

Université KASDI-MERBAH Ouargla

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et techniques.

Filière : Génie des Procédés.

Spécialité : Génie Chimique.

Présenté par :

BENSEDDIK Hanane

Thème

Étude comparative entre deux méthodes de traitement des eaux usées : Oxydation avancée (Réactif de Fenton) et Adsorption sur charbon actif

Soutenu publiquement le : 15/06/ 2022

Devant le jury composé de :

BOUZIANE Khadidja

MCB

UKM Ouargla

Président

AKCHICHE Zineb

MAA

UKM Ouargla

Examinatrice

MOKHBI Yasmina

MCB

UKM Ouargla

Promotrice

Année universitaire : 2021/2022

Dédicace.

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.

*Mes remerciements spéciaux vont au professeur **MOKHBI Yasmina** mon encadreur de mémoire pour sa gentillesse, pour ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans mon travail.*

A toi papa et à toi maman je dédie ce travail ; à vous d'abord car rien qu'à vous regarder dans les yeux je devine, l'amour sans mesure que vous en portez et dans lequel j'ai saigné depuis ma tendre enfance, aurais j été là sans vous

Mes frères et mes sœurs, je réserve toujours une place dans mon cœur et mes pensées, vous ensuite car j'ai appris avec vous et grâce à vous jusqu'aux moindres notions de la vie.

HANANE

Remerciement

*Le tunnel est parfois très Sambre, semé d'embuches
On y marche lentement espérant voir le jour
On y rencontre des lumières qui nous guident
On rencontre des cailloux qui nous font tomber
À son bout ; on ne se souvient plus de noir,
On se contents d'apprécier le jour.
Et on pense à ces petites lumières et ces cailloux qui nous ont
guides.*

Merci

*À tous ceux qui ont été lumière,
À tous ceux qui ont été cailloux,*

Hanane BENSEDDIK

Résumé

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau.

Le traitement des eaux usées s'est effectué, généralement, par procédés biologiques, se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables. Durant les dernières décennies, beaucoup de recherches se sont intéressées aux nouvelles méthodes de décontamination, notamment l'adsorption et des méthodes d'oxydation avancées.

Ce travail a pour but de tester l'efficacité de quelques méthodes de dépollution, dont l'application concerne un polluant modèle (l'acide acétique) en milieu aqueux :

- ❖ La première méthode est de nature destructive et comporte le Réactif de Fenton.
- ❖ La deuxième méthode n'est pas destructive et consiste en l'adsorption du substrat sur un support solide qu'est le charbon actif commercial.

Les expériences de traitement de l'acide acétique menées en régime statique montrent que :

- ✓ Le procédé Fenton a donné les meilleurs résultats de décontamination. L'influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène a été l'accélération du processus de dégradation, tandis que l'effet de sel a été néfaste pour celle-ci.
- ✓ Le traitement du polluant en milieu aqueux, par adsorption sur le charbon actif, a permis l'élimination partielle des molécules polluantes. L'augmentation, de la concentration initiale en substrat, la masse de l'adsorbat ainsi que la température ont accéléré la vitesse de ce phénomène.

Mots-clés : Eau usée, l'acide acétique, adsorption, Réactif de Fenton, charbon actif.

ملخص

أصبحت حماية البيئة قضية اقتصادية وسياسية رئيسية ، وتهتم جميع دول العالم بالحفاظ على موارد المياه. تتم معالجة مياه الصرف الصحي بشكل عام من خلال عمليات بيولوجية تعتمد على التنقية الذاتية الطبيعية للمياه. ومع ذلك ، لا تستطيع محطات المعالجة البيولوجية معالجة المواد القابلة للتحلل بشكل سيئ. خلال العقود الماضية ، ركزت الكثير من الأبحاث على طرق جديدة لإزالة التلوث ، بما في ذلك طرق الامتزاز والأكسدة الكريهة.

الغرض من هذا العمل هو اختبار فعالية بعض طرق إزالة التلوث ، والتي يتعلق تطبيقها بنموذج ملوث (حمض الأسيتيك) في وسط مائي:

- ❖ الطريقة الأولى مدمرة بطبيعتها وتتضمن كاشف فنتون.
- ❖ الطريقة الثانية غير مدمرة وتتكون من امتزاز الركيزة على دعامة صلبة وهي الكربون المنشط التجاري.

نُظهر تجارب معالجة حمض الأسيتيك الثابتة ما يلي:

- ✓ أعطت عملية فينتون أفضل نتائج إزالة التلوث. كان تأثير إضافة بيروكسيد الهيدروجين هو تسريع عملية التحلل ، بينما كان تأثير الملح ضارًا بها.
- ✓ سمحت معالجة الملوثات في وسط مائي ، عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط ، بالقضاء الجزئي على الجزيئات الملوثة. أدت الزيادة في التركيز الأولي للركيزة ، وكتلة الممتزات وكذلك درجة الحرارة إلى تسريع هذه الظاهرة.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصحي ، حمض الأسيتيك ، الامتزاز ، كاشف فينتون ، الكربون المنشط.

Abstract

Environmental protection has become a major economic and political issue and all countries in the world are concerned with safeguarding water resources.

Wastewater treatment was generally carried out by biological processes, based on the natural self-purification of water. However, biological treatment plants cannot process poorly biodegradable substances. During the last decades, much research has focused on new decontamination methods, including adsorption and advanced oxidation methods.

The purpose of this work is to test the effectiveness of some depollution methods, the application of which concerns a model pollutant (acetic acid) in an aqueous medium:

- ❖ The first method is destructive in nature and involves Fenton's Reagent.
- ❖ The second method is non-destructive and consists of the adsorption of the substrate on a solid support which is commercial activated carbon.

Steady-state acetic acid treatment experiments show that:

- ✓ The Fenton process gave the best decontamination results. The influence of the addition of hydrogen peroxide was the acceleration of the degradation process, while the salt effect was harmful for it.
- ✓ The treatment of the pollutant in an aqueous medium, by adsorption on activated carbon, allowed the partial elimination of the polluting molecules. The increase in the initial concentration of substrate, the mass of the adsorbate as well as the temperature accelerated the speed of this phenomenon.

Keywords: Wastewater, acetic acid, adsorption, Fenton's reagent, activated carbon.

Nomenclatures

1-Liste des abréviations

CA	Charbon actif
PAO	Procédée d'oxydation Avancée
COT	Carbone Organique Total
DCO	Demande chimique en oxygéné
RF	Réactif de Fenton

2-Liste de symboles :

C	Concentration massique	mg L ⁻¹
K _e	Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant	L mg ⁻¹
K _F	Constante de Freundlich	mg g ⁻¹
K _L	Constante de Langmuir	L mg ⁻¹
M	Masse d'adsorbant	G
Q _{ads}	Quantité adsorbée au temps t	mg g ⁻¹
Q _{max}	Capacité maximale d'adsorption	mg g ⁻¹
R ²	Coefficients de corrélation	
Re	Rendement d'adsorption	%
T	Temps	Min
V	Volume de la solution	L

Liste des figures

N°	Titre	P
<i>Chapitre I</i>		
Figure (I-1)	Classification des principaux procédés de production des radicaux hydroxyles et domaine d'application des POA	4
Figure (I-2)	Présentation des principaux procédés avancés d'oxydation	4
Figure (I-3)	Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide	7
Figure (I-4)	Spéciation des espèces de Fe ³⁺ en fonction du pH à T = 25 °C.	10
<i>Chapitre II</i>		
Figure (II-1)	Schéma de l'adsorption physique de polluants par un charbon actif.	15
Figure (II-2)	Etapas du processus d'adsorption sur charbon actif.	17
<i>Chapitre III</i>		
Figure (III-1)	Montage expérimental utilisé dans cas de Réactif du Fenton	26
Figure (III-2)	Montage expérimental utilisé dans cas d'adsorption sur charbon actif.	28
Figure (III-3)	Montage expérimental utilisé du dosage acido-basique de l'acide acétique	30
<i>Chapitre IV</i>		
Figure (IV-1)	Taux de dégradation d'acide acétique en fonction de temps	33
Figure (IV-2)	Taux de dégradation en fonction de concentration Fe ²⁺ .	34
Figure (IV-3)	Taux de dégradation d'acide acétique en fonction de volume de H ₂ O ₂	35
Figure (IV-4)	Taux de dégradation d'acide acétique en fonction de la concentration CH ₃ COOH.	36
Figure (IV-5)	Taux de dégradation d'acide acétique en fonction de Température.	37
Figure (IV-6)	Taux de l'adsorption en fonction temps de contact.	38
Figure (IV-7)	Taux d'adsorption en fonctions de la masse de charbon actif	38
Figure (IV-8)	Taux de l'adsorption d'acide acétique sur charbon actif.	40
Figure (IV-9)	Taux de l'adsorption en fonction de température sur le charbon actif	40
Figure (IV-10)	Réactif Fenton	42
Figure (IV-12)	Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale.	43
Figure (IV-13)	Modélisation de la cinétique de dégradation (modèle Langmuir- Hinshelwood).	44
Figure (IV-14)	Modèle linéaire de Langmuir pour d'adsorption d'acide acétique	45
Figure (IV-15)	Modèle linéaire de Freundlich pour L'acide acétique.	45

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
<i>Chapitre I</i>		
Tableau I-1	Les avantages et les inconvénients des radicaux hydroxyles	6
<i>Chapitre II</i>		
Tableau II.1	Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique.	16
Tableau II.2	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	18
<i>Chapitre III</i>		
Tableau III-1	Quelques propriétés des produits chimiques utilisés	24
Tableau III-2	Caractéristique de charbon actif utilise	25
<i>Chapitre IV</i>		
Tableau IV-1	Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de temps.	32
Tableau IV-2	Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de la concentration de Fe ²⁺	33
Tableau IV-3	Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de la Concentration de H ₂ O ₂	34
Tableau IV-4	Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de la concentration d'acide acétique.	35
Tableau IV-5	Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de température	36
Tableau IV-6	Effet du temps de l'adsorption d'acide acétique sur le charbon actif	37
Tableau IV-7	Effet de masse de charbon actif.	38
Tableau IV-8	Effet de concentration de CH ₃ COOH sur CA	39
Tableau IV-9	Effet de la température sur le charbon actif.	40
Tableau IV-10	Représente de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps	42
Tableau IV-11	Constantes cinétiques apparentes par le Réactif Fenton	43
Tableau IV-12	Vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en polluant (C ₀).	43
Tableau IV-13	Constantes du model de Langmuir- Hinshelwood (L-H).	44
Tableau IV-14	Quantité adsorbe en fonctionde concentration finale d'acide acétique	45
Tableau IV-15	Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption d'acide acétique sur le CA.	46
Tableau IV-16	Comparaison de performance d'élimination d'acide acétique par les deux procédés.	47

Sommaire

Dédicace	I
Remerciement	II
Résumé	III
Nomenclature	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Table des matières	VII
Introduction générale	1
Etude bibliographique	
<i>Chapitre I : Généralités sur les procédés d'oxydation Avancée (PAO) et sur le procédé de Fenton</i>	
I-1-Introduction	3
I-2-Procédés d'oxydation Avancée	3
I-3-Description et caractéristiques OH [•]	5
I-4-Réactivité des radicaux hydroxyles	5
I-5-Procédés de Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	6
I-6-Peroxyde d'hydrogène et le sel du fer	8
I-6-1-Peroxyde d'hydrogène	8
I-6-2-Sel du Fer	8
I-7-Mécanisme de décomposition de H ₂ O ₂ par Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ en solution aqueuse	8
I-8-Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	9
I-Conclusion	13
<i>Chapitre II : Généralités sur l'adsorption sur charbon actif</i>	
II-1-Introduction	15
II-2-Définition de l'adsorption	15
II-3-Types d'adsorption	16
II-3-1-Adsorption Chimique	16
II-3-2-Adsorption Physique	16
II-4-Mécanismes d'adsorption	17
II-5-Principaux type d'adsorbants	18
II-6-Paramètres influant sur l'adsorption	18
II-7-Isothermes d'adsorption	18

II-7-1-Mesure de l'efficacité de l'adsorption	19
II-7-2-Modèle d isotherme d'adsorption	19
II-7-2-1-Modèle de Langmuir	20
II-7-2-2-Modèle de Freundlich	20
II-8-Conclusion	21

