

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Kasdi Merbah Ouargla
Faculté des Sciences Appliquées
Département De Génie Des Procédés

THESE

Présentée

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Génie des Procédés

Par :

Yasmina MOKHBI

Thème

**Étude de la photocatalyse hétérogène couplée à un
procédé de dépollution pour le traitement des eaux
huileuses**

Soutenu publiquement le : 08 / 12 / 2019

Devant le jury composé de :

Mr. ZERROUKI Djamal	Professeur	UKM, Ouargla	Président
Mr. DEBABECHE Mahmoud	Professeur	UMK, Biskra	Examineur
Mr. HASSEINE Abdelmalek	Professeur	UMK, Biskra	Examineur
Mr. KORICHI Mourad	Professeur	UKM, Ouargla	Rapporteur

Année universitaire : 2019/2020

Dédicace.

Avec l'aide et la grâce de Dieu est achevé ce modeste travail que je dédie

A mes parents pour leurs sacrifices et amours durant toutes mes années d'étude

A mes sœurs : Khadidja, Aicha, Kenza et Yosra

A mes frères : Mohamed et Marouane

A tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce travail

*A tout le personnel et tous mes collègues qui m'ont soutenu au long de mes études,
au niveau de l'université Kasdi Merbah de Ouargla.*

Remerciements

D'abord je remercie le grand Dieu de m'avoir aidé à réaliser ce modeste travail. J'exprime tous mes remerciements à mon encadreur le professeur : KORICHI Mourad Pour avoir accepté de m'encadrer ; pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier le président et les membres du jury Pr:

Pr ZERROUKI Djamel (Président) Université Kasdi Merbah Ouargla.

Pr DEBABECHE Mohmoud (Examineur) Université Mohamed Khider Biskra

Pr HASSEINE Abdelmalek (Examineur) Université Mohamed Khider Biskra

d'avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des enseignants-chercheurs du laboratoire avec qui j'ai pu avoir des échanges enrichissants, à la fois sur le plan personnel et scientifique : mes collègues, les membres de l'unité de recherche du laboratoire de Génie des Procédés de la faculté des Sciences Appliquée à l'Université Kasdi Merbah Ouargla.

Je remercie mes chères amies B. KHADIDJA, A. ZINEB, et B. MBERKA pour leur soutien moral et leurs aides.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues les enseignants à l'Université Kasdi Merbah Ouargla.

Et Enfin je remercie toute ma famille pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ce qui m'ont soutenu et aidé tout au long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

Merci à vous tous et aux autres...

Bonne lecture !

Résumé

Les eaux usées industrielles contiennent des composés organiques de nature différente à des concentrations variables. L'huile est l'un des importants contaminants dans ces eaux et provoque des problèmes de traitement des eaux usées dans les milieux. Les recherches actuelles visent donc à limiter cette contamination d'origine industrielle en proposant des technologies simples et moins coûteuses par association traditionnellement des procédés physiques, chimiques et biologiques. L'objectif de ce travail est d'étudier la combinaison (couplage) des deux procédés : la photocatalyse hétérogène et d'autres procédés (le Réactif de Fenton ou l'adsorption sur charbon actif), et de montrer les avantages éventuels (notamment par rapport à la photocatalyse hétérogène seule), pour trouver un procédé simple et efficace pour améliorer l'efficacité de traitement des eaux huileuses.

Dans cette étude, le procédé de traitement se configure selon deux méthodes : une méthode dans laquelle l'eau huileuse et les catalyseurs ($\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sont introduits simultanément et on utilise l'UV artificiel au sein d'un unique réacteur et une méthode séquentielle comportant une phase d'oxydation d'eau huileuse par un photocatalyseur TiO_2 suivie d'une phase d'adsorption sur CA.

Dans les deux configurations, le traitement a montré une nette amélioration de la qualité de l'eau traitée en terme de couleur, turbidité et DCO par rapport au processus de photocatalyse hétérogène individuel dans des conditions optimisées (concentration d'huile, quantité des catalyseurs, la température, l'ajout d' O_2 , et le pH de la solution). L'approche cinétique de dégradation photocatalytique hétérogène a montré que le modèle de Langmuir Hinshelwood(L-H) est adapté à la description de résultats expérimentaux obtenus .

Mots Clés : Eaux huileuses, Dégradation, Procédés d'Oxydation Avancée (PAO), photocatalyse, Charbon actif, Réactif de Fenton.

ملخص

تحتوي مياه الصرف الصناعي على مركبات عضوية ذات طبيعة مختلفة بتراكيز متفاوتة. الزيت هو أحد الملوثات الهامة في هذه المياه ويسبب مشاكل في معالجة المياه المستعملة في البيئة. يهدف البحث الحالي إلى الحد من التلوث الصناعي عن طريق اقتراح تقنيات بسيطة وأقل تكلفة من خلال الجمع بين العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية. الهدف من هذا العمل هو دراسة اقتران العمليتين: التحفيز الضوئي غير المتجانس والعمليات الأخرى (كاشف فانتون أو الامتصاص على الكربون النشط) ، لإظهار المزايا المحتملة (خاصة بالمقارنة مع التحفيز الضوئي غير المتجانس وحده)، لإيجاد طريقة بسيطة وفعالة لتحسين كفاءة معالجة المياه الزيتية.

في هذه الدراسة، تم تكوين أسلوب علاج بواسطة طريقتين: طريقة التي يتم فيها عرض المياه الزيتية والمواد المحفزة ($Fe^{2+} / H_2O_2 / TiO_2$) في وقت واحد ويستخدم الأشعة فوق البنفسجية الاصطناعية في مفاعل واحد و طريقة متسلسلة تتضمن مرحلة من أكسدة المياه الزيتية بواسطة المحفز ضوئي TiO_2 متبوعاً بمرحلة الامتزاز على الكربون النشط (CA).

في كلا الطريقتين ، أظهر العلاج تحسناً ملحوظاً في جودة المياه المعالجة من حيث اللون ، التعكر ، و طلب الأكسجين الكيميائي (COD) بالمقارنة مع عملية التحفيز الضوئي الغير متجانسة الفردية في الظروف المثلى (كمية المواد الزيتية ، كمية المحفزات ، درجة الحرارة ، إضافة O_2 ، ودرجة الحموضة المحلول). وقد أظهر النهج الحركي لتدهور التحفيز الضوئي غير المتجانس أن نموذج Langmuir Hinshelwood يتكيف مع وصف نتائجنا التجريبية .

الكلمات المفتاحية: المياه الزيتية ، تدهور، عمليات الأكسدة المتقدمة (PAO) ، كاشف فانتون ، الكربون النشط

Abstract

Industrial wastewater contains organic compounds of different nature at varying concentrations. Oil is one of the important contaminants in these waters and causes problems with wastewater treatment in the environment. Current research aims to limit this industrial contamination by proposing simple and less expensive technologies by traditionally combining physical, chemical and biological processes. The aim of this work is to study the combination (coupling) of the two processes: heterogeneous photocatalysis and other processes (Fenton Reagent or adsorption on activated carbon), to show the possible advantages (in particular compared to heterogeneous photocatalysis alone), to find a simple and effective method for improving the efficiency of oily water treatment.

In this study, the treatment process is configured according to two methods: a method in which the oily water and the catalysts (TiO_2 / Fe^{2+} / H_2O_2) are introduced simultaneously and artificial UV is used within a single reactor and a sequential method comprising an oily water oxidation phase by a TiO_2 photocatalyst followed by an adsorption phase on CA.

In both configurations, the treatment showed a clear improvement in the quality of the treated water in terms of color, turbidity and COD compared to the individual heterogeneous photocatalysis process under optimized conditions (oil concentration, quantity of catalysts, temperature, addition of O_2 , and pH of the solution). The kinetic heterogeneous photocatalytic degradation approach has shown that the Langmuir Hinshelwood (L-H) model is suitable for the description of experimental results obtained.

Keywords: *Oily waters, Degradation, Advanced Oxidation Processes (AOP), Activated carbon, Fenton reagent.*

Nomenclatures

1-Liste des abréviations :

BC	Bande de conduction.
BI	Bande Interdite.
BTEX	Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes
BV:	Bande de valence.
CA	Charbon actif.
CFC-113	Trichlorotrifluoroéthane
COT	Carbone Organique Total
e ⁻	Electron.
h ⁺	Lacune électronique (trou positif).
HBK	Haoud Berkaoui
HC	Hydrocarbures
L-H :	Langmuir-Hinshelwood.
Log _{K_{oe}}	Coefficient de partage octanol/eau
MES	Matières en suspension
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
pH _{PZC}	pH à la surface d'un solide à charge zéro.
POA	Procédés d'oxydations avancées.
UV	Ultra-violet.

