التي يمكن أن تؤثر بشكل مباشر على الكائنات الحية والبيئة.

يتضمن هذا العمل التخلص من حمض الأسيتيك بواسطة عمليات الأكسدة المتقدمة (POA) التالية: الفنتون، والأكسدة في وجود محفز غير متجانس (الكربون المنشط FeSO_4) تحت تأثير العديد من المعلمات (الرقم الهيدروجيني، نسبة R، $[\text{Fe}^{2+}]$...). أفضل عائد للأكسدة هو (الرقم الهيدروجيني = 3، $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$ و $R = 4$). في وجود المحفز غير المتجانس (الرقم الهيدروجيني = 5، $[\text{C.Ai}] = 2 \text{ g/l}$ و $R = 4$). تم حساب غلة الأكسدة من متابعة نتائج COD و TOC بعد وقت تفاعل قدره 60 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: حمض الأسيتيك - أكسدة الفنتون - FeSO_4 - H_2O_2 - COD - TOC - الكربون المنشط المشرب باستخدام FeSO_4 .

Résumé :

L'acide acétique est un polluant carboxylique très utilisé dans l'industrie ou les laboratoires, aussi dans d'autres domaines tels que la chimie, l'industrie agro-alimentaire et l'industrie textile...etc.

Ce travail consiste à éliminer l'acide acétique par les procédés d'oxydation avancée (POA) suivants : Fenton, et oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène (Charbon actif imprégné du FeSO_4) sous l'influence de plusieurs paramètres (pH, $[\text{Fe}^{2+}]$, rapport R, ...). Les meilleurs rendements d'oxydation sont (pH= 3, $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$ et $R = 4$). En présence du catalyseur hétérogène (pH= 5, $[\text{C.Ai}] = 2 \text{ g/l}$ et $R = 4$). Les rendement d'oxydation ont été calculés à partir du suivie des résultats de la DCO et du COT après un temps de réaction de 60 min .

Mot clés : Acide acétique - Oxydation Fenton - DCO - COT - FeSO_4 - H_2O_2 - Charbon actif imprégné du FeSO_4 .

Abstract

Acetic acid is a carboxylic pollutant widely used in industry or laboratories, also in other fields such as chemistry, the food industry and the textile industry ... etc.

This work involves the elimination of acetic acid by the following advanced oxidation processes (POA): Fenton, and oxidation in the presence of a heterogeneous catalyst (active carbon impregnated FeSO_4) under the influence of several parameters (pH, $[\text{Fe}^{2+}]$, R ratio;...). The best oxidation yield is (pH =3, $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg / l}$ and $R = 4$). In the presence of the heterogeneous catalyst (pH = 5, $[\text{C.Ai}] = 2 \text{ g / l}$ and $R = 4$). The oxidation yield was calculated from the follow-up of the COD and TOC results after a reaction time of 60 min.

Key words: Acetic acid - Fenton oxidation - COD - TOC - FeSO_4 - H_2O_2 - Activated carbon impregnated with FeSO_4 .