Etude expérimentale

Chapitre III : Protocoles expérimentales et méthodes analytiques

III-1-Introduction	24
III-2-Produits chimique utilisées	24
III-3-Matériels et verriers	25
III-4-Choix du milieu de pollution	25
III-5-Dispositifs expérimentaux et modes opératoires	25
III-6-Réactif Fenton	25
III-6-1-Optimisation des conditions opératoires de système ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	26
III-6-1-1-Effet du temps	26
III-6-1-2-Effet des concentrations initiales de Fe^{2+}	26
III-6-1-3-Effet de la concentration de H_2O_2	26
III-6-1-4-Effet de la concentration initiale de polluant (acide acétique)	27
III-6-1-5-Effet de température	27
III-7- Adsorption sur charbon actif	27
III-7-1- Optimisation des conditions opératoires d'adsorption du polluant sur charbon actif	28
III-7-1-1-Temps de contact d'équilibre	28
III-7-1-2-Masse du charbon actif	28
III-7-1-3-Concentration initial du polluant	29
III-7-1-4-Température	29
III-8- Dosage de l'acide acétique (l'acide éthanoïque)	29
III-9--Conclusion	30

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV-1-Introduction	32
-------------------	----

IV-2- Résultat de traitement en cas d'adsorption sur charbon actif	32
IV-3-Etude comparative	32
IV-3-1-Résultat de traitement par le Réactif de Fenton	32
IV-3-1-1-Effet de temps	32
IV-3-1-2-Effet des concentrations initiales de Fe^{+2}	33
IV-3-1-3-Effet de la concentration de H_2O_2	34
IV-3-1-4- Effet de la concentration initiale du polluant (acide acétique)	35
IV-3-1-5-Effet de la température	36
IV-3-2- Résultat de traitement l'adsorption sur le charbon actif	37
IV-3-2-1-Temps de contact d'équilibre	37
IV-3-2-2-Masse du charbon actif	38
IV-3-2-3- Effet de la concentration initiale du polluant	39
IV-3-2-4-Température	40
IV-4-Modélisation cinétique	41
IV-4-1-Modélisation de la cinétique de dégradation par la loi de Langmuir-Hinshelwood	41
IV-4-2-Cinétique d'adsorption sur charbon actif	44
IV-4-2-1-Isotherme de Langmuir	45
IV-4-2-2- Isothermes Freundlich	45
IV-5-Les avantages et les inconvénients de chaque procédé	46
IV-5-1- Réactif Fenton	46
IV-5-2- Adsorption	46
IV-6- Conclusion	47

Conclusion générale

Références bibliographiques	49
Annexes	55

Introduction générale

La plupart des activités humaines qui utilisent de l'eau produisent des eaux usées. Étant donné que la demande d'eau dans son ensemble augmente, la quantité d'eaux usées produites, et leur charge polluante globale, sont en augmentation constante dans le monde entier.

La grande majorité des eaux usées sont directement rejetées dans l'environnement, sans traitement adéquat, ce qui a des effets néfastes sur la santé humaine, la productivité économique, la qualité des ressources d'eau douce environnementales, et les écosystèmes. Bien que les eaux usées soient un élément clé du cycle de gestion de l'eau, l'eau, après avoir été utilisée, est trop souvent considérée comme un fardeau à éliminer ou une gêne à ignorer. Les résultats de cette négligence sont à présent évidents. Les impacts immédiats, et notamment la détérioration des écosystèmes aquatiques et les maladies d'origine hydrique causées par un approvisionnement en eau douce contaminée, ont des répercussions importantes sur le bien-être des communautés et les moyens de subsistance des individus. L'incapacité persistante à considérer les eaux usées comme un problème social et environnemental majeur pourrait compromettre d'autres efforts déployés en vue de réaliser l'Agenda 2030 pour le développement durable.

L'épuration des eaux usées avant leur rejet est donc indispensable pour réduire les quantités de polluants qu'elle contient.

L'objectif de notre étude a pour but de comparer entre deux méthodes de traitement des eaux usées ; le procédé d'oxydation avancée (Réactif de Fenton) et le procédé d'adsorption sur charbon actif.

Le procédé Fenton est l'un des procédés d'oxydation avancée, il consiste à coupler le peroxyde d'hydrogène à sel ferreux pour produire des radicaux hydroxyles (OH^\bullet), ce sont des oxydants peu sélectifs, et capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques.

L'adsorption, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des polluants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle.

Notre étude est constituée de deux parties:

Introduction générale

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur:

- ✓ Chapitre I : Généralités sur les Procédés d'oxydation avancée et on s'intéresse sur le procédé Fenton pour le traitement de l'eau;
- ✓ Chapitre II : Généralités sur l'adsorption ;

La deuxième partie ; expérimentale porte sur

- ✓ Chapitre III : Les matériels et méthodes utilisés ;
- ✓ Chapitre IV : Les résultats et leurs interprétations.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de ce mémoire.

Partie I

*Etude
bibliographique*

Chapitre I

*Généralités sur les procédés
d'oxydation Avancée (PAO) et sur le
procédé de Fenton*

I-1-Introduction

Durant les dernières décennies, de très nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés à l'échelle laboratoire (mécanismes réactionnels, étude cinétique...) ou à l'échelle pilote (étude de faisabilité, évaluation technico-économique...).

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle, les réactions prépondérantes intervenant dans le procédé de Fenton et les avantages de ce procédé.

I-2- Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les Procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants organiques en CO₂, H₂O et ions inorganiques. Lorsque la charge polluante est trop élevée ou le débit est trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et biodégradables. Contrairement des méthodes physiques (séparation ou transfert de matière), les méthodes d'oxydation chimique visent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, concentras, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante

Les POA sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles (OH[•]), pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité et grand pouvoir oxydant. Les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques.

Les POA conviennent pour le traitement des eaux usées lorsque la DCO $\leq 5 \text{ g L}^{-1}$. L'oxydation humide est optimale pour des valeurs de DCO comprises entre 20 et 200 g L^{-1} et au-delà de 200 g L^{-1} l'incinération se révèle être la technique la plus efficace. Une large gamme de POA est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques,

photochimiques et/ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur la figure (I.1). Ces techniques sont des alternatives très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques non biodégradables.

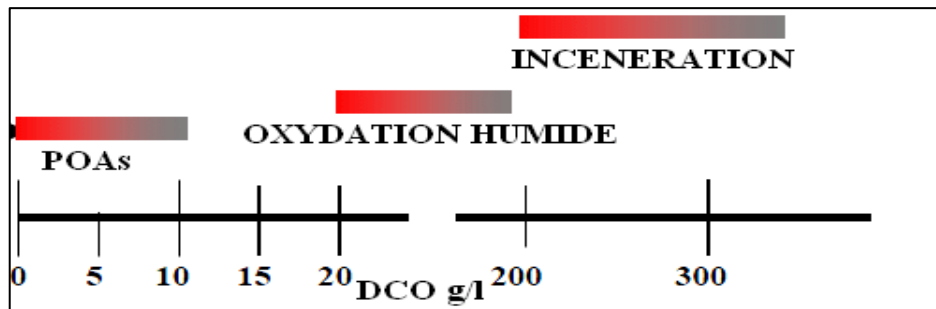


Figure I-1: Classification des principaux procédés de production des radicaux hydroxyles et domaine d'application des POA

On présente sur la figure (I-2), les principaux procédés d'oxydations avancées.

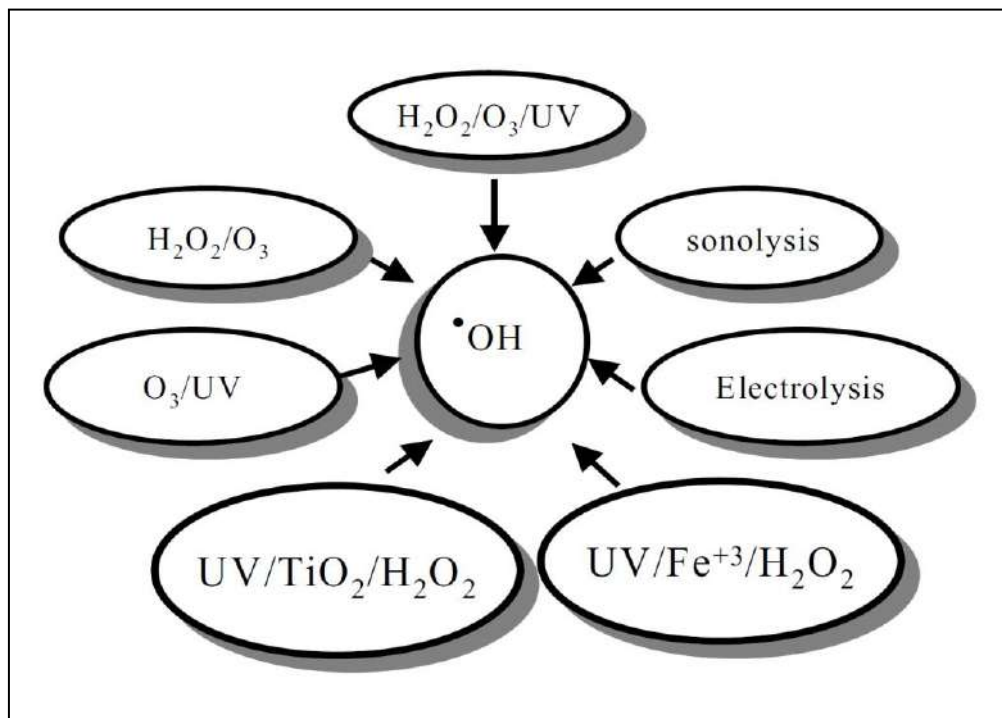


Figure (I-2) : présentation des principaux procédés avancés d'oxydation

Parmi ces techniques, le procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$) qui repose sur le principe de la (photo) catalyse en phase homogène. Dans la suite, nous présenterons plus en détail Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$) qui est retenu notre attention dans ce travail.

I-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. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec.

I-4-Réactivité des radicaux hydroxyles

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 radicaux hydroxyles réagissent sur un très grand nombre de molécules. Leur attaque sur les composés organiques et minéraux se fait selon les modes suivants :

- **Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)** ; Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau des quelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.

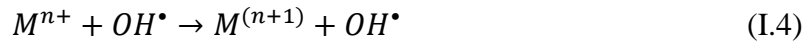
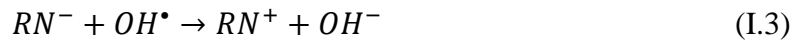


- **Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation)** ; Cette addition donne naissance à des radicaux hydrox alkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.



- **Transfert électronique** ; Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou

abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.



Ou :

M, métal : Fe²⁺, Cu²⁺, Sn²⁺, Mn²⁺, Ag⁺, Co²⁺ etc...).

L'utilisation des radicaux [•]OH dans la dépollution des eaux contaminées est justifiée par un certain nombre d'avantages dont certains sont consignés dans le tableau (I-1).

Tableau (I-1) : Les avantages et les inconvénients des radicaux hydroxyles

Avantages	Inconvénients
Production in situ de radicaux réactifs, Pas ou peu de produits chimiques utilisés, Minéralisation des polluants Dégradation rapide	Procédés émergents, Problèmes économiques, Contraintes techniques Non adapté au traitement de grands volumes

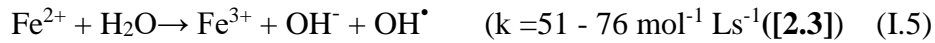
I.5. Procédé de Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂)

La production des radicaux OH[•] à partir du réactif de Fenton est un processus identifié depuis les années 30. Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour oxyder des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 60.

Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton, et électro-Fenton.

La réaction de Fenton (réaction I.5) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (agent oxydant (E⁰ = 1,77 V [1]) en présence

d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante ($E^0_{(\bullet OH/H_2O)} = 2,81 \text{ V/ESH}$ (électrode standard à hydrogène, à 25°C et enmilieuacide), alors que pour H_2O_2/H_2O , $E^\circ = 1,76 \text{ V}$, pour HO_2^\bullet /H_2O_2 , $E^\circ = 1,44 \text{ V}$ et pour Fe^{3+}/Fe^{2+} , $E^\circ = 0,77 \text{ V}$, dans les mêmes conditions).