2-Liste de symboles :

DCO	Demande Chimique en Oxygène	mg L ⁻¹
k _{app}	Constante apparente de dégradation	min ⁻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
K _{LH}	Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation	L mg ⁻¹
k _r	Constante de vitesse de dégradation de Langmuir-	mg .L ⁻¹ . min ⁻¹

Hinshelwood

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	Vitesse d'abattement de la DCO	mg .L ⁻¹ . min ⁻¹
R^2	Coefficients de corrélation	
Re	Rendement d'élimination	%
T	Temps	Min
V	Volume de la solution	L

Liste des figures

N°	Titre	P
<i>Chapitre I</i>		
Figure (I-1)	Hydrocarbures présents dans l'huile	11
Figure (I-2)	Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif	18
Figure (I-3)	Types d'émulsions	21
Figure (I-4)	Résumé de la classification des eaux usées huileuses	23
Figure (I-5)	Procédés de dépollution des eaux huileuses	26
<i>Chapitre II</i>		
Figure (II-1)	Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène DCO	32
Figure (II-2)	Différents procédés d'oxydation avancée	34
Figure (II-3)	Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone	39
Figure (II-4)	Processus physico-chimiques du phénomène photocatalytique	41
Figure (II-5)	Évolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la photocatalyse	45
Figure (II-6)	Principe de la photocatalyse dans le cas d'un semi-conducteur TiO ₂	47
Figure (II-7)	Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂ : anatase, (b) rutile et (c) brookite.	51
Figure (II-8)	Réactions se produisant dans le système photo-Fenton.	64
Figure (II-9)	Étapes du processus d'adsorption sur charbon actif	66
Figure (II-10)	Méthode analytique statique en mode cuvée dite en batch	67
Figure (II-11)	Méthode analytique dynamique dite en lit filtrant ou en colonne ouverte	68
Figure (II-12)	Principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption.	70
<i>Chapitre III</i>		
Figure (III-1)	Schéma descriptif du prototype des essais	76
Figure (III-2)	L'eau huileuse (Echantillon réel).	78
Figure (III-3)	Étapes d'extraction de la matière grasse.	80
Figure (III-4)	Montage expérimental utilisé. (Schéma d'un test de la photocatalyse)	85
Figure (III-5)	Spectre d'émission de la lampe utilisée.	86
Figure (III-6)	Équipement de filtration sous vide	87

Figure (III-7)	Répartition des différentes phases obtenues après décantation d'un échantillon réel d'eaux huileuses.	89
Figure (III-8)	Montage expérimental utilisé dans cas de réactif du Fenton	91
Figure (III-9)	Montage expérimental utilisé dans cas d'adsorption sur charbon actif.	94
Figure (III-10)	Schéma d'un test de Photocatalyse hétérogène /Réactif de fenton	97
Figure (III-11)	Schéma d'un test de Photocatalyse/ Adsorption sur charbon actif	99

Chapitre IV

Figure (IV-1)	Evolution de la DCO/DCO ₀ (a) ; et de la turbidité (b) en fonction de temps.	105
Figure (IV-2)	Evolution de la DCO (a) ; et de la turbidité (b) en fonction de temps en photolyse directe	106
Figure (IV-3)	Evolution de la turbidité et de DCO/ DCO ₀ en fonction de temps en cas de la photocatalyse	106
Figure (IV-4)	Effet de la concentration initiale des polluants (huiles) sur la vitesse de dégradation.	107
Figure (IV-5)	Effet du pH de la solution sur la photodégradation des polluants (huiles).	108
Figure (IV-6)	Effet de quantité de catalyseur sur la photodégradation du polluant (huile) en présence de TiO ₂ / UV.	109
Figure (IV-7)	Effet de la température sur la cinétique de dégradation.	110
Figure (IV-8)	Effet de l'ajoute de l'oxygène sur la dégradation photocatalytique.	111
Figure (IV-9)	Evolution de la DCO/ DCO ₀ (a) et de la turbidité (b) en fonction de temps en cas de la photocatalyse	112
Figure (IV-10)	Comparaison entre la dégradation des polluants (huiles) par le réactif de fenton et sa dégradation par le photo-fenton.	113
Figure (IV-11)	Dégradation de l'huile en fonction de la concentration initiale de Fe ⁺² par Système photo Fenton	114
Figure (IV-12)	Effet des concentrations initiales de sel de fer (Fe ⁺²) sur la dégradation de l'huile par photo- Fenton	114
Figure (IV-13)	Effet des concentrations initiales de H ₂ O ₂ sur la dégradation de l'huile par photo- Fenton	115
Figure (IV-14)	Effet de la température sur la dégradation de l'huile par photo- Fenton	116
Figure (IV-15)	Effet du pH de la solution sur la dégradation de l'huile par photo –Fenton	117
Figure (IV-16)	Effet de la concentration initiale du polluant sur la dégradation de l'huile par photo- Fenton	118
Figure (IV-17)	Cinétique d'adsorption des molécules d'huile sur charbon actif.	119

Figure (IV-18)	Evolution du rendement d'élimination d'huile en fonction de la dose du charbon actif.	121
Figure (IV-19)	Effet de la concentration initiale des polluants (huiles) sur l'adsorption des molécules d'huile.	121
Figure (IV-20)	Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des molécules d'huile.	122
Figure (IV-21)	Effet de la température sur l'adsorption des molécules d'huile	123
Figure (IV-22)	Effet de pH sur l'adsorption des molécules d'huile.	124

Chapitre V

Figure (IV-1)	Comparaison de taux d'abattement de la DCO durant la photocatalyse hétérogène, l'oxydation par Photo Fenton et le couplage entre les deux	129
Figure (IV-2)	Effet des concentrations initiales de TiO_2 sur la dégradation de l'huile par l'étude couplée (photocatalyse hétérogène/ photo Fenton)	130
Figure (IV-3)	Effet des concentrations initiales de sel de fer (Fe^{+2}) sur la dégradation de l'huile par l'étude couplée (photocatalyse hétérogène/ photo Fenton)	131
Figure (IV-4)	Effet de pH sur la dégradation de l'huile par l'étude couplée (photocatalyse hétérogène/ photo Fenton)	132
Figure (IV-5)	Effet de la bulle d'air et du papier d'aluminium sur la dégradation de l'huile par l'étude couplée (photocatalyse hétérogène/ photo Fenton)	133
Figure (IV-6)	Cinétiques d'adsorption d'huile sur le charbon actif, après photocatalyse (60% d'huile dégradé).	136

Chapitre VI

Figure (VI-1)	Représentation de $\text{Ln}(\text{DCO}_0/\text{DCO})$ en fonction du temps d'irradiation.	142
Figure (VI-2)	Variation de la vitesse initiale de dégradation d'huile en fonction de la concentration (DCO) initiale.	145
Figure (VI-3)	Modélisation de la cinétique de dégradation d'huile (Modèle Langmuir-Hinshelwood).	145
Figure (VI-4)	Comparaison de l'évolution de la DCO en fonction du temps obtenue expérimentalement et modélisée par une loi de Langmuir-Hinshelwood.	148
Figure (VI-5)	Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre.	149
Figure (VI-6)	Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre.	150
Figure (VI-7)	Isothermes d'adsorption d'huile sur CA	151
Figure (VI-8)	Modèle linéaire de Langmuir pour l'huile.	151

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
<i>Chapitre I</i>		
Tableau (I-1)	Comportement des hydrocarbures	9
Tableau (I-2)	Normes de rejets de l'OMS et celles de l'Algérie	10
Tableau (I-3)	Composition de quelques produits pétroliers en fractions de carbone	13
Tableau (I-4)	Grandeurs caractéristiques des BTEX.	15
Tableau (I-5)	Classification des eaux usées huileuses par degré de dispersion.	23
<i>Chapitre II</i>		
Tableau (II-1)	Avantages et les inconvénients de la méthode	35
Tableau (II-2)	Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux.	35
Tableau (II-3)	Comparaison des constantes de vitesse pour l'ozone et les radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques	37
Tableau (II-4)	Performance des POA pour la dégradation des polluants organiques réfractaires.	43
Tableau (II-5)	Paramètres principaux régissant la photocatalyse	51
Tableau (II-6)	Propriétés physiques de peroxyde d'hydrogène	59
Tableau (II-7)	Propriétés de solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène	59
<i>Chapitre III</i>		
Tableau (III-1)	Quelques propriétés des produits chimiques utilisés	77
Tableau (III-2)	Caractéristique de charbon actif utilise	78
Tableau (III-3)	Mesures de la DBO ₅ .	84
Tableau (III-4)	Caractéristiques d'un agitateur utilisé.	87
<i>Chapitre IV</i>		
Tableau (IV-1)	Résultats des analyses des eaux huileuses à l'entrée de la station de déshuilage HBK	102
Tableau (IV-2)	Caractéristiques physico-chimiques d'eau huileuse testée	103
Tableau (IV-3)	Analyse du quelques sels dissous	104
Tableau (IV-4)	Evaluation de taux d'élimination d'huile en fonction du temps	125
<i>Chapitre V</i>		
Tableau (V-1)	Résultats obtenus pour les trois procédés.	135

Chapitre VI

Tableau (VI-1)	Constantes cinétiques apparentes d'huile par la photocatalyse hétérogène et homogène à 365nm.	142
Tableau (VI-2)	Vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en polluant (DCO).	144
Tableau (VI-3)	Constantes du model de Langmuir- Hinshelwood (L-H).	146
Tableau (VI-4)	Temps de demi-réaction estimé et apparent pour la dégradation d'huile par photocatalyse hétérogène.	147
Tableau (VI-5)	Constantes cinétiques d'adsorption de l'huile pour les deux modèles.	149
Tableau (VI-6)	Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption d'huile sur le CA.	151

Dédicace	I
Remerciement	II
Résumé	III
Nomenclatures	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Table des matières	VII

Introduction générale	1
Etude bibliographique	

Chapitre I : Généralités sur les eaux usées, et problématique des huiles dans les eaux usées industrielles

I-1-Introduction	3
I-2- Pollution des eaux	3
I-3- Classification des rejets des eaux usées	3
I-4-Types des eaux usées industrielles	4
I-5- Principaux indicateurs de qualité des eaux usées	5
I-6-Normes de rejets de l'OMS et celle de l'Algérie	10
I-7-Problématique des huiles dans les eaux usées	10
I-7-1-Généralités sur les huiles	10
I-7-2-Origine et caractéristiques des huiles	11
I-7-3-Compositions des huiles	12
I-7-4-Toxicité des hydrocarbures	16
I-8- Compositions des eaux usées huileuses	17
I-9-Biodégradabilité des eaux usées huileuses	19
I-10-Catégories d'eaux usées huileuses	20
I-11-Caractéristiques de certaines eaux usées huileuses	24
I-12-Principe des procédés de dépollution des eaux huileuses	24
I-13- Détection et mesure de la quantité d'huile dans l'eau usée huileuse	27
I-14-Mécanismes d'élimination des polluants dans les eaux huileuses	29
I-15-Conclusion	30

Chapitre II : Technologies du traitement des eaux industrielles

II-1- Introduction	32
II-2-Procédés classiques de dépollution de l'eau	32
II-3-Procédés d'oxydation avancée (POA)	33

II-4- Radicaux hydroxyles	35
II-5-Production des radicaux hydroxyles	38
II-6-Développements actuels et futurs des POA	43
II-7 photocatalyse	44
II-7-1-Applications de la photocatalyse	45
II-7-2-Principe de la photocatalyse	46
II-7-3-Photocatalyseur	50
II-7-4-Caractéristiques de l'oxyde de titane	50
II-7-5-Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique	51
II-7-6-Modélisation de la cinétique à partir des études expérimentales dans un photoréacteur (Modèle de Langmuir-Hinshelwood)	52
II-7-7-Photocatalyse appliquée au traitement des eaux huileuses	53
II-7-8-Oxydation des composés aromatiques (BTEX, HAP) dans l'eau	53
II-7-9-Oxydation des mélanges d'huile dans l'eau	54
II-7-10-Photocatalyse combinée à d'autres types de procédés	54
II-8-Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents	57
II-8-1-Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II)	58
II-8-2-Réactif de Fenton (H_2O_2 / Fe^{2+})	60
II-8-3- Mécanisme d'oxydation à haute température par H_2O_2	61
II-8-4- Choix des conditions de mise en œuvre du système fenton	62
II-8-5-Autres procédés Fenton	63
II-9-Application l'adsorption sur charbon actif dans le traitement des eaux et des effluents	64
II-9-1-Adsorption en phase aqueuse	65
II-9-2-Mécanisme d'adsorption	65
II-9-3-Paramètres influant sur l'adsorption	66
II-9-4-Principales méthodes d'analyse de l'adsorption	67
II-9-5-Isothermes d'adsorption des charbons actifs en milieu aqueux	68
III-10-Conclusion	72

Etude expérimentale

Chapitre III : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

III-1-Introduction	75
III-2-Produits chimiques utilisées	77
III-3-Charbon actif	78
III-4-Quelle que caractéristiques de l'échantillon étudiée	78
III-5- Appareillage et protocole expérimental de l'étude de l'oxydation des eaux huileuses	84
III -6-Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par la photocatalyse hétérogène dans un réacteur agité	88
III -6-1-Etude du phénomène d'adsorption	88
III -6-2- Influence du rayonnement UV	88
III -6-3- Évolution de dégradation par la photocatalyse (TiO ₂ / UV)	89
III-7-Optimisation des conditions opératoires sur la transformation photocatalytique du polluant en présence de TiO ₂	89
III-7-1-Effet de la concentration initiale du polluant	90
III-7-2-Effet du pH de la solution	90
III-7-3-Effet de quantité de catalyseur	90
III-7-4-Effet de température	90
III-7-5-Effet d'oxygène dissous	90
III -8- Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par le réactif du Fenton dans un réacteur agité	91
III-8-1-Couplage réactif de Fenton/ultraviolet (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	92
III-8-2-Optimisation des conditions opératoires de système (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	92
1-Effet des concentrations initiales de Fe ⁺²	92
2-Effet de la concentration de H ₂ O ₂	93
3-Effet de la température	93
4-Effet de pH	93
5-Effet de la concentration initiale du polluant	93
III -9-Mise en œuvre de la réaction d'adsorption sur charbon actif dans un réacteur agité	94
III -9-1-Optimisation des conditions opératoires d'adsorption des polluants sur charbon actif	94
1-Temps de contact	95
2-Masse du charbon actif	95

3-Concentration initiale du polluant	95
4-Vitesse d'agitation	96
5-Température	96
6-pH	96
III -10-Etudes préliminaires au couplage photocatalyse/autre procédé pour le traitement des eaux huileuses.	97
III -10-1-Combinaison photocatalyse-Réactif de Fenton	97
1-Effet de la concentration de TiO_2	98
2-Effet de la concentration de Fe^{+2}	98
3-Effet de pH	98
4-Effet de la bulle d'air et de papier d'aluminium	99
III -10-2-Combinaison photocatalyse-adsorption sur charbon actif	99
III-11-Conclusion	100
<i>Chapitre IV : Résultats des études du traitement des eaux huileuses et interprétations</i>	
IV-1-Introduction	102
IV-2-Qualité physico-chimique des eaux huileuses utilisées pour les essais de dépollution	102
IV-3-Évaluation de l'activité photocatalytique	105
IV-3-1-Etude du phénomène d'adsorption	105
IV-3-2-Oxydation par la photolyse (UV)	106
IV-3-3- Oxydation par la photocatalyse (TiO_2 / UV)	107
IV-4-Optimisation des conditions opératoires sur la transformation photocatalytique du polluant en présence de TiO_2	108
1-Effet de la concentration initiale du polluant	108
2-Effet du pH de la solution	109
3-Effet de la concentration de TiO_2	110
4-Effet de la température	111
5-Effet d'oxygène dissous	111
IV-5- Résultat de traitement par le réactif du Fenton	113
IV-5-1-Oxydation par le procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	114
IV-5-2-Optimisation des conditions opératoires de procédé photo-Fenton	115

1-Effet de concentration de sel de fer	115
2-Effet de la concentration de H ₂ O ₂	116
3-Effet de la température	117
4-Effet de pH	117
5-Effet de la concentration initiale du polluant	119
IV-6-Résultat de traitement des eaux huileuses en cas d'adsorption sur charbon actif	120
IV-6-1-Temps de contact d'équilibre	120
IV-6-2-Masse du charbon actif	121
IV-6-3-Concentration initiale	122
IV-6-4-Vitesse d'agitation	123
IV-6-5-Température	124
IV-6-5-pH	125
IV-7-Estimation de taux d'élimination d'huile	126
IV-8-Conclusion	126

Chapitre V : Traitement des eaux huileuses par action combinée de la photocatalyse hétérogène et d'autre procédé

V-1-Introduction	129
V-2- Résultat du traitement combiné des eaux huileuses	129
V-2-1- Combinaison photocatalyse hétérogène / Réactif de Fenton	129
V-2-1-1-Optimisation des conditions opératoires sur la transformation couplée	130
1-Effet de la concentration de TiO ₂	130
2-Effet de la concentration de Réactif de Fenton	131
3-Effet de pH	132
4-Effet de bulle d'air et de papier d'aluminium	133
V-2-1-2-Efficacité du traitement combiné (photocatalyse hétérogène – Réactif de Fenton) et l'effet synergie	134
V-2-2-Combinaison photocatalyse / adsorption sur charbon actif	135
V-3- Conclusion	138

Chapitre VI : Modélisation cinétique de dégradation photocatalytique

VI-1-Introduction	141
-------------------	-----

VI-2- Étude de la cinétique	141
VI-2-1-Photocatalyse (hétérogène /homogène)	141
1-Modélisation de la cinétique de dégradation d’huile par la loi de Langmuir-Hinshelwood	144
2-Détermination du temps de demi-réaction	147
VI-2-2-Cinétique d’adsorption sur charbon actif	149
1-Ordre cinétique de l’adsorption	149
2-Isothermes d'adsorption	151
VI-3- Conclusion	153
<i>Conclusions générale et perspectives</i>	
Références bibliographiques	161
Annexe A	173
Annexe B	175
Annexe C	177
Annexe D	179
<i>Résumé</i>	

L'Algérie, pays producteur de sources énergétiques fossiles (gaz et pétrole), est fortement soumise aux divers polluants. La ville d'Ouargla demeure l'un des exemples les plus illustratifs de la pollution du pays. En effet, Ouargla est dotée d'une plate-forme industrielle vouée à la pétrochimie et qui constitue la principale source de pollution. Cette zone comprend plusieurs unités polluantes comme les raffineries Hassi Messaoud, Haoud Berkaoui et Gassi Touil., etc. Ces différentes unités évacuent leurs eaux usées. Or, ces eaux industrielles rejetées dans le milieu récepteur entraînent sa pollution.

Les raffineries sont grands consommateurs d'eau et par conséquent, un grand producteur d'eaux usées. Une eau de bonne qualité est souvent nécessaire afin de se conformer à la réglementation environnementale et de conception. En outre, dans les zones où les ressources en eau sont limitées, l'économie de l'eau peut dicter la réutilisation possible des effluents d'eaux usées. Cet examen nécessite le traitement efficace des eaux usées pour l'élimination des contaminants dangereux.

Le choix des procédés de traitement dépend principalement des volumes d'eau usée à traiter, des types de contaminants présents et de leurs concentrations. La qualité des eaux traitées qui doit être obtenue en fonction du mode de gestion ou d'élimination de ces eaux oriente également le choix des technologies de traitement. Il existe une multitude de contaminants dans les eaux usées générées par l'industrie du pétrole.

Les eaux usées industrielles huileuses sont des préoccupations mondiales en raison de ses graves effets sur l'environnement. Par rapport aux eaux usées municipales, les eaux usées industrielles contiennent généralement une forte concentration de polluants toxiques ou non biodégradables, tels que les graisses, l'huile, la graisse, des métaux lourds, des phénols, et de l'ammoniac....

La qualité des eaux usées industrielles peut être indiquée par certains paramètres tels que les matières solides en suspension (MES), la demande biologique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO), et le carbone organique total (COT). Ces paramètres sont généralement très élevés dans les eaux usées industrielles huileuses, ce qui réduit sensiblement les performances des procédés de traitement des eaux usées classiques. Les eaux usées industrielles huileuses sont également beaucoup plus complexe que la composition d'autres eaux usées.