En effet la réaction de Fenton constitue un système assez complexe. De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires. La Figure (I-3) schématise la formation des radicaux hydroxyles à partir du réactif de Fenton(1), sa réaction avec les composés organiques et minéraux mais aussi la régénération du Fe^{2+} (3) et du radical hydro peroxyde à partir du complexe ferrique ($FeOH_2^{2+}$) issu de la réaction entre le fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène (2). Cette complexité provient de la réaction entre le Fe^{3+} et le H_2O_2 d'une part et la réaction des radicaux formés avec les réactifs Fe^{2+} et H_2O_2 d'autre part. Les ions Fe^{2+} et le Fe^{3+} peuvent également se lier à des ligands (A) pour former d'autres complexes dans le milieu.

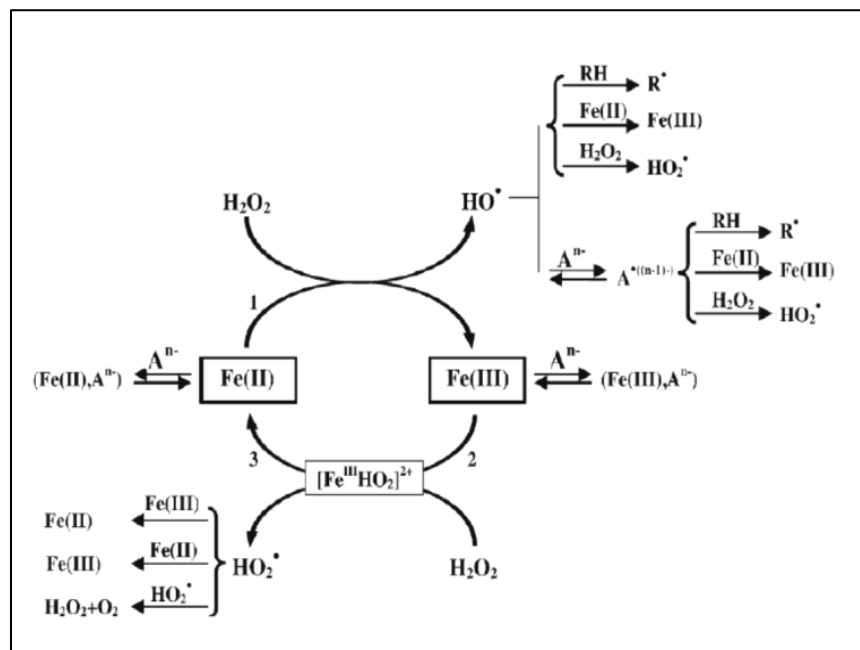
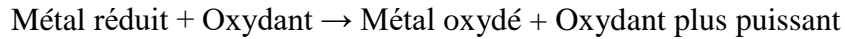


Figure I-3: Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide [3]

Des variantes du système Fenton existent dans lesquelles l'ion ferreux est remplacé par d'autres métaux à de faibles états d'oxydation (i.e. réducteurs), tels que Mn^{2+} , Cu^{2+} ou Ti^{3+} [4,5]. Dans certains cas, un effet de synergie a pu être mis en évidence, en particulier

pour le cuivre et le manganèse [6]. De même, des oxydants autres que H_2O_2 peuvent être mis en œuvre, comme par exemple l'acide hypochloreux $HOCl$ [4]. Aussi est-il possible d'écrire la réaction de Fenton dans le cas général de la manière suivante :



I-6- Peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II)

I-6-1 Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 appelé familièrement eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison O-O faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité, et une source potentielle de radicaux HO^\bullet [7].

Le peroxyde d'hydrogène est un liquide incolore, miscible à l'eau en toutes proportions, soluble dans l'oxyde de diéthyle, insoluble dans l'éther de pétrole, décomposé par de nombreux solvants organiques. Il est généralement disponible en solutions aqueuses à des concentrations variant entre 3 % et 90 % en poids.

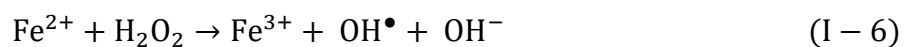
I-6-2 Sel du fer

Le fer est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser à l'état de trace, la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène. Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse homogène et hétérogène. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme $Fe(II)$ ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), $Fe(III)$ ($Fe(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ou $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) ou sous forme de fer Fe . Les deux premières formes ont donné de bons résultats en termes de réduction du COT [7].

I.7.Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse

En générale l'oxydation de la matière organique en solution procédé selon le schéma réactionnel suivant :

- Formation du radical hydroxyle :



- Activité oxydante d'OH[•] sur les composés organiques :



- Régénération des espèces métalliques:



- Décomposition parasite:

Une fraction des radicaux OH[•] peut aussi conduire à la formation d'oxygène moléculaire inactif selon la réaction :



I.8.Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs :

- **pH**

De nombreux travaux sur les procédés Fenton [8-9] ont montré qu'un pH proche de 3 semble être la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants organiques. En effet, des valeurs de pH très acide (< 2) favorisent la complexation du Fe³⁺ et du Fe²⁺ par H₂O₂ et entraînent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer Fe(OH)₃. Ce précipité étant très stable, la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ devient très lente et la régénération de Fe²⁺, comme initiateur de production de radicaux OH[•], devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

Des travaux antérieurs montrent que l'inactivité du réactif de Fenton pour un pH > 4 est attribuée à une production faible de radicaux hydroxyles [2]. Pignatello [10] estime qu'à partir de pH > 2,8 le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer ce qui diminue la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène à cause de la faible réactivité entre l'hydroxyde de fer et le peroxyde d'hydrogène. Qiang et al. [11] ont

suiivi séparément l'effet du pH sur les cinétiques de formation du Fe^{3+} et de H_2O_2 . Ils ont montré qu'un $\text{pH} > 3$ entraîne la précipitation de la majeure partie du Fe^{3+} . Cette précipitation entraîne le colmatage de l'électrode de carbone, ce qui inhibe la formation de Fe^{2+} .

Safarzadeh-Amiri et al. [12] ont déterminé la spéciation du Fe^{3+} et de ses complexes en milieu acide (Figure II.3) pour une concentration fer totale de 1 mM. Ainsi, pour un $\text{pH} < 3$, l'ion ferrique prédomine dans la solution, mais la catalyse de la dis mutation du peroxyde d'hydrogène peut être faite par le complexe $[\text{Fe}^3\text{OH}]^{2+}$ en solution pour un $\text{pH}=3$.

Ce complexe se présente en concentrations maximales à cette valeur de pH. Selon la valeur du pH de la solution, les espèces suivantes prédominent :

- $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ entre $4 < \text{pH} < 7$,
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour $\text{pH} = 8$,
- $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ lorsque le $\text{pH} > 8$.

Egalement, le fer complexe le sulfate du milieu lorsque le pH est voisin de 2.

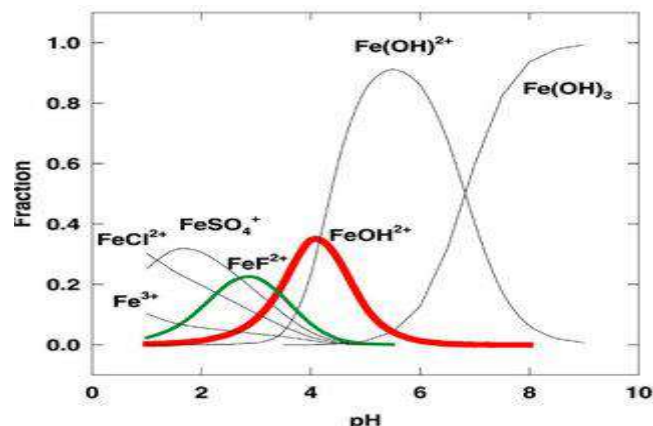


Figure I-4 : Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$,

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{mM [12].}$$

• Température

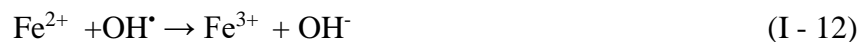
Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C) [13]. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie

d'activation. Aussi, il a pu être montré qu'une température de +4°C inhibait la minéralisation du benzo[a]pyrène [14]. Celle-ci devient possible partiellement à +24°C. Par contre, l'augmentation de la température (i.e. +40°C et +68°C) diminue le pourcentage de benzo[a]pyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de l'ambiante semble-t-elle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système Fenton sont menées à température ambiante.

La présence de l'O₂ joue un rôle primordial dans le processus de minéralisation. Or la concentration de l'O₂ dans la solution diminue avec l'augmentation de température, ce qui nuit la cinétique de minéralisation. Les travaux menés dans notre laboratoire ont montré qu'une température de 40 °C constitue la valeur optimale.

- **Concentration du catalyseur**

Il a été montré dans de nombreuses études [15], qu'une forte concentration de catalyseur (Fe²⁺) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction I - 12) entre OH^{*} et Fe²⁺ [16].



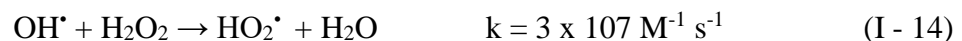
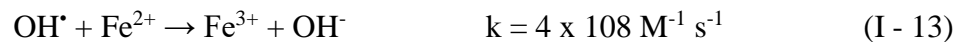
- **Rapport des réactifs [H₂O₂]/[Fe²⁺]**

Le rapport de concentration des réactifs $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ est un facteur important sur l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organiques dans la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influence le rendement. Une augmentation de la concentration en H₂O₂ entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique [17]. Une augmentation de concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe²⁺ et H₂O₂ peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoque une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

- **Réactions parasites**

En dehors de ces paramètres qui exercent une forte influence sur la réaction de Fenton donc sur les procédés Fenton, il existe de nombreuses réactions dites parasites qui affectent soit la concentration des réactifs (H_2O_2 , Fe^{2+}) ou les radicaux hydroxyles en solution. C'est un ensemble de réactions qui entre en compétition avec la réaction de Fenton pour la défavoriser.

Comme l'oxydation de la matière organique est limitée par la vitesse de formation des radicaux, toute autre réaction autre que la réaction de Fenton qui consommerait le Fe^{2+} , le H_2O_2 ou $\bullet\text{OH}$ les affectent dans le sens négatif le processus de dégradation de la matière organique. Principalement, ce sont les réactions de piégeage des radicaux hydroxyles par les réactifs (en excès) ; le fer ferreux ou le peroxyde d'hydrogène (réactions I - 13 et I - 14).



En dehors de ces deux réactions, il peut s'agir aussi de réactions de combinaison entre les radicaux hydroxyles eux-mêmes (dans le cas de fortes concentrations initiales du réactif de Fenton) donnant du peroxyde d'hydrogène (réaction I.15). Da Pozzo et al. [18] ajoutent cette réaction comme facteur limitant du système. Elle a une constante cinétique de $k = 3,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur se situe dans le même ordre de grandeur que celles des réactions des OH^\bullet sur les composés organiques.



Dans la réaction de Fenton, la diminution très rapide du Fe^{2+} peut interrompre la production des radicaux hydroxyles. En effet la constante cinétique de réaction entre le Fe^{2+} et les radicaux OH^\bullet ($3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est 10 fois supérieure à celle entre le H_2O_2 et les ($2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ainsi, la régénération continue du Fe^{2+} est nécessaire pour une production des. Cependant, l'excès de Fe^{2+} par rapport au H_2O_2 entraîne sa précipitation sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

I.9.conclusion

L'ensemble des travaux antérieurs prouve la capacité des radicaux hydroxyles, en tant que oxydants puissants, à dégrader la matière organique. Ces radicaux produits par divers procédés sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur grand pouvoir oxydant et leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers.

Chapitre II

*Généralités sur l'adsorption sur
charbon actif*

II-1- Introduction

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'adsorption liquide/solide plus particulièrement aux charbons actifs. L'adsorption sur charbon actif commercial (CAC) est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation.

II-2-Définition de l'adsorption

L'adsorption correspond à la fixation de molécules à la surface d'un matériau de manière réversible. C'est donc un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus. Ce phénomène peut être représenté à l'aide du schéma de la figure (II-1).