Les recherches actuelles visent donc à limiter cette contamination d'origine industrielle en proposant des technologies simples et moins coûteuses. De ce point de vue, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) apportent une solution efficace et sont particulièrement intéressantes. Les POA les plus efficaces sont celles qui conduisent à la formation de radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$, qui ont un pouvoir oxydant très fort. Contrairement aux oxydants traditionnels. La plupart des composés organiques sont dégradés partiellement ou en totalité par ces radicaux hydroxyles.

Les procédés d'oxydation avancée sont des compléments utiles aux techniques conventionnelles telles que, la floculation, précipitation, osmose inverse, et oxydation biologique aérobie.

Parmi les POA, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, qui s'est révélée comme un moyen efficace pour l'élimination des polluants présents dans l'eau. Dans ce domaine s'inscrit notre travail et cette technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière UV en phase aqueuse.

Les objectifs du présent travail sont :

Premièrement, de proposer une alternative au traitement des eaux huileuses par des méthodes simples efficaces et peu coûteuses. Nous avons choisi d'étudier et d'optimiser le traitement d'une eau contenant une huile par la méthode photocatalyse hétérogène. Cependant, cette technique ne peut être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau huileuse. Pour être efficace à une échelle économique viable, elle doit être combinée à une autre technologie qui a déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux comme par exemple l'adsorption sur charbon actif ou le Réactif de Fenton.

Donc le deuxième objectif est examiner la faisabilité du couplage de la photocatalyse hétérogène et d'un autre procédé ou d'une utilisation successive de ces deux procédés, c'est-à-dire trouver un procédé propre et économique pour traiter un effluent issu de l'industrie.

Cette thèse est subdivisée en six chapitres dont deux chapitres bibliographiques et quatre relatifs au travail effectué proprement dit, précédés d'une introduction générale ;

- ❖ Premier chapitre présente des généralités sur les eaux usées, et la problématique des huiles dans les eaux usées industrielles.
- ❖ Chapitre 2 expose la problématique de l'étude et présente les principes fondamentaux des procédés photocatalytiques, ainsi que des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.
- ❖ Chapitre 3 présente les outils utilisés lors de la mise en œuvre expérimentale de ce travail. Cette partie intègre des techniques analytiques qu'il a fallu mettre en œuvre pour quantifier les paramètres physico-chimique, ainsi que le détail des moyens matériels utilisés pour caractériser les différentes méthodes proposées dans ce travail pour le traitement des eaux huileuses.
- ❖ Chapitre 4 présente les différents résultats obtenus de l'étude des conditions optimales de traitement par les méthodes proposées ainsi que leurs discussions.
- ❖ Chapitre 5 étudie l'utilisation du traitement couplé (photocatalyse hétérogène /autre procédé) ; (le Réactif Fenton ou l'adsorption sur charbon actif) pour détruire les matières organiques huileuses.
- ❖ Chapitre 6 présente la modélisation cinétique tenant compte des conditions optimales de traitement des eaux huileuses obtenues au chapitre 4 et 5.

Enfin, ce manuscrit se termine par les principales conclusions de ce travail, et par une présentation des différentes perspectives qui ont été identifiées à plus ou moins long terme pour l'amélioration du procédé.

Partie I

***Etude
bibliographique***

Chapitre I

***Généralités sur les eaux usées, et
problématique des huiles dans les
eaux usées industrielles***

I-1-Introduction

Dans ce chapitre, une recherche bibliographique a été faite décrivant les principaux travaux antérieurs réalisés sur les problèmes de la pollution de l'eau et la problématique des huiles dans les eaux usées.

I-2- Pollution des eaux

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques ; par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques, les déchets industriels. La pollution est directement liée aux activités industrielles et agricoles.

I-3- Classification des rejets des eaux usées

Selon l'origine des eaux usées, on peut les classer en quatre catégories :

1- Eaux usées domestiques

Essentiellement porteuses de pollution organique et se répartissant en eaux ménagères ou grises (salles de bains et cuisines) généralement chargées en détergents, en graisses, en solvant et en débris organiques ; et en eaux vannes (rejets des toilettes) caractérisées par une importante charge en diverses matières organiques azotées et en germes fécaux et pathogènes [Baumont et al., 2005].

2- Eaux usées industrielles

Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques azotées ou phosphorées, elles peuvent aussi contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures...

3- Eaux usées pluviales

Elles peuvent également constituer une cause de pollution importante, pouvant se charger d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis en ruisselant, elles se chargent des résidus déposés sur les toits, les chaussées et les sols (poussières, huiles de vidange, carburant, résidus de pneus, métaux lourds, pesticides...).

4- Eaux agricoles

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargés d'engrais nitrates et phosphates, sous une forme ionique ou en quantité telle qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol assimilé par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau ou des retenues.

Dans cette étude on va s'intéresser aux eaux usées industrielles dont plusieurs paramètres mesurent les matières polluantes : Matières en suspension (MES), turbidité, DCO, pH, etc.

I-4-Types des eaux usées industrielles

On peut diviser comme suit :

4-1 Eaux huileuses

Toutes celles qui sont susceptibles d'être polluées par des hydrocarbures, et qui sont collectées par le circuit des eaux huileuses.

❖ Causes de pollution

Ruissellement sur aires constructions supportant des appareils de raffinage (purges, prises d'échantillon, égouttures diverses, fluides et épandages accidentels, vidanges, ect.)

❖ Origine

Le réseau des eaux hydrocarburées collecte tous les effluents non radioactifs susceptibles de contenir des hydrocarbures insolubles en provenance :

- Des salles des machines,
- De l'atelier et du magasin général,
- Du poste électrique de chaque tranche,
- De la zone de stockage des wagons d'huile,

- De l'huilerie.

Toutes les eaux en provenance des aires d'unités doivent être considérées comme huileuses.

4-2-Eaux non huileuses

Non polluées par hydrocarbures, sauf accident.

❖ Origine

- Eaux résiduelles chimiques en faible quantité, mais ni acides ni alcalines,
- Purges de chaudières en faible quantité,
- Purges de circuits fermés de réfrigération,
- Purges de circuits vapeur.

4-3-Eaux chimiques

Comme ; les acides, les alcalines ou salines. Les eaux usées industrielles contiennent également de l'azote, notamment les eaux rejetées par les fabricants d'engrais ou d'explosifs.

❖ Origine

- Les industries de traitements des métaux
- Les industries agro-alimentaires
- Traitements chimiques divers,
- Alcalines ou riches en NaCl et de débit important.

4-4-Eaux diverses

N'entrant pas dans les catégories précédentes et devant en général être recueillies dans des récipients (purge d'appareils contenant de l'asphalte, de la paraffine ou de résidus lourds se figeant à la température ambiante).

I-5- Principaux indicateurs de qualité des eaux usées

Dans le domaine du traitement des eaux, divers paramètres sont utilisés pour mesurer la qualité d'une eau, dans le choix d'un procédé de traitement, dans le dosage de

réactifs et/ou dans la mesure de l'abattement des polluants. Les principaux indicateurs sont :

5-1-Paramètres physiques

✓ Turbidité

La turbidité, opposée à la limpidité, est une mesure de la capacité d'une eau à empêcher la pénétration des rayons lumineux grâce aux matières non décantables qu'elle contient [Rejsek, 2005].

La turbidité est définie par la norme NF EN ISO 7027 comme « la réduction de la transparence d'un liquide due aux matières non dissoutes » c'est-à-dire colloïdales et/ou en suspension, elle dépend donc de la concentration en MES de l'échantillon. Elle s'exprime en Nephelometric Turbidity Unit, (NTU).

✓ Matières en suspension (MES)

Exprimée en mg par litre. Ce sont les matières non dissoutes de diamètre supérieur à 1µm contenues dans l'eau. Elles comportent à la fois des éléments minéraux et organiques. Dans le milieu récepteur, les MES peuvent entraîner des perturbations de l'écosystème par une diminution de la clarté de l'eau, limitant la photosynthèse végétale. De plus, ces MES peuvent être de nature organique et entraîner les nuisances associées aux molécules organiques [Rejek, 2005].

✓ Couleur

Elle est liée au déversement de composés chimiques solubles fréquentant une coloration marquée. Les causes de la couleur de l'eau sont nombreuses.

L'eau pure, en absorbant les radiations de grandes longueurs d'ondes est bleue, mais l'eau naturelle en grande masse est soit bleue, soit verte, soit brune.

- Bleue, quand par effet Tyndall, elle diffuse la lumière grâce aux particules colloïdales qu'elle tient en suspension.
- Verte, quand elle est relativement riche en phytoplancton, chlorophycées par exemple.
- Brune, quand elle contient en solution des substances humiques ou certains sels de fer.

L'appréhension de la véritable couleur de l'eau est rendue difficile par les réflexions à sa surface (ciel, berges).

✓ **Odeur**

L'eau d'égout fraîche à une odeur fade qui n'est pas désagréable, par contre en état de fermentation, elle dégage une odeur nauséabonde.

5-2-Paramètres chimiques

✓ **pH**

La connaissance du niveau de concentration des ions en ressources en eau se réfère à la notion de pH qui est exprimé par la formule : $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$.

Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend des facteurs multiples dont l'origine de l'eau. Le pH détermine l'acidité, l'alcalinité et la neutralité des solutions. En général, la modification du pH dans l'eau est liée à la perte du gaz carbonique. Il convient aussi de signaler que la valeur du pH est fonction de la matière organique thermostable dissoute ou non dans l'eau. A partir du PH, on peut classifier les eaux de la manière suivante :

- A. pH inférieur à 5 : acidité forte,
- B. pH égale à 7 : neutralité (eau pure),
- C. pH de 7 à 8 : neutralité rapprochée (eau de surface),
- D. pH de 5.5 à 8 : majorité des eaux souterraines,
- E. pH supérieur à 8 : alcalinité, évaporation intense.