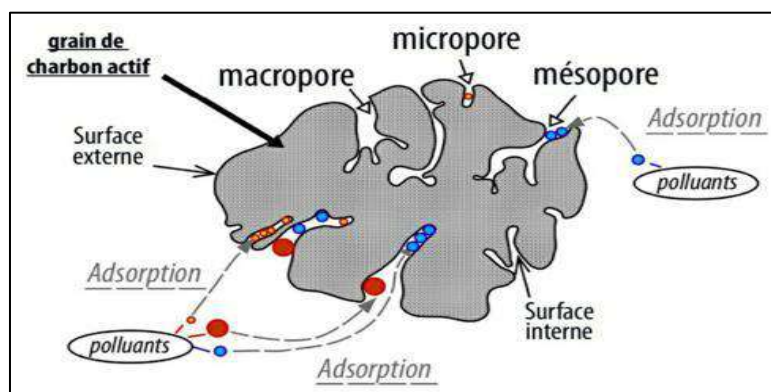


Figure (II-1) : Schéma de l'adsorption physique de polluants par un charbon actif.

On distingue l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

Lors de la chimisorption, une liaison chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant avec des modifications de la structure moléculaire. Dans l'adsorption physique, des liaisons de Van der Waals s'établissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant.

Ce processus dégage généralement une chaleur comprise entre 8 et 21 kJ mol⁻¹. [19]. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

II-3-Types d'adsorption

II-3-1. Adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbé. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [20]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [21].

II-3-2. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [20]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbé) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [22]. La physisorption est rapide et réversible.

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau (II.1):Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique.

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouches
Énergie d'activation	Aucune énergie d'activation	Peut-être impliquée
Température	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant.	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbé.	Dépend du support et de l'adsorbé (affinité spécifique).
Chaleur d'adsorption	De l'ordre de 40 Kcal/mole.	50-100 kcal/mole
Liaison	Physique de Van Der Waal	Chimique

Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente

II-4. Mécanismes d'adsorption

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un polluant également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [23 - 24]. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

- ✓ Diffusion externe : correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des grains.
- ✓ Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.
- ✓ Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.
- ✓ Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

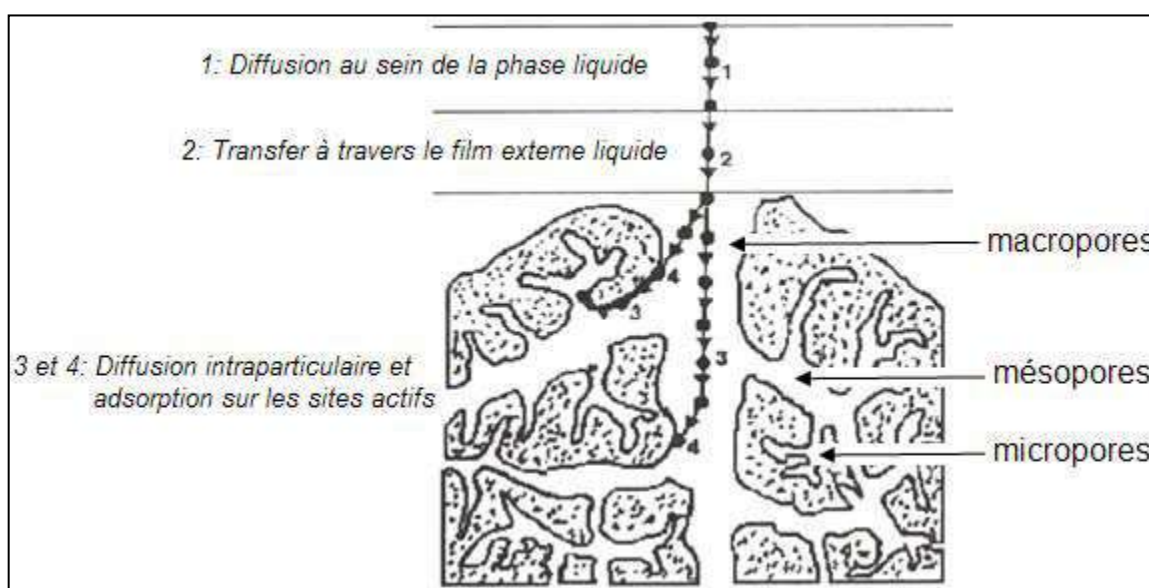


Figure (II-2) : Etapes du processus d'adsorption sur charbon actif.

II-5.Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau II.-2.

Tableau II-2: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 200	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

II-6.Paramètres influant sur l'adsorption

Les facteurs influençant l'adsorption d'un composé sont assez divers, parmi les plus importants, on peut citer

- la température (elle influence à la fois la vitesse d'adsorption et la concentration),
- le pH de la solution (il peut influencer les caractéristiques de surface de l'adsorbant ainsi que la structure moléculaire de l'adsorbat ; cas de substances acides),
- la nature du solvant,
- la nature du soluté (adsorbat),
- la structure et la distribution de taille des pores (il existe différents types de pores, cylindrique le plus courant et conique pour les charbons minéraux).

II-7. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe

caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide ($Q_e = f(C_e)$). L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non...

II-7-1.Mesure de l'efficacité de l'adsorption

La quantité de polluant adsorbée à l'instant t (temps de contact) par un matériau, notée Q_t (en mg g^{-1}), est obtenue par un bilan matière en utilisant l'équation (II-16) où C_0 et C_t sont les concentrations initiales et finales en polluant dans la phase liquide (souvent exprimée en mg L^{-1}), V le volume de la solution (en L) et m la masse d'adsorbant utilisée dans le batch (en g).

Lorsque le temps de contact est égal au temps d'équilibre (c'est à dire pour $C_t = C_e$, on a $Q_t = Q_e$), la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (notée Q_e en mg g^{-1}) est calculée en utilisant l'équation (II-17) où C_e (en mg L^{-1}) est la concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre. La quantité de polluant adsorbée peut aussi s'exprimer en % de d'adsorption (R en %) en utilisant l'équation (II-18).

$$Q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (\text{II} - 16)$$

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} = \frac{X}{m} \quad (\text{II} - 17)$$

$$R (\%) = \frac{100(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (\text{II} - 18)$$

II-7-2.Modèle d'isotherme d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

II-7-2-1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Elle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et s'exprime par :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{II-19})$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{C_e \times Q_{\max} \times K_L} \quad (\text{II-20})$$

Avec,

- Q_{\max} (mg.g^{-1}) : le taux maximum d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant en vue de former une monocouche complète sur la surface.
- K_L (L.mg^{-1}) : la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbat et à l'énergie d'adsorption et est égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

II-7-2-2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II-21})$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\text{Ln}Q_e = \text{Ln}K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \text{Ln}C_e \quad (\text{II-22})$$

K_F (mg g^{-1}) et n sont respectivement la constante d'adsorption de Freundlich et n une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température.

II-8. Conclusion

Dans ce chapitre, on a mis en évidence l'efficacité d'un système d'adsorption. Nous nous sommes intéressés à l'adsorption sur charbon actif l'axe de notre étude de manière détaillée (principe, mécanisme, paramètres influençant sur l'adsorption,.....ect.). Et aussi nous avons discuté de la modélisation de la cinétique d'adsorption.

Partie II

Etude expérimentale

Chapitre III

*Protocoles expérimentales et
méthodes analytiques*

III-1-Introduction

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée au niveau du laboratoire de département de Génie des Procédés de l'Université Kasdi Merbah Ouargla.

L'objectif de ce travail est, en premier lieu, d'évaluer l'efficacité de la méthode à savoir le réactif Fenton et l'adsorption sur charbon actif, de comparer entre ces deux procédés, dans le traitement des eaux usées.

III-2-Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés durant cette étude (tableau (III-1)) sont de qualité analytique, ils ont été utilisés sans purification préalable, les solutions ont été préparées avec l'eau distillée.

Tableau (III-1): Quelques propriétés des produits chimiques utilisés

	Produit chimique				
Caractéristiques	Peroxyde d'hydrogène	Chlorure de fer	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de sodium	Acide acétique
Formule brute	H ₂ O ₂	FeCl ₂ .4H ₂ O	HCl	NaOH	CH ₃ COOH
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	34,0147	126,751	36,46	39.997	60.05
Point d'ébullition (°C)	150,2 °C	1 023	-85,05 °C	1388 °C	118
Point de fusion (°C)	-0,43	677	-114,2	318	16.6
Solubilité dans l'eau	Soluble	Peu soluble	Soluble	Soluble	Très soluble
Densité g/cm³	1.45	3,16	1.19	2.13	1.05

- **Charbon actif**

Le charbon actif utilisé comme support d'adsorption au cours de ce travail est un charbon actif en poudre commercial. Le tableau (III-2) représente les caractéristiques de charbon actif utilisé.

Tableau (III-2) Caractéristique de charbon actif utilise

Propriété	Charbon actif
Masse volumique apparente	376,63 kg/m ³
Masse volumique réel	940.5 kg/m ³
Taille effective (TE)	0.92 mm
Porosité (η)	23.33%
Conductivité	750 μs/cm

III-3.Matériels et verriers

- Balance électronique,
- Bêchers (100 mL 250 mL 500 mL),
- Agitateur magnétique chauffant
- Thermomètre,
- Erlenmeyers (100 mL),
- Barreaux magnétiques,
- Accessoires nécessaires au titrage acido-basique,
- Pipettes et pro-pipettes.
- Papier a filtre
- Entonnoir
- flacons

III-4.Choix du milieu de pollution

Toutes les expériences sont effectuées à partir de solutions préparées d'acide acétique dans l'eau distillée, il a été choisi comme milieu de pollution.

III-5.Dispositifs expérimentaux et modes opératoires

III-6..Réactif Fenton

Dans cette partie, consacrée à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux, on a effectué plusieurs essais préliminaires sur des eaux pollué par l'acide acétique à températures ambiantes ($T=25 \pm 2^{\circ}\text{C}$), et cela dans le but de déterminer les conditions optimales pour la dégradation et l'oxydation par le procédé Fenton. L'expérience consiste

à suivre l'abatement de la concentration en fonction du temps en réacteur agité (Batch) (figure-(III-1)).



Figure (III-1): Montage expérimental utilisé dans cas de Réactif du Fenton

III-6-1.Optimisation des conditions opératoires de système ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

III-6-1-1-Effet dû le temps

Le traitement par RF de polluant (aide acétique) a été réalisé en introduisant une solution d'aide acétique de concentration $C_0 = 0.5\text{M}$ et une quantité de 8 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et 20 ml de H_2O_2 pendant 300 minutes. A des intervalles de temps, de petites quantités de la solution sont prélevées et analysées par le dosage à l'aide de la solution de NaOH pour déterminer la concentration résiduelle de l'acide acétique dans l'eau.

III-6-1-2-Effet des concentrations initiales de Fe^{+2}

L'effet des concentrations initiales de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sur le procédé Fenton a été testé en effectuant des expériences avec diverses quantités de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3, 8, 15) mg. Le peroxyde d'hydrogène a été employé à concentration fixe de 20 ml dans ces expériences. D'une solution d'eau polluée par l'acide acétique (0.5M), La température a été maintenue à 25°C .

III-6-1-3-Effet de la concentration de H₂O₂

Dans ce cas nous avons utilisé le catalyseur FeCl₂.4H₂O 8mg, avec des quantités H₂O₂ variables (10, 15, 20, 25ml). On a appliqué ces essais avec des solutions d'eau polluée par l'acide acétique (0.5M), L'homogénéité des milieux est assurée par des agitateurs magnétiques, des prélèvements à chaque 30 minute ont été effectués le dosage à l'aide de la solution de NaOH pour déterminer la concentration résiduelle de l'acide acétique dans l'eau.

III-6-1-4-Effet de la concentration initiale du polluant (acide acétique)

Nous avons réalisé l'essai avec l'ajoute de 20 ml H₂O₂ et 8 mg de FeCl₂.4H₂O à différentes concentration d'acide acétique (20,31.5, 40 et 60ml), on fait la température (T= 27± 3 °C) pour chaque réacteur. Des échantillons sont prélevés au cours de l'expérience, filtrés et analysés par dosage.