La mesure électrique quoique délicate peut seul donner une valeur exacte car elle est indépendante du potentiel d'oxydoréduction, de la couleur du milieu, de la turbidité et des matières colloïdales [Rodier, 2009].

✓ **Demande chimique en oxygène (DCO)**

C'est la quantité d'oxygène exprimée en mg O_2/l consommés par les matières oxydables dans les conditions de l'essai fixées par les normes.

La DCO sert à mesurer la quantité de matière organique susceptible d'être oxydée par un oxydant chimique fort [Rodier, 2009].

✓ **Demande biochimique en oxygène (DBO₅)**

C'est la quantité en mg d'O₂/l qui est consommée dans les conditions de l'essai (incubation durant cinq jours à 20°C et en obscurité) par des microorganismes aérobies lors de la dégradation des composés organiques présents dans l'échantillon.

✓ **Indice de biodégradabilité**

La biodégradabilité traduit l'aptitude d'un effluent aqueux à être décomposé ou oxydé par les micro-organismes qui interviennent dans les processus d'épuration biologique des eaux. La biodégradabilité est exprimée par un coefficient :

$$K = DCO/DBO_5.$$

Le rapport K permet d'apprécier la dégradabilité de la matière organique. Il est proche de 1.5 pour les eaux vannes, de 2 pour les eaux usées urbaines et varie entre 3 et 5 pour les effluents issus des stations d'épuration ; l'élévation du rapport indique un accroissement des matières organiques non biodégradables [Rodier, 2009].

Si :

- $K < 1.5$ l'effluent est biodégradable.
- $1.5 < K < 2.5$ l'effluent est moyennement biodégradable.
- $K > 2.5$ l'effluent n'est pas biodégradable [Rodier, 2009].

✓ **Oxygène dissous**

La présence d'oxygène dissous dans l'eau est indispensable, l'oxygène permet de maintenir plusieurs des qualités de l'eau, notamment son goût et son degré d'aseptise. Il est essentiel pour la survie de nombreux organismes aquatiques [Rejsek, 2005].

Selon l'OMS, l'eau de qualité supérieure contient une quantité d'oxygène supérieure à 7 mg/l. Elle est de bonne qualité lorsque l'oxygène dissous varie de 5 à 7 mg/l ; et elle est médiocre lorsque la quantité d'oxygène dissous est inférieure à 3 mg/l.

✓ **Conductivité**

La conductivité électrique traduit la capacité d'une eau à conduire le courant électrique. Cette notion est inversement proportionnelle à celle de résistivité électrique. L'unité de mesure communément utilisée est le micro siemens/cm (µs/cm). La conductivité

est directement proportionnelle à la quantité d'ions dans l'eau. Ainsi, plus la concentration en ions sera importante, plus la conductivité sera élevée [Rejek, 2005].

5-3-Paramètres spécifiques de l'industrie pétrolière

✓ Hydrocarbures (HC)

Ces composés C_xH_y ont pour propriétés d'être apolaires ou peu polaires, d'avoir une solubilité variable dans l'eau, d'être plus ou moins réactifs vis-à-vis de l'acide sulfurique et donc d'être plus ou moins titrés en DCO. Leur biodégradabilité est aussi variable et encore mal connue. La volatilité de certains a une incidence sur la mesure de la DCO. Leur comportement dans l'eau peut être schématisé par le tableau (I-1) suivant :

Tableau (I-1) : Comportement des hydrocarbures

	Réactivité avec H_2SO_4	Solubilité dans l'eau
Paraffiniques --- $CH_3(C_nH_{2n+2})$	Peu réactifs	Insolubles
Cycloparaffiniques --- $CH_3(C_nH_{2n})$	Assez Peu réactifs	Assez insolubles
Oléfiniques --- CH_2 Cyclooléfiniques	Réactifs	Peu réactifs
Aromatiques --- $CH(C_nH_{2n-6})$	Très réactifs	Très réactifs

✓ Phénols

Les phénols et leurs dérivés dans les eaux de surface, sont l'indice de rejets industriels et leur nuisance est due à la formation, lors de la chloration, de composées d'addition stables, les chlorophénols dont des traces infimes ($0.1\mu g/l$) donnent un gout caractéristique à l'eau traitée.

✓ Azote global

L'azote global est la somme des différentes formes de l'azote :

- Les formes réduites (ou NTK) qui sont l'azote organique et l'azote ammoniacal.

- Les formes oxydées qui sont l'azote nitreux et l'azote nitrique.

I-6-Normes de rejets de l'OMS et celle de l'Algérie

Les normes de rejets de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et celle de l'Algérie [2006] sont notées dans le tableau (I-2) :

Tableau (I-2) : Les normes de rejets de l'OMS et celles de l'Algérie

Paramètres	Normes de l'OMS	Normes Algériennes	Unité
T	25 -30	30	°C
PH	6.9 -9	5.5 -8.5	/
MES	30	25	mg/l
DBO ₅	30	25	mg O ₂ /l
DCO	90	100	mg O ₂ /l
Azote total	50	20	mg/l
Phénol	0.2	0.25	mg/l
Huiles et graisses	20	15	mg/l
Hydrocarbures	5	5	mg/l

I-7-Problématique des huiles dans les eaux usées

I-7-1-Généralités sur les huiles

Les eaux huileuses sont des mélanges d'eau douce, d'eau de mer, d'huile et de boues, qui sont donc susceptibles de contenir des solvants, des sels, des hydrocarbures, des détergents, et bien d'autres composés chimiques. Les eaux huileuses proviennent essentiellement des diverses fuites dans les canalisations mais aussi au niveau des pompes et des soupapes. Les eaux de lavage représentent également une part non négligeable de ces eaux.

L'huile signifie le pétrole sous toute forme y compris le pétrole brut, le fioul, la boue, les ordures à d'hydrocarbures et les produits de raffinage autres que des produits pétrochimiques. Donc on peut dire que l'huile est un mélange de plus 1000 substances différentes [Franken et al. 1999]. Ces substances se composent principalement d'hydrocarbures.

Les hydrocarbures sont des matières chimiques qui se composent exclusivement de carbone (C) et d'atomes d'hydrogène (H). Les hydrocarbures peuvent être des chaînes et des cycles (voir figure I-1).

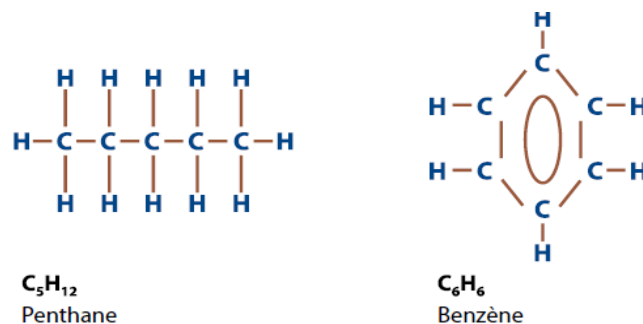


Figure (I-1) : Hydrocarbures présents dans de l'huile

Malgré cette complexité, l'huile est souvent considérée en pratique comme une substance simple, présentant des propriétés univoques et exprimée selon le paramètre huile minérale (C₁₀- C₄₀) [Franken et al. 1999].

L'huile n'est pas une matière, comme par exemple le plomb, mais un mélange complexe. Cela entraîne des conséquences importantes pour tout le processus d'assainissement des eaux, de la première étude préliminaire jusqu'au mode d'assainissement, en passant par l'évaluation des risques et la définition de l'objectif de l'assainissement.

I-7-2-Origin et caractéristiques des huiles

Les huiles quant à elles trouvent leur origine principalement dans les fuites au niveau des conduites de carburant, du moteur, des différentes opérations de vidanges, etc.

Les types d'huile que l'on peut trouver mélangées avec l'eau sont les suivants :

- ✓ Huile pour moteur à essence ou carburant diesel ;

- ✓ Huile pour engrenage industriel ou pour les différentiels de véhicules ;
- ✓ Huile de circulation ou pour turbine ;
- ✓ Huile de lubrification pour machine à papier ;
- ✓ Huile pour compresseur à base d'huile minérale, de polyalfaolétine ou de carburant diesel ;
- ✓ Huile caloporteuse;
- ✓ Huile isolante (minérale) pour transformateur ;
- ✓ Huile pour système hydraulique ou transhydraulique;
- ✓ Huile pour système de servodirection ;
- ✓ Huile pour transmission manuelle ou automatique de véhicules.

I-7-3-Compositions des huiles

Les hydrocarbures présents dans les eaux huileuses sont principalement sous la forme d'émulsions dont le diamètre est de l'ordre du micron. Une distribution quasi gaussienne des alcanes linéaires est observable en chromatographie en phase gazeuse. La plage d'alcane linéaires présents dans ces eaux s'étend de l'octane (C₈) au pentacosane (C₂₅). Parallèlement, une quantité importante de composés aromatiques dont les BTEX (benzène, toluène, xylènes et ethylbenzène) et certains dérivés du phénol, a été mise en évidence. Une étude récente a également répertorié la présence dans ces eaux certains Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Parmi ceux-ci, le naphthalène [Vanina F. 2004].