III-6-1-5-Effet de la température

On a préparé trois réacteurs et on met dans chacun d'eux : 1000 ml d'une solution d'eau polluée par l'acide acétique 0.5 M, ajoute H₂O₂ 20 ml et 8mg de FeCl₂.4H₂O. On prend les températures suivantes (T₁= 25°C, T₂= 40°C, T₃= 60°C) pour chaque réacteur..

III-7-L'adsorption sur charbon actif

Les expériences se sont déroulées en "batch method" (dans un bécher simple de 500 ml), à température ambiante, à une vitesse d'agitation de 250 tours/minutes et en adoptant la valeur connue pour le rapport solide/liquide.(Figure(III-2)).

Les solutions de l'acide acétique (liquide claire) y compris la solution initiale Co sont dosées à l'aide d'une pipette en prends un volume de la solution acide $V_a = 5$ ml, on lui ajoute 4 à 5 gouttes de phénophtaléine (la solution est incolore), on titre au moyen de la solution de soude à 0,1 mol.l⁻¹ jusqu'à l'obtention de la coloration rose pâle. V_b est le volume chuté de la soude.



Figure (III-2) : Montage expérimental utilisé dans cas d'adsorption sur charbon actif.

III-7-1-Optimisation des conditions opératoires d'adsorption des polluants sur charbon actif

III-7-1-1 Temps de contact d'équilibre

Ce temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat.

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur charbon actif, un volume de 100 ml d'une solution d'eau pollué par d'acide acétique ($C_0 = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$) est mélangé avec une masse de 1.25g du solide (CA). L'ensemble est agité à une vitesse de 300 tr/min pendant de temps de contact (150 minutes). Nous suivons la variation de la concentration d'acide acétique de la phase liquide en fonction du temps. Il est à noter que l'adsorption est effectuée à température ambiante ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Des échantillons sont prélevés à 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 et à 150 minutes .A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été filtrée ensuite dosée par solution de soude à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ dans le but de déterminer la concentration résiduelle du polluant (acide acétique).

III-7-1-2 Masse du charbon actif

Pour l'optimisation de la masse du charbon actif utilisée, on a introduit différentes masses (0.5. 1,00.1.25g. 1,75. 2,50. 3,25g) de ce charbon dans 100 mL d'une solution d'eau pollué par l'acide acétique ($C_0 = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$). L'agitation est assurée durant 60 minutes (temps d'équilibre) à une vitesse de 300 tr/min et à une température de ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

III-7-1-3 Concentration initiale du polluant

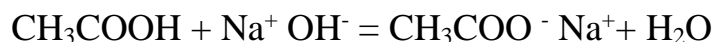
Pour cette étude, nous avons fixé la concentration en catalyseur à 1 g.L⁻¹. La concentration initiale en eau à traiter varie de 0.1, 0.2 ; 0.3 ; 0.4 ; et 0.5 (mol/L). Ces différentes solutions sont préparées à partir d'une solution mère concentrée. L'ensemble est agité à une vitesse de 300 tr/min pendant le temps de contact 60 minutes (temps d'équilibre). Il est à noter que l'adsorption est effectuée à température ambiante (25 ± 2 °C).

III-7-1-4 Température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des polluants, nous avons mélangé une masse de 0.5g de charbon actif avec un volume de 500mL d'eau Polluant avec acide acétique L'adsorption a déroulé à des températures variées; 25°C, 35°C, 45°C, 55°C et 65 °C; sous une vitesse d'agitation de l'ordre de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre qui vaut 90 minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution.

III-8- Dosage de l'acide acétique (l'acide éthanoïque)

L'acide éthanoïque est un acide faible de formule CH₃COOH. Il réagit avec les ions hydroxydes pour donner l'ion éthanoate (CH₃COO⁻) qui est une base faible et de l'eau suivant l'équation :



En présence d'indicateur coloré, tel que la phénophtaléine, l'acide acétique peut être dosé par la soude. Au point équivalent la concentration de l'acide est :

$$N_{\text{acide}} V_{\text{acide}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Le montage expérimental utilisé lors du dosage acido-basique de l'acide acétique présenté sur la figure (III-3).



Figure (III-3) : Montage expérimental utilisé du dosage acido-basique de l'acide acétique

III-9-Conclusion

Ce chapitre a présenté les principales caractéristiques des réactifs employés dans cette étude, les méthodes analytiques ainsi que les montages expérimentaux employés ont été décrits

Chapitre IV

Résultats et interprétations

IV-1-Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la dégradation d'un polluant, dans un milieu aqueux. Ce chapitre a pour but de présenter les résultats de traitement obtenus avec les procédés présentés dans la partie expérimentale, et l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur chaque traitement

L'élimination d'acide acétique pour chacun des deux procédés employés dans ce travail ; se traduit par les taux d'abattement de la concentration, et sont calculés à partir de la relation suivante:

$$Re(\%) = \frac{C_{ini} - C_{fin}}{C_{ini}} \times 100$$

IV-2-Résultat de traitement en cas d'adsorption sur charbon actif

Les paramètres du batch qui peuvent influencer les performances d'un système de séparation sont principalement le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH, la température et ou encore la nature et la concentration du ou des polluants à séparer. Nous avons choisi d'optimiser ces paramètres, et d'étudier ces influences sur le traitement d'eau polluée par l'acide acétique par deux méthodes.

IV-3-Etude comparative

IV-3-1-Résultat de traitement par le Réactif de Fenton

IV-3-1-1-Effet de temps

Condition opératoire : T=25 ± 2°C, 8 mg FeCl₂.4H₂O, 20 ml H₂O₂.

Tableau IV-1- Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de temps.

Temps	0	90	180	270	360
V _{NaOH} (ml)	29	18	10	10	10
[CH ₃ COOH] _i (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
[CH ₃ COOH] _f (mol/l)	0.483	0.47	0.25	0.25	0.25
Re %	3.4 %	6 %	50 %	50 %	50%

La figure IV.1 présente l'évolution de taux de dégradation de polluant acide acétique en fonction du temps.

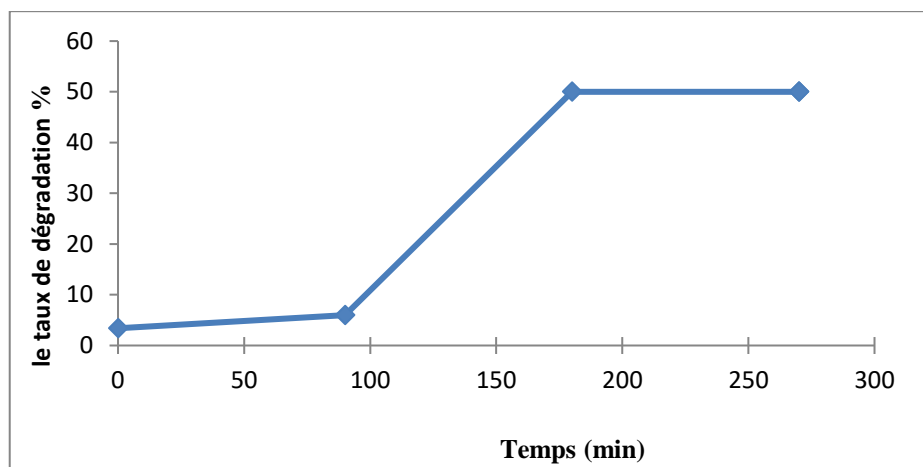


Figure IV-1-Taux de dégradation d'acide acétique en fonction de temps

Les résultats obtenus montrent deux parties distinctes :

- La première partie montre une dégradation augmente plus lentement avec des taux de dégradation 6 % atteints au bout de 90 minutes.
- Dans la deuxième partie, les quantités dégradées augmentent rapidement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre. Le temps d'équilibre pour le processus est de 180 minutes avec taux de dégradation 50%.

IV-3-1-2-Effet des concentrations initiales de Fe⁺²

Condition opératoire : T=25 ± 2°C, 20 ml H₂O₂.

Les résultats de cet effet représentent sur le tableau (IV-2) et la figure (IV-2) :

Tableau IV-2-Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de la concentration de Fe²⁺

m_{Fe+2}(mg)	3	8	15
V_{NaOH} (ml)	9	29	23
CH₃COOH]_i (mol/l)	0.5	0.5	0.5
[CH₃COOH]_f (mol/l)	0.225	0.483	0.575
Re %	55 %	3.4 %	/

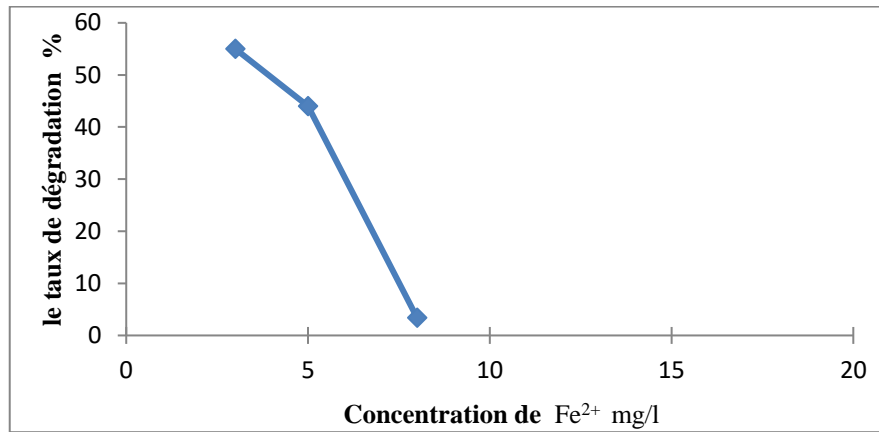


Figure IV-2-Taux de dégradation en fonction de concentration Fe²⁺.

D'après les résultats obtenus on remarque que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la quantité de sel de fer. L'excès d'ions ferreux peut réagir avec un composé produisant un radical OH[•] qui inhibe le procédé Fenton.

IV-3-1-3-Effet de la concentration de H₂O₂

Condition opératoire : T=25 ± 2°C, 8 mg FeCl₂.4H₂O.

La concentration en H₂O₂ est un facteur clé qui influence de manière significative la cinétique de la réaction puisque le nombre des radicaux OH[•] générés dans la réaction Fenton est directement lié à la concentration de H₂O₂. Afin de déterminer la concentration optimale en H₂O₂ pour traiter l'eau polluée en utilisant le procédé de Fenton, la dose de H₂O₂ variait de 10 à 25 ml / L. Comme illustre le tableau (IV-3) et la figure (IV-3), le taux de dégradation a augmenté à mesure que la concentration en H₂O₂ augmentait de 10 à 20 ml / L et a diminué par la suite.

Cependant, lorsque la concentration de H₂O₂ dépasse la valeur optimale (20 ml), le taux de dégradation est diminué en raison de l'effet de destruction de l'excès de H₂O₂ qui réagit avec OH[•], ce qui diminue l'OH[•] disponible pour dégrader l'acide acétique dans l'eau.

Tableau IV-3-Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de la Concentration de H₂O₂

V _{H2O2} (ml/l)	10	15	20	25
V _{NaOH} (ml)	10.9	10	10	10
CH ₃ COOH] _i (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5
[CH ₃ COOH] _f (mol/l)	0.27	0.25	0.25	0.33
Re %	46 %	50 %	50 %	34 %

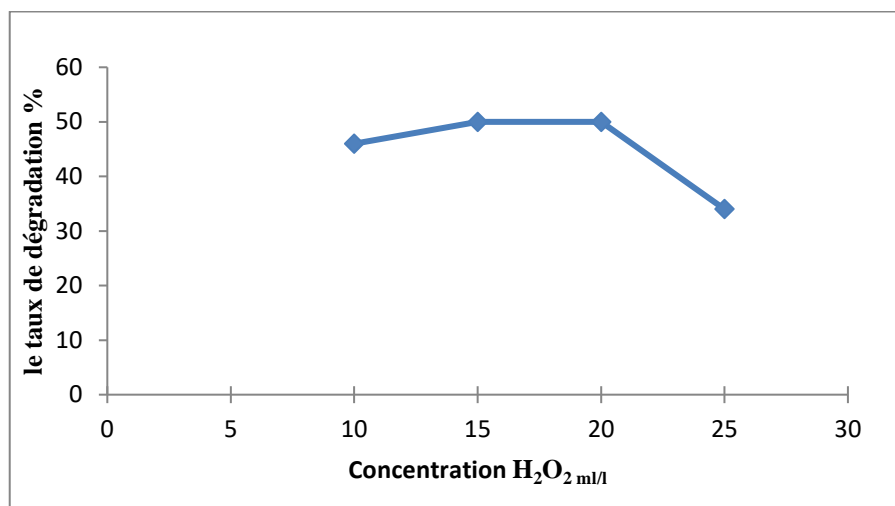


Figure IV-3- Taux de dégradation d'acide acétique en fonction de concentration H₂O₂.

IV-3-1-4- Effet de la concentration initiale du polluant (acide acétique)

Condition opératoire : T=25 ± 2°C, 8 mg FeCl₂.4H₂O, 20 ml H₂O₂

Les résultats de cet effet représentent sur le tableau (IV-4) et la figure (IV-4) :

Tableau IV-4- Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de la concentration d'acide acétique.

C _{CH3COOH} (ml)	20	31.5	40	60
V _{NaOH} (ml)	13.6	29	48	122.6
[CH ₃ COOH] _i (mol/l)	0.15	0.2	0.3	0.5
[CH ₃ COOH] _f (mol/l)	0.34	0.483	1.2	3.065
Re %	69 %	63.4 %	56	50

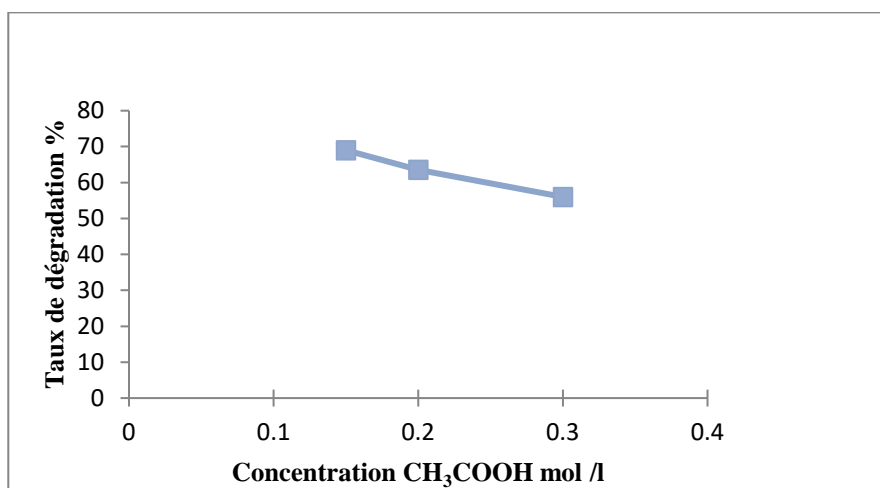


Figure IV-4: Taux de dégradation d'acide acétique en fonction de la concentration CH₃COOH.

L'étude de cet effet a montré que le taux de dégradation d'acide acétique augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue.

IV-3-1-5- Effet de la température

Condition opératoire : T=25 ± 2°C, 8 mg FeCl₂.4H₂O, 20 ml H₂O₂

Le tableau (IV-5) et la figure (IV-5) représentent l'influence de la température sur le traitement par fenton entre 25 et 60 °C.

Tableau IV-5- Evolution de la concentration d'acide acétique en fonction de température

Température C°	25	40	60
V _{NaOH} (ml)	29	13.4	12.5
[CH ₃ COOH] _i (mol/l)	0.5	0.5	0.5
[CH ₃ COOH] _f (mol/l)	0.345	0.335	0.312
Re %	31 %	33 %	38 %

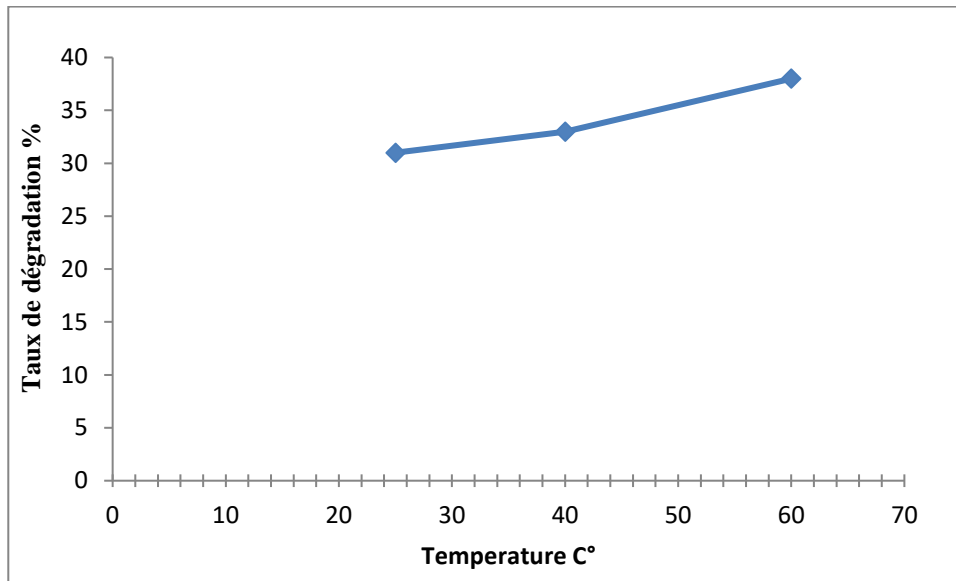


Figure IV-5 : Taux de dégradation d'acide acétique en fonction de Température.

Un effet positif de la température sur la dégradation par le traitement fenton a été observé sur la figure IV-5. En effet, il est connu que l'augmentation de la température accroît le nombre de collisions entre molécules et donc conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation. Des températures plus élevées pouvaient accélérer la réaction mais aussi participant à la formation de OH•.

IV-3-2. Résultat de traitement l'adsorption sur le charbon actif

IV-3-2-1. Temps de contact d'équilibre

L'étude de cet effet présentée sur le tableau et la figure IV-6

Tableau IV-6- : Effet du temps de l'adsorption d'acide acétique sur le charbon actif

Temps min	5	15	30	45	60	90	120	150
[CH ₃ COOH] _i (mol/l)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
[CH ₃ COOH] _f (mol/l)	0.03	0.047	0.052	0.068	0.075	0.075	0.075	0.075
Re %	38	45,66	50	53	60	60	60	60

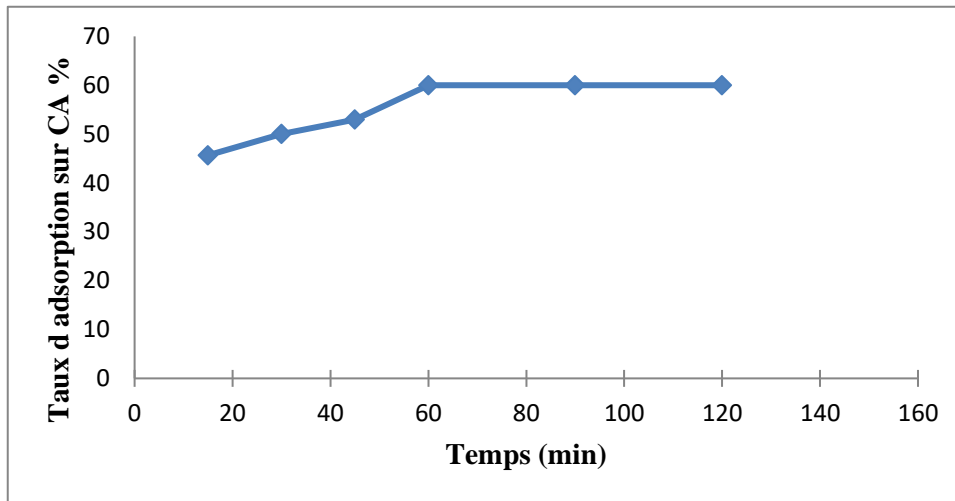


Figure IV-6- : Taux de l’adsorption en fonction temps de contact.

L’étude de la cinétique de l’élimination d’acide acétique par le charbon actif en milieu aqueux a montré que l’équilibre est atteint au bout de 60 minutes. Au-delà de cette durée, taux de l’adsorption d’acide acétique reste constante.

IV-3-2-2. Masse du charbon actif

Les résultats, décrits dans le tableau et la figure (IV-7), montrent que le pourcentage d’adsorption augmente avec la masse d’adsorbant utilisée pour atteindre une valeur d’équilibre à partir de 1.25g, et de taux d’adsorption atteint 70 %. et cette quantité a été choisie pour les expériences suivantes.

Erlen	1	2	3	4	5
Masse CA (g)	0.5	1	1.25	1.75	2.5
[CH ₃ COOH] _i (mol/l)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
[CH ₃ COOH] _f (mol/l)	0.18	0.12	0.09	0.15	0.24
Re %	40	60	70	50	20

Tableau IV-7-: Effet de masse de charbon actif.

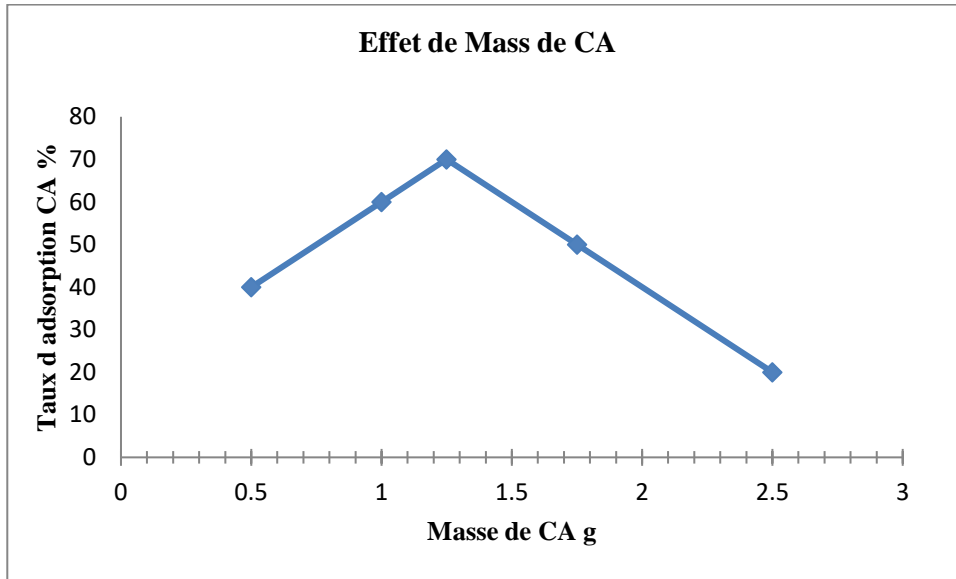


Figure IV-7-: Le taux d'adsorption en fonctions de la masse de charbon actif

IV-3-2-3. Effet de la concentration initiale du polluant

Les résultats sur le tableau et la figure IV-7 indique l'influence de la dose de charbon actif sur l'adsorption

Tableau IV-8 : Effet de concentration de CH₃COOH sur CA

[CH₃COOH]_i (mol/l)	0.5	0.4	0.3	0.165	0.1
[CH₃COOH]_f (mol/l)	0.457	0.358	0.26	0.136	0.077
Re %	8.6	10.5	13.33	17.57	23

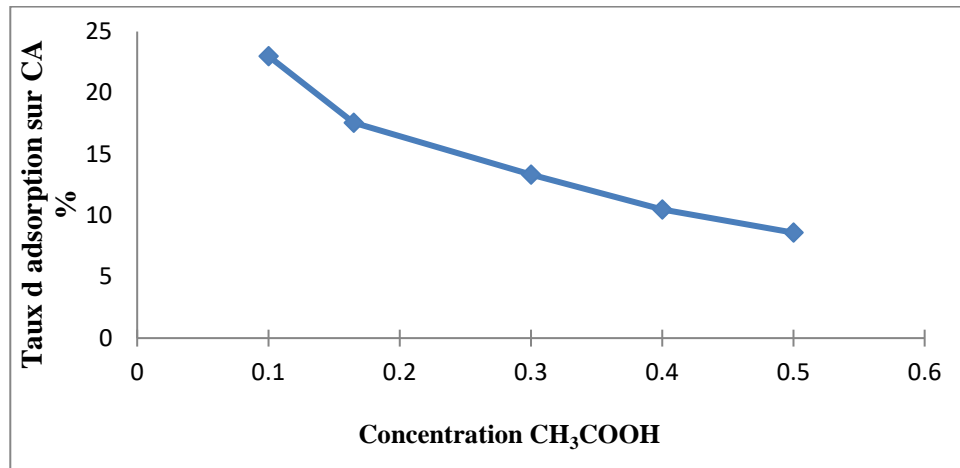


Figure IV-8- : Taux de l'adsorption d'acide acétique sur charbon actif.