La contamination de l'eau huileuse se définit généralement par la teneur totale en huile, éventuellement complétée de la teneur en BTEX et HAP. Pour une idée de la composition, le paramètre total huile se décompose en « fractions de carbone », telles que la fraction C₁₀- C₁₂. L'huile est alors séparée en fractions aliphatiques et aromatiques. Le classement en fractions aliphatiques et aromatiques répond aux valeurs d'intervention

révisées proposées. Ce classement représente une amélioration par rapport à une seule valeur d'intervention pour huile. En outre, ce classement tient compte du fait qu'il existe également de l'huile et des types d'huile qui se composent en partie de fractions $<C_{10}$. Dans ce classement, les HAP et les BTEX font partie de la fraction aromatique [Lijzen et al. 2001].

Le tableau (I-3) donne un aperçu de la composition globale de quelques produits pétroliers connus.

Tableau (I-3): Composition de quelques produits pétroliers en fractions de carbone [Lijzen et al. 2001]..

Produit	Trajet point d'ébullition	Plage	$< C_{10}$	$C_{10}-C_{40}$
Essence de lavage	24-140	C_5-C_{15}	99%	1%
Essence	38-205	C_4-C_{12}	80%	20%
Pétrole	150-300	C_9-C_{17}	15%	85%
Kérosène	150-290	C_9-C_{16}	15%	85%
Gasoil	125-390	C_8-C_{24}	6%	94%
Fioul	160-400	C_9-C_{25}	5%	95%
Gazole marin	170-420	$C_{10}-C_{30}$	0%	100%
Huile de moteur	316-470	$C_{18}-C_{34}$	0%	100%

Les hydrocarbures contenus dans le brut pétrolier appartiennent aux trois groupements principaux suivants :

1-Hydrocarbures paraffiniques (Alcanes)

Ces hydrocarbures sont saturés ayant la formule générale « C_nH_{2n+2} », la teneur de ces hydrocarbures dans le pétrole brut est variable, si cette teneur supérieure ou égale à 50, on dit que le pétrole est paraffiniques. On distingue :

- a- Paraffines gazeuses
- b- Paraffines liquides

c- Paraffines solides

Les alcanes, en général, sont caractérisés par une densité inférieure à 1, une faible polarité ($\log K_{ow} = 3,5 - 5$) donc une certaine hydrophobicité, une bonne volatilité pour les alcanes de 5 à 12 carbones (température d'ébullition comprise entre 40 et 200°C) et une volatilité un peu plus modérée pour les alcanes de 12 à 26 carbones (température d'ébullition comprise entre 200 et 300°C) [Cerniglia, 1992].

Dans l'environnement, les alcanes présentent une stabilité assez élevée, surtout les alcanes ramifiés dont le carbone tertiaire ou quaternaire conduit à une certaine récalcitrance vis-à-vis des micro-organismes. Cependant, grâce à leur faible solubilité et leur hydrophobicité, les alcanes ne se trouveront qu'en faible quantité dans la phase aqueuse [Lijzen et al. 2001].

2-Hydrocarbures naphténiques (cyclanes)

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés ayant la formule générale « C_nH_{2n} », ces hydrocarbures sont présentés dans le pétrole sous forme de dérivés du cyclohexane et cyclopentane, ils sont divisés en naphténiques monocycliques, bi cyclique, polycycliques, si la teneur est environ 50% dans le pétrole on dit qu'il est naphténiq.

3-Hydrocarbures aromatiques

Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés de formule générale « C_nH_{2n-6} ».

Les hydrocarbures aromatiques se distinguent des autres par un rapport C/H très élevé. Ils sont constitués d'un cycle hexagonal de carbone, chacun étant lié à un unique atome d'hydrogène (cycle benzénique). Le plus simple d'entre eux est le benzène (C_6H_6). On peut aussi citer les TEX qui sont, en plus du benzène, les hydrocarbures aromatiques les plus rencontrés dans l'environnement. Le terme BTEX correspond donc aux quatre substances suivantes : le Benzène, le Toluène, l'Ethyle benzène et les Xylènes. Le tableau (I-4) résume les principales caractéristiques des BTEX [Rachu, 2005].

Tableau (I-4):Grandeurs caractéristiques des BTEX.

Grandeurs	Benzène	Toluène	Ethyle benzène	Xylène
Solubilité (g/l) à 20°C	1.83	0.52	0.15	Ortho : 0,18 Méta : 0,15 Para : 0,18
Densité à 20°C	0,88	0,88	0,87	Ortho : 0,88 Méta : 0,86 Para : 0,86
Pression de vapeur à 20°C	10032	2022	944	Ortho : 663 Méta : 790 Para : 758
Densité de vapeur	2,7	3,2	3,7	/
Log K_{ow} à 20°C	2,13	2,69	3,15	Ortho : 3,01 Méta : 3,21 Para : 3,15

De manière générale, les hydrocarbures aromatiques, comme le montre le tableau (I-4), sont moins dense que l'eau, peu solubles et peuvent être considérés volatils (tension de vapeur supérieure à 0,2 KPa à 20°C). Ils ont une densité qui varie entre 0,86 et 0,9 et présentent une certaine hydrophobicité légèrement moins élevée que dans le cas d'un hydrocarbure aliphatique, avec une valeur de log K_{ow} comprise entre 2 et 4. Dans l'eau, ces hydrocarbures, en plus des hydrocarbures aliphatiques, peuvent concentrer des micropolluants peu solubles (pesticides) et permettre alors leur absorption par les organismes vivants. Ils peuvent aussi modifier le comportement des êtres vivants en perturbant les relations écologiques des chimiomédiateurs [Cerniglia, 1992].

4-Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont une famille de composés organiques neutres et relativement stables, constitués exclusivement de carbone et d'hydrogène, et dont la structure moléculaire comprend au moins deux noyaux benzéniques non substitués, fusionnés dans un arrangement linéaire, angulaire ou en amas. On distingue deux catégories : les HAP dits « alternants », qui sont constitués uniquement de noyaux benzeniques, et les « non alternants », qui contiennent un cycle à cinq carbones.

Les HAP sont des contaminants omniprésents dans l'environnement. En effet, ils ont pour origine la pyrolyse (combustion incomplète) ou la carbonisation (combustion complète) de la matière organique et peuvent ainsi provenir de diverses sources. Les sources naturelles incluent les feux de forêts et d'herbages, ainsi que l'activité volcanique et la combustion incomplète des combustibles fossiles. Les sources anthropiques, pour leur part, sont reliées notamment aux activités industrielles des usines de cokéfaction et de liquéfaction du charbon, des usines pétrochimiques, des usines de produits asphaltés et de l'industrie du traitement et de la préservation du bois à la créosote. Les HAP sont également présents dans les gaz d'échappement d'automobiles. Par conséquent, on retrouve ces composés dans l'atmosphère, les sols, les sédiments, les eaux et dans certains aliments [Vanina, 2004].

D'ordre général on peut dire que les hydrocarbures dans l'eau sont présents sous 3 formes :

- ✓ Insolubles décontables ; huiles surnageantes, 3%.
- ✓ Insolubles non décantables ; émulsion, micelles (diesel).
- ✓ Solubles ; aromatiques, oléfines et paraffines légères (molécules volatiles, essence).

I-7-4-Toxicité des hydrocarbures

Le pétrole brut contient des aromatiques très toxiques, tels le benzène, le toluène et le xylène. Les composés acides (carboxyliques) et les phénols, les composés soufrés (thiols, thiophènes, sulfides). Les HAP (benz(a)pyrène, phenanthrène, etc...)

- La toxicité tend à augmenter en relation avec la grosseur de la molécule ;

- Les composés les plus légers de chaque classe sont les plus toxiques.

La phase d'évaporation qui dure de 24 à 48 heures lors d'un déversement est très importante pour enlever les molécules les plus volatiles qui sont les plus toxiques.

I-8-Compositions des eaux usées huileuses

I-8-1 -Déchets d'hydrocarbures

Le résidu d'hydrocarbures (boue) et les eaux de cale huileuses.

1-Résidu d'hydrocarbures (boue)

Signifie :

- ✓ Boue séparée, qui signifie la boue résultant de la purification du fioul et de l'huile de lubrification ;
- ✓ Huile de décharge et de fuite, qui signifie l'huile résultant des drainages et des fuites dans les chambres de machines ; et
- ✓ Huiles d'échappement, qui signifie l'huile de lubrification, hydraulique ou autre liquide à base d'hydrocarbures d'échappement qui ne peuvent pas être utilisées dû à détérioration et contamination.

2-Eaux de cales huileuses

Signifie les eaux mélangées à des hydrocarbures qui pourraient contenir de l'eau de mer et de l'eau douce, du fioul, de l'eau de refroidissement, de l'huile de fuite et de lubrification, accumulée dans des bassin(s) d'attente ou des puisards de cale désignés [Rachu, 2005].

I-8-2-Tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles, comportant deux parties bien distinctes :

Une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile), que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir (Figure I-2). La tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques. Lorsqu'elles se trouvent à l'interface eau-huile, les molécules

amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'huile, ce qui a pour conséquence de modifier l'énergie de l'interface [Larpen, 1995].