D'après les résultats obtenus on remarque que le taux de l'adsorption augmente avec la diminution de la quantité de polluant.

IV-3-2-4- Température

L'étude de cet effet présentée sur le tableau (IV-9) et la figure IV-9

Tableau IV-9- : Effet de la température sur le charbon actif.

Température C°	25°	35°	45°	55°	60°
[CH ₃ COOH] _i (mol/l)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
[CH ₃ COOH] _f (mol/l)	0.2862	0.2856	0.2838	0.2835	0.2841
Re %	4.6	4.8	5.4	5.5	5.3

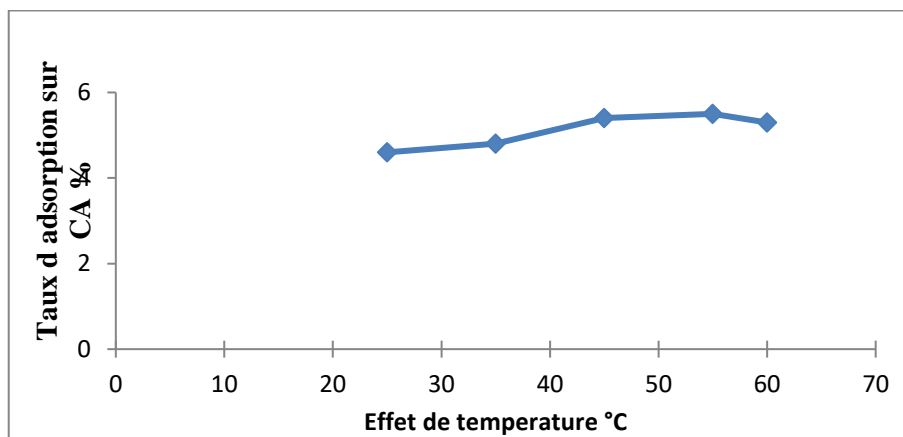


Figure IV-9-: Taux de l'adsorption en fonction de température sur le charbon actif

Le résultat expérimental obtenu prouve que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides.

IV-4-Modélisation cinétique

IV-4-1.Modélisation de la cinétique de dégradation par la loi de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle est largement admis pour décrire la cinétique de la réaction de procédés d'oxydation avancés (Réactif Fenton des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Les paramètres cinétiques sont déterminés ici en tenant compte uniquement du début de la courbe c'est-à-dire nous avons considéré le modèle modifié de cinétique de L-H qui tient compte des réactions se produisant à l'interface solide-liquide.

Le volume du réacteur parfaitement agité étant constant, l'évolution de la concentration en polluant en fonction du temps s'exprime par la relation :

$$r = - \frac{C_0}{t}$$

La vitesse de dégradation avec un modèle Langmuir-Hinshelwood appliquée à une réaction mono moléculaire avec une chimisorption moléculaire, en négligeant l'adsorption des intermédiaires et des produits, ainsi que le CO₂ généré s'exprime selon la formule :

$$r_0 = \frac{k_r \cdot K \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0}$$

L'inverse de l'équation (Eq-2) conduit à :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K} \cdot \frac{1}{C_0}$$

La vitesse initiale est déterminée en modélisant la courbe de concentration en fonction du temps :

$$r_0 = K_{ap} \cdot C_0$$

L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{ap} t$$

Le tracé de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps (t) (voir la figure (VI-1-a-b-c)) de polluant donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{ap} pour différentes concentrations ce qui confirme une cinétique du premier ordre pour réactif de Fenton.

Tableau IV-10 : Représente de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps

Temps (min)	0	90	180	270	360
[CH ₃ COOH]i (mol/l)	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1
C_0/C	1	1.66	2.5	3.33	5
$\ln (C_0/C)$	0	0.5068	0.5108	1.2029	1.609

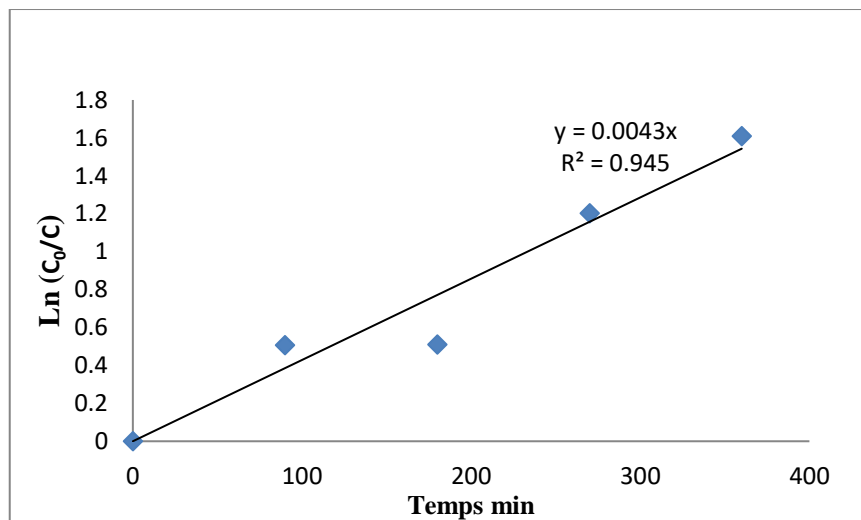


Figure IV-10- : Réactif Fenton

Le tableau suivant présente les constantes cinétiques apparentes obtenues par la méthode pour différentes concentrations avec les coefficients de corrélation qui sont tous sensiblement égaux presque 1.

Tableau IV-11 : Constantes cinétiques apparentes par le Réactif Fenton.

Réactif Fenton	
R^2	0.945
$K_{ap}(\text{min}^{-1})$	0.0043

L'analyse des courbes qui représente l'évolution de la vitesse initiale pour diverses concentrations initiales de la solution (voir la figure (IV-12) et le tableau (IV-12)) montre que la vitesse initiale de dégradation de polluant croit avec la concentration initiale. L'allure de courbe est similaire à celle obtenue, dans l'hypothèse du modèle de Langmuir–Hinshelwood.

Tableau IV-12 : Vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en polluant (C_0).

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i$ (mol/l)	0.5	0.3	0.2	0.15
r_0	0.00215	0.00129	0.00086	0.000645
$1/C_0$	2	3.33	5	6.67
$1/r_0$	465.12	775.19	1162.79	1550.39

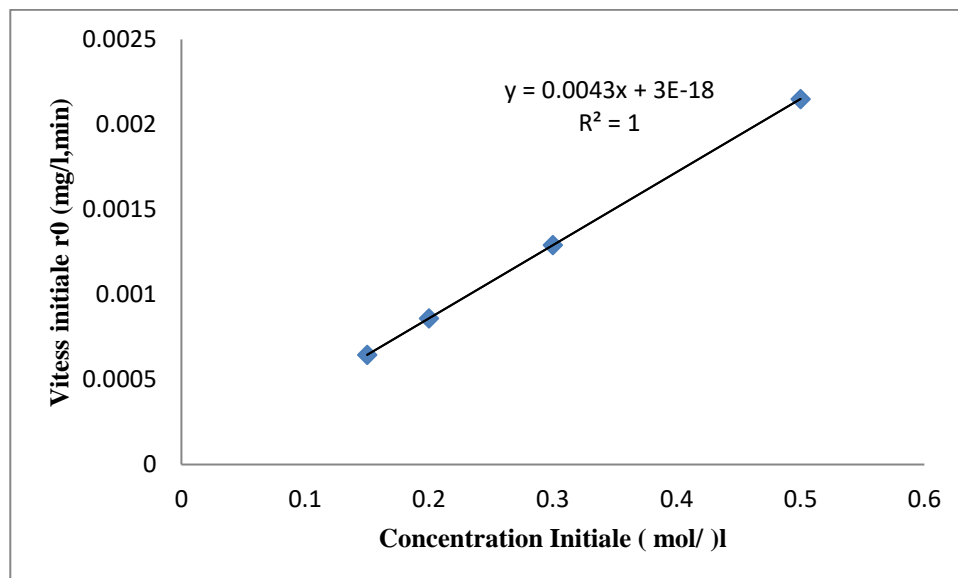


Figure IV-12 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale.

La linéarité du tracé de $(1/r_0)$ en fonction de $(1/C_0)$ (voir la figure (IV-13)) pour toutes les concentrations initiales, permet de vérifier le modèle cinétique de Langmuir- Hinshelwood

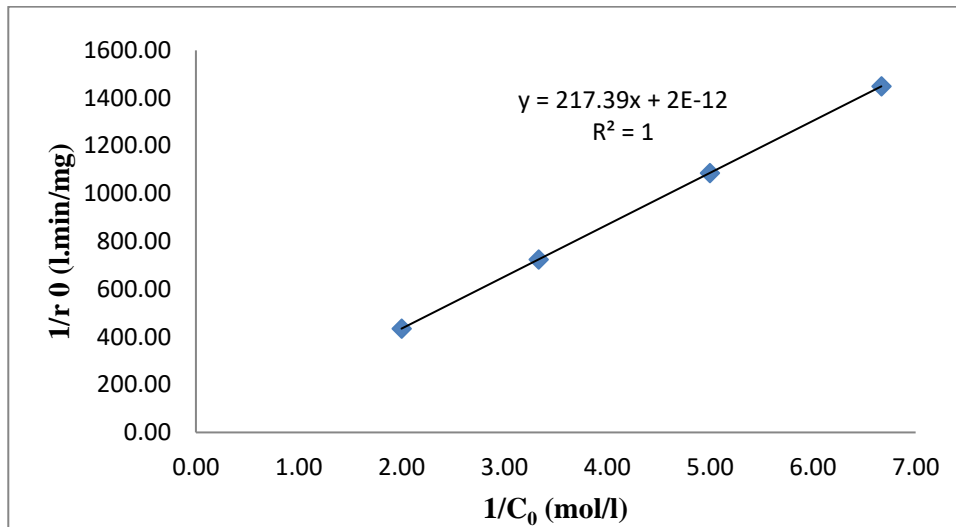


Figure IV-13-: Modélisation de la cinétique de dégradation (modèle Langmuir- Hinshelwood).

Les valeurs de la constante de vitesse de réaction (k_r et K) sont regroupées dans le Tableau IV-13.

Tableau (IV-13) : Constantes du model de Langmuir- Hinshelwood (L–H).

Kr (mg l⁻¹ min⁻¹)	1E+12
K (l.mg⁻¹)	4.60003E-15
k.kr (min⁻¹)	0.0046
R²	1

Les courbes de la figure (IV-13) montrent une relation linéaire entre $1/r_0$ et $1/C_0$, et aussi Les coefficients de corrélation R^2 sont satisfaisants, ce qui confirme les hypothèses faites et la validité du modèle pour le traitement.