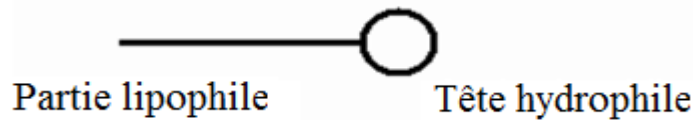


Figure (I-2) : Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif

Selon la nature de la tête hydrophile, on distingue quatre types de tensioactifs :

- a.** Les tensioactifs anioniques (la tête hydrophile porte une charge électrique négative et se lie à l'eau par attraction d'un atome d'hydrogène), sont généralement des alkylarylsulfonates, alcanesulfonates, oléfinesulfonates, sels d'acides carboxyliques (savons), sels d'esters d'acides sulfuriques (alkylsulfates), alkyléthersulfates, et esters d'acides phosphoriques et polyphosphoriques [Larpen, 1995].
- b.** Les tensioactifs cationiques (la tête hydrophile porte une charge électrique positive et se lie à l'eau par attraction de l'atome d'oxygène). Appartiennent soit à la famille des amines grasses telles que les amines, diamines et polyamines ainsi que leurs sels (sels d'ammonium quaternaire ou sels d'imidazolinium) soit à la famille des hétérocycles azotés [Larpen, 1995].
- c.** Les tensioactifs amphotères (la tête hydrophile porte une charge positive et se lie à l'eau par attraction de l'atome d'oxygène ou la queue hydrophobe porte une charge négative), comme les alkylaminoacides, alkylbétaines et sulfobétaines,
- d.** Les tensioactifs non ioniques (ni la tête hydrophile, ni la queue hydrophobe ne portent pas de charge électrique, une liaison hydrogène se forme entre la tête et l'eau), par exemple les alcools (AE), alkylphénols (APE), acides carboxyliques, copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène et de propylène, alkanolamides, amines grasses polyéthoxylées et polypropoxylées ou encore esters d'acides carboxyliques à longues chaînes.

I-8-3- Matières en suspension

Ce sont des particules solides très fines et généralement visibles à l'œil nu, théoriquement, elles ne sont ni solubilisées, ni à l'état colloïdale. Elles déterminent la

turbidité de l'eau. Elles limitent la pénétration de la lumière dans l'eau, diminuent la teneur en oxygène dissous et nuisent au développement de la vie aquatique. Ces matières sont en relation avec la turbidité, leur mesure donne une première indication sur la teneur en matière colloïdale d'origine minérale ou organique.

En fait, les limites séparant les trois états sont indistinctes et seule la normalisation de la méthode d'analyse permet de faire une distinction précise mais conventionnelle. Les matières en suspension comportent des matières organiques et des matières minérales. Toutes les matières en suspension ne sont pas décantables, en particulier les colloïdes retenus par la filtration.

I-8-4-Autres éléments

Les principaux polluants retrouvés dans les eaux huileuses sont les huiles et graisses (hydrocarbures), les matières en suspension, et les additifs chimiques (soude caustique, acides sulfurique et phosphorique, solvants, détergents, etc.). On peut également détecter d'autres contaminants, mais à des concentrations beaucoup plus faibles, comme les composés phénoliques, les sulfures, l'azote ammoniacal, les sels minéraux, et les métaux (fer, arsenic, chrome, vanadium, nickel etc.)

En ce qui concerne les concentrations relevées dans les différentes études scientifiques publiées concernant les eaux huileuses, une très grande disparité dans les données est observée en fonction du paramètre suivi (Demande Chimique en Oxygène, Carbone Organique Total et/ou Dissous, teneur en huile, etc.). Généralement, il est reporté que les DCO sont de l'ordre de $1500 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ [Karakulski et al., 1998]; que le COT s'élève à quelques centaines de mg C.L^{-1} [Lair, 2007], et que la teneur en huile est en générale assez proche de la valeur du COT [Gryta et al., 2001, Asselin et al., 2008] soit quelques centaines de ppm.

I-9-Biodégradabilité des eaux usées huileuses

Les hydrocarbures ou les huiles sont considérés comme biodégradables, mais le degré de biodégradabilité de chaque type d'hydrocarbures est différent, en fonction de leurs caractéristiques, comme la structure moléculaire. Généralement, de petites hydrocarbures moléculaire, tels que l'hexane, l'octane, sont facilement biodégradables tandis que les

hydrocarbures complexes moléculaires ou grandes, tel que le dodécane, sont considérés comme peu ou non biodégradable [Rachu, 2005].

Des exemples de composés organiques biodégradables comprennent les alcools aliphatiques, les courants des aldéhydes aliphatiques, les phénols, et les esters aliphatiques. Les agents tensioactifs, tels que les alkylbenzène, les sulfonates et les glycols, sont biodégradables. Ces agents tensio-actifs sont les principaux polluants résiduels présents dans l'effluent provenant du traitement physique et physico-chimique des eaux usées huileuses. Donc, il est possible de traiter ces effluents par des processus biologiques.

I-10-Catégories d'eaux usées huileuses

Les systèmes de mélange d'huile / eau peuvent être classés par de nombreux critères. Les procédés de traitement résumés dans ce travail sont principalement basés sur des procédés de séparation, les critères utilisés pour classer ces mélanges huile / eau, sont basés sur les propriétés physiques. Il existe 3 critères principaux, à savoir, la nature de la phase continue, la stabilité des eaux usées huileuses, et le degré de dispersion.

I-10-1-Classification par la nature de la phase continue

Dans les systèmes de mélange binaire d'eau et d'huile, de leurs composants peuvent être divisés en deux phases principales, à savoir la phase continue qui est la majorité des deux, et la phase dispersée.

- ✓ Émulsion directe : Si la phase continue est l'eau, le mélange sera appelé " émulsion direct ", et peut être écrite comme « émulsion H / E », qui signifie émulsion d'huile dans l'eau.
- ✓ Émulsion inverse : D'autre part, si la phase continue est l'huile, le mélange sera appelé "émulsion inverse » ou « émulsion E / H».voir la figure (I-3).

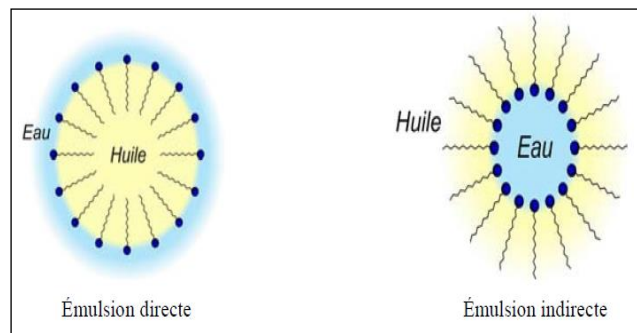


Figure (I-3) : Types d'émulsions

Les procédés de traitement décrits dans cette thèse mettront l'accent sur les eaux usées huileuses, qui est émulsion directe. Cependant, certains procédés peuvent également être appliqués à émulsion inverse.

I-10-2-Classification par la stabilité des eaux usées huileuses

Selon ces critères, les eaux usées huileuses peuvent être divisés en 2 groupes :

1- Emulsion non stabilisé

Ce type d'eaux usées est principalement constitué de deux composants, à savoir, l'huile et l'eau, sans la présence de tensioactifs. Donc, sa stabilité n'est pas renforcée par des tensioactifs et dépend principalement du degré de dispersion (la taille des gouttelettes d'huile) dans l'eau usée. Si la taille des gouttelettes est petite, la goutte d'huile va prendre beaucoup de temps pour remonter à la surface, de sorte qu'il reste relativement long au sein de la phase aqueuse. Tant qu'il y a des hydrocarbures dispersés dans l'eau, le mélange est encore appelé émulsion. Plus le temps que les gouttelettes rester dans l'eau, plus la stabilité de l'émulsion. Sans agents de surface, le degré de dispersion dépend de l'énergie ajoutée au système pour disperser la phase huileuse.

2- Emulsion stabilisée

Ce type d'eaux usées contient de l'huile, l'eau et l'agent tensio-actif. La présence de ces tensio-actives substances provoque diminution de la tension interfaciale entre l'huile et l'eau, donc faire disperser l'huile en très fines gouttelettes, à la taille du micron. En outre, la localisation ou l'orientation des agents tensio-actifs entraînent une barrière électrique ainsi qu'une barrière mécanique qui empêche collision et coalescence entre les gouttelettes.

Ainsi, les gouttelettes restent de petite taille. Leur vitesse d'ascension est alors très faible et peut être négligeable, par rapport au mouvement brownien [Pore, 1978]. Donc, ce type d'émulsion est stable, comme on l'appelle, et la séparation se fait par la décantation naturelle.

I-10-3-Classification par le degré de dispersion

Cette classification est basée sur la vitesse ascensionnelle des gouttelettes d'huile, qui est contrôlée par les propriétés du circuit d'huile / eau et sa taille ou son degré de dispersion. Pour les procédés de traitement commun, cette vitesse est régie par la loi de Stokes. Par ces critères, les eaux usées huileuses peuvent être divisées en 5 groupes [Srijaroonrat, 1998]:

1- Film ou couche d'huile sur la surface de l'eau

Ce type d'eaux usées est relativement facile à traiter l'huile et l'eau sont facilement séparée. Toutefois, l'extraction ou la suppression de l'huile de la surface de l'eau doivent être effectuées soigneusement pour éviter l'entraînement de l'eau avec de l'huile.

2- Emulsion primaire

Les eaux usées huileuses seront classées dans ce type si les gouttelettes d'huile sont plus grandes que 100 microns.

3- Emulsion secondaire

Les eaux usées huileuses seront classées dans ce type si les gouttelettes d'huile sont inférieures à 20 microns.

4- Macro émulsion

Ce type d'émulsion contient la taille des gouttelettes entre 0,06 et 1,0 micron. Il contient généralement les tensioactifs. Ce type d'émulsion présent un aspect laiteux (émulsion E / H).

5-Microémulsion

Ce type d'émulsion contient entre la taille des gouttelettes de 10 à 60 nm. Il contient une quantité étendue de tensioactifs. Etant donné que les gouttelettes sont très faibles, ce type d'émulsion est habituellement transparent.

Le tableau (I-5) montre la classification des eaux usées huileuses par degré de dispersion, et la figure (I-4) résume d'ordre général la classification des eaux usées huileuses.

Tableau (I-5) : Classification des eaux usées huileuses par degré de dispersion.