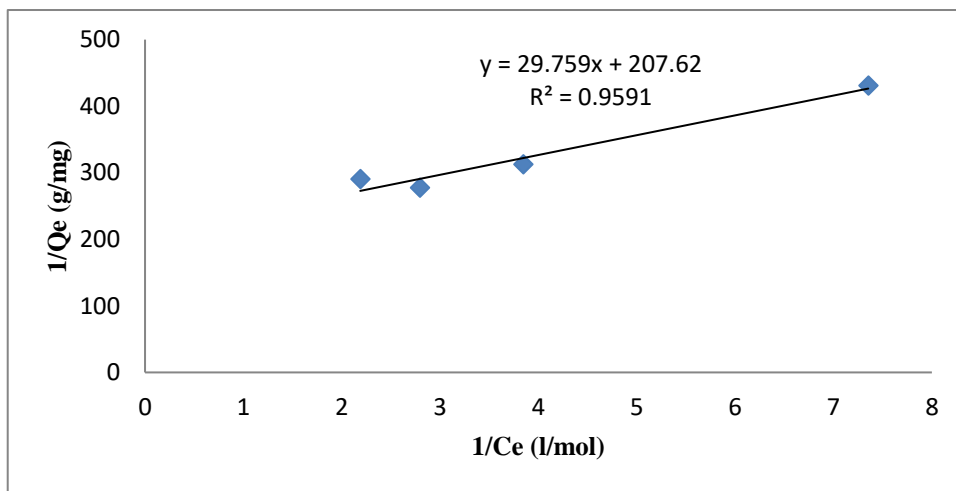
IV-4-2.Cinétique d'adsorption sur charbon actif

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception des adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

IV-4-2-1-Isotherme de Langmuir

TableauIV-14- : Quantité adsorbée en fonction de concentration finale d'acide acétique

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i$ (mol/l)	0.5	0.4	0.3	0.165	0.1
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ (mol/l)	0.457	0.358	0.262	0.136	0.077
Q_e	0.00344	0.0036	0.0032	0.00232	0.00184
$1/C_e$	2.188	2.793	3.876	7.352	12.987
$1/Q_e$	290.69	277.77	3816	73529	12987
Log C_e	-0.34008	-0.44611	-0.58169	-0.8664	-1.1135
Log Q_e	-2.4634	-2.4437	-2.4948	-2.6345	-2.7351



FigureIV-14- : Modèle linéaire de Langmuir pour d'adsorption d'acide acétique

IV-4-2-2-Isothermes Freundlich

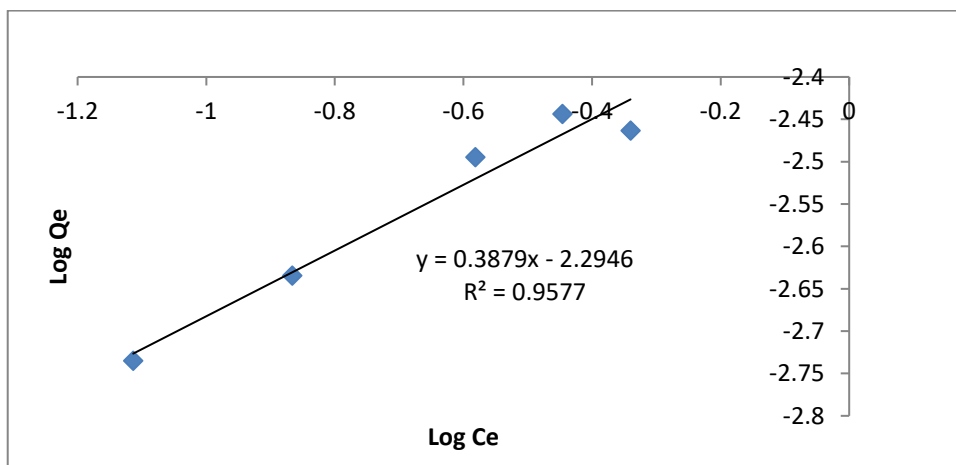


Figure IV-15 : Modèle linéaire de Freundlich pour L'acide acétique.

Tableau IV-15- : Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption d'acide acétique sur le CA.

Isothermes						
Adsorption	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{max}(mg/g)$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
	0.00481	0.336	0.9591	2.44287	-0.43581	0.9577

D'après le tableau précédent, les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont obtenus, avec des corrélations très voisines de l'unité. Ce qui montrait que, l'adsorption d'acide acétique sur le CA suit deux étapes. La première consiste en un recouvrement de la monocouche et la seconde, concernerait l'adsorption multicouche.

IV-5- Les avantages et les inconvénients de chaque procédé

Dans cette dernière partie, on a mentionné les avantages et les inconvénients de deux procédés de traitement d'acide acétique utilisé dans cette étude.

IV.5.1. Réactif Fenton

- ❖ Les avantages du procédé Fenton constatés sont :
 - ✓ La génération des radicaux HO^{*} ont conduit à la dégradation d'acide acétique ;
 - ✓ Les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et le sel de fer, sont disponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'environnement ;
 - ✓ Pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse ;
 - ✓ Le processus est technologiquement simple ;
 - ✓ Les réactifs sont faciles à manipuler ;
 - ✓ Le procédé ne nécessite pas un matériel spécifique.
- ❖ Les seuls inconvénients constatés sont :
 - ✓ Régénération du catalyseur limitée ;
 - ✓ Le temps de traitement un peu lent, en le comparant avec l'autre procédé étudié dans ce travail.

IV.5.2. Adsorption

Les avantages du procédé Adsorption constatés sont :

- ✓ L'efficacité de l'adsorption car ce procédé est largement utilisé dans plusieurs domaines de traitement.

- ✓ Taux d'adsorption d'acide acétique important pour une durée de traitement de 60 min.
- ❖ L'inconvénient majeur de l'adsorption observée concerne principalement :
 - ✓ Le charbon actif utilisé devient une source de pollution secondaire ;

La comparaison de l'efficacité de traitement de ces deux procédés utilisés est regroupée dans le tableau (IV.16).

Tableau IV-16- Comparaison de performance d'élimination d'acide acétique par les deux procédés.

Procédés	Temps (min)	Taux de d'élimination (%)
Réactif de Fenton	180	50.28
Adsorption	60	68.85

De ce tableau, il ressort que la cinétique de d'élimination d'acide acétique est très rapide par le procédé adsorption sur charbon actif..

IV-6-Conclusion

En conclusion de ce chapitre, les cinétiques et les isothermes de dégradation et d'adsorption obtenues ont été étudiées, discutées et modélisées par différentes équations, permettant de calculer des vitesses et des coefficients cinétiques, ainsi que des paramètres relatifs aux équilibres d'élimination d'acide acétique

Conclusion générale

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de deux disciplines : génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'oxydation Avancée (POA) et d'adsorption) et environnement (traitement des eaux).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de ces supports dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

La réaction de Fenton forme aujourd'hui une méthode efficace servant à lutter contre les polluants organiques présents dans les effluents industriels et agricoles et, d'une façon plus générale, pour le traitement des eaux usées.

- ❖ L'augmentation de la température a accéléré les réactions de Fenton. Des températures plus élevées pouvaient accélérer la réaction mais aussi participant à la formation de $\text{OH}\cdot$.
- ❖ L'augmentation de la concentration initiale du colorant a un effet positif sur la dégradation un taux de rendement 50% pour une concentration 0.5 mol/l.
- ❖ La réaction entre les radicaux hydroxyles et l'acide acétique suit bien une cinétique de pseudo-premier ordre, avec une constante cinétique apparente égale à 0,0043 min⁻¹.

La deuxième partie a été consacrée à l'optimisation de l'adsorption d'acide acétique sur le charbon actif :

L'isotherme d'adsorption du acide acétique présente une allure classique de type II, et les résultats de la modélisation sont parfaitement en accord avec le modèle de Langmuir. Ce qui correspond à une mono couche et la seconde, concernerait l'adsorption multicouche le modèle de Freundlich ordonnée des acides organiques.

*Références
bibliographiques*

- [1]. Venkatadri, R., Peters, R.W., "Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/ hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titaniumdioxide-assisted photocatalysis", Hazard. Waste Hazard. Mater., (1993), V. 10, 107-131.
- [2]. Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., "Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation", New J. Chem., (1998), V. 22, 263-268.
- [3]. De Laat, J., Le, G.T., Legube, B., "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂", Chemosphere, (2004), V.55, 715-723.
- [4]. Wardman, P. et Candeias, L.P. , "Fenton Centennial Symposium. Fenton chemistry: An introduction", Radiation Research, (1996), V. 145, 523-531.
- [5]. Croft, S., Gilbert, B.C., Lindsay, Smith, J.R., Whitwood, A.C., "An E.S.R. investigation of the reactive intermediate generated in the reaction between Fe(II) and H₂O₂ in aqueous solution. Direct evidence for the formation of the hydroxyl radical", Free Rad. Res. Comms., (1992), V. 17, n° 1, 21-39.
- [6].Gallard, H., "Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III)", Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, (1998).
- [7] Y. MOKHBI, "Étude de la photocatalyse hétérogène couplée à un procédé de dépollution pour le traitement des eaux huileuses". Thèse de doctorat de l'université Ouargla. 2019
- [8] Tang, W.Z., Huang, C.P., "2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent", Environ. Sci. Technol., (1996), V. 17, 1371-1378.
- [9] Kuo, C.Y. et Lo, S.L., "Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process". Chemosphere, (1999), V. 38, 2041-2051.
- [10] Pignatello J.J., "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", Environ. Sci. Technol., (1992), V. 26, 944-951.
- [11] Qiang, Z, Chang, J.H., Huang, C.P., "Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes". Water Res., (2003), V.37, 1308-1319.

- [12] Safarzadeh-Amiri A, Bolton R.J and Cater R.S. "*Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water*" Solar Energy. 1996, Vol. V. 56, 439-443.
- [13]. Rivas, J.F., Beltran, J.F., Gimeno, O., and Frades, J., "*Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent*", J. Agric. Food Chem., (2001), V. 49, 1873- 1880.
- [14] Kelley, R.L., Gauger, W.K., et Srivastava, M.S., "*Application of Fenton's reagent as a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons* ", Gas Oil Coal Environ. Biotechnol., (1991) , V. 3, n°3, 105-120.
- [15] Diagne, M., "*Etude de dégradation par oxydation avancée électrochimique et photochimique de pesticides organophosphorés : Application à la dégradation du parathion méthyle et de l'acéphate en milieu aqueux*", Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée, (2006).
- [16] Oturan, M.A., Aaron, J.J., Oturan, N., Pinson, J., "*Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method*", Pestic. Sci., (1999), (2004), V.55, 558-562.
- [17] Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A., "*Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode*", Appl. Catal. B: Environ>, (2008), V.83, 140-149.
- [18] Da Pozzo, P., Ferrantelli, C., and Petrucci,E., "*Oxidation efficiency in the electro-Fenton process*", J. Appl. Electrochem., (2005), V.35, 391–398.
- [19] Willyj. Masschelein "*Processus unitaires du traitement de l'eau potable*", 1997.
- [20] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427.
- [21]M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [22] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90.
- [23]. M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. "*Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies*". Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44 (2013) 646-653.

Annexes

Préparation de la solution d'acide acétique

Nous avons préparé 3l d'une solution d'acide acétique 0,5M à partir d'une solution mère qui a les caractéristiques suivantes:

$$\begin{array}{lll} \text{Pour préparer 3 l on a :} & N = n.M & 1 \text{ mol} \rightarrow 1N. \\ & & 0.5 \text{ M} \rightarrow 0.5N. \\ n = M \times V = 0.5 \times 3 & & n = 1.5 \text{ moles} \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{Et on a } n = m/M & \Rightarrow & m = n.M = 1.5 \times 60 & \Rightarrow & m = 90 \text{ g.} \\ \rho = m / v \Rightarrow v = m / \rho & \Rightarrow & v = 90 / 1.05 & \Rightarrow & v = 86 \text{ ml} \end{array}$$

Donc nous avons pris un volume de 31.5 ml de l'acide acétique pure qu'on a mis dans une fiole jaugée de 1 l et on a complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Préparation de la solution étalon de l'NaOH

$$\begin{array}{ll} \text{On a :} & 1N \rightarrow 40 \text{ g} \\ & 0.25 \rightarrow X \end{array}$$

$\Rightarrow X = 10 \text{ g}$: masse de NaOH nécessaire pour préparer 1l d'une solution de NaOH a 0.25 N

Pour préparer 1l d'une solution de NaOH a 0.1N nous avons pris une masse de 10g de NaOH que nous avons mis dans une fiole jaugée de 1l et ensuite on a complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Préparation d'une solution alcoolique de phénophtaléine 0,5 %

5 g de Phénophtaléine + 500 mL d'alcool éthylique + 500 mL d'eau permutée + solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N q.s.p (Apparition d'une faible coloration rose).