Phase continue	La stabilité	Degré de dispersion			
		Emulsion Primaire	Emulsion secondaire	Macro-émulsion	Microémulsion
Émulsion directe	Emulsion non stabilisée	Exister	Exister	Exister	Introuvable (Ne pas exister)
	Emulsion stabilisée	Exister	Exister	Exister	Exister

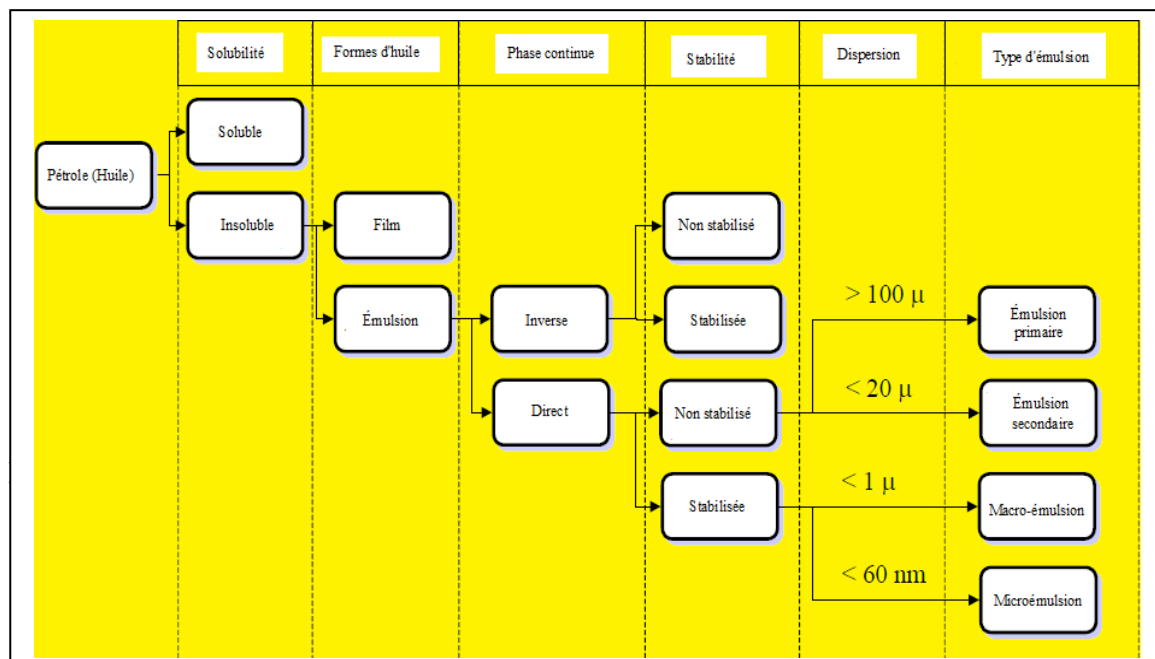


Figure (I-4) : Résumé de la classification des eaux usées huileuses [Rachu, 2005].

I-11-Caractéristiques de certaines eaux usées huileuses

Les caractéristiques des eaux usées huileuses industrielles sont variables pour chaque branche industrielle. La composition de ces eaux s'apprécie à travers des paramètres physico-chimiques ou biologiques, soient globaux (MES, DCO, DBO₅, turbidité, COT, azote global, phosphore total, etc.), soient spécifiques, tels que par exemple, la température, le pH, ou bien la teneur en certains éléments chimiques dont la connaissance présente un intérêt particulier (ce qui est souvent le cas lorsque des substances toxiques sont en jeu). Donc, la meilleure solution à caractériser les eaux usées huileuses est de faire analyser par des méthodes classiques pour obtenir des données importantes nécessaires pour le processus de traitement considérée. Les paramètres importants et leur méthode d'analyse seront présents dans les paragraphes suivants.

I-12-Principe des procédés de dépollution des eaux huileuses

Les hydrocarbures (HC) se présentent sous une multiplicité d'états qu'il est difficile de caractériser analytiquement mais dont il faut bien retenir les quatre formes suivantes pour comprendre le traitement :

1- Les HC libres

Flottant en nappe dans les caniveaux ou entraînés en pistons (slugs) dans les conduites.

2- Les émulsions mécaniques

✓ Les HC en émulsion mécanique dit primaire dont la taille des gouttelettes peut représenter quelques dizaines de microns. Ils ont une stabilité au repos limitée à quelques heures.

✓ Les HC en émulsion mécanique dit secondaire qui est stable indéfiniment en de la taille submicronique des particules, qui sont assimilables à des colloïdes.

3- Les émulsions chimiques

Les HC en émulsion chimiques dans laquelle, la présence d'un tiers polluant (savon, soude, détergents), soit la nature des HC (composés asphalténiques) modifient la tension superficielle et stabilisent chimiquement la dispersion.

4- Les HC en solution

✓ Les HC moléculairement dissous tels que les aromatiques.

- ✓ Les HC solubilisés de par leur origine particulière (acides naphthéniques liés à l'acidité organique du brut).

Il faut aussi citer les HC insolubles enrobés sous forme de film autour de MES grossières dont ils peuvent sensiblement modifier l'aptitude à la flottation en constituants des agglomérats indécantables. Industriellement, dans l'impossibilité de classer les HC de façon simple en laboratoire. On les sépare en trois grandes catégories dont chacune est traitable par une voie d'épuration spécifique :

a- Prédéshuilage

Qui élimine les HC libres et la fraction la plus grossière des émulsions (élimination de la pollution en suspension) ;

- ✓ MES granuleuses (sables, argiles, gravillons) et ;
- ✓ HC libres, en nappes, en gouttelettes de 100 à 200 microns.

b- Epuration physico-chimique

Qui élimine la fraction résiduelle des émulsions mécaniques ou la totalité des HC en émulsion chimique ;(élimination de la pollution colloïdale) :

- ✓ MES fines (limons, produits de corrosion),
- ✓ HC en émulsion mécanique ou chimique.

Cette étape est appelée physico-chimique parce qu'elle combine l'emploi d'un réactif coagulant et d'une séparation gravitaire des MES et HC floculés.

c- Epuration biologique

Qui élimine la réaction biodégradable des HC dissous ou solubilisés ; (élimination de la pollution dissoute et biodégradable):

- ✓ Composés oxygénés (acides, aldéhydes, phénols, solvants) ;
- ✓ Composés du soufre tels que $S_2O_3^{2-}$;
- ✓ HC aromatiques, en partie ;
- ✓ NH_4 (nitrification/ dénitrification).

Les HC solubles non biodégradables constituent une quatrième catégorie qui ne fait l'objet que de traitements peu fréquents mais efficaces :

- ✓ Stripage à la vapeur si les concentrations sont élevées.
- ✓ Percolation sur charbon actif en grains si les concentrations concernées sont faibles.

On peut donc préciser le domaine d'action général des trois étapes qui théoriquement ont été organisées au bénéfice des seuls HC et qui sont maintenant complétées d'une quatrième.

d- Épuration tertiaire

Elle est ainsi appelée par analogie avec l'épuration des ERU qui suit leur épuration biologique dite secondaire et dont le but est l'amélioration de l'élimination de polluant. En raffinage comme en pétrochimie, cette étape de plus en plus fréquente, peut avoir pour but soit de satisfaire à des normes de rejets plus sévères (COT, MES, DCO, N-NH₄), soit de recycler les eaux.

La réalisation de l'épuration tertiaire revêt souvent les formes suivantes :

- Amélioration de la clarification et de la déphosphatation.
- Amélioration du déphénolage (filtres biologiques).
- Réduction des aromatiques et de la DCO (charbon actif en grains).

La figure (I-5) représente les procédés de dépollution des eaux huileuses.

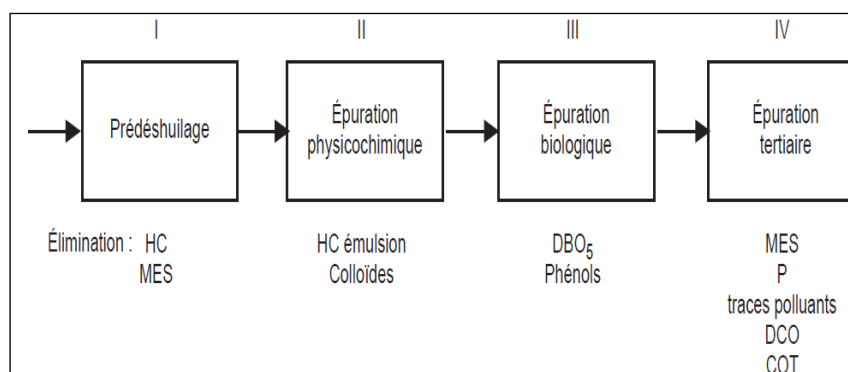


Figure (I-5) : Procédés de dépollution des eaux huileuses [ENSPM, 2005].

I-13- Détection et mesure de la quantité d'huile dans l'eau usée huileuse

La concentration d'huile est un des paramètres importants de traitement des eaux usées huileuse. Cette concentration d'huile est rapporté sous la forme de mg / L. Cependant, pour une concentration d'huile d'entrée, il peut être mesuré sous forme de pourcentage (%) en volume.

Il existe plusieurs méthodes permettant de détecter la présence de l'huile dans l'eau usée et aussi de mesurer la quantité de cette huile. Le choix de l'une de ces méthodes est défini selon plusieurs paramètres : la gamme de la quantité d'huile existante, le temps de réponse de la mesure, la précision désirée et le coût. Toutefois, pour l'application spécifique de mesure du taux de pollution des eaux usées huileuses, les choix ne sont pas très nombreux.

I-13-1- L'extraction par solvant [Sawyer, 2003]

Cette méthode est la méthode standard de l'examen de l'huile et de graisse. Ils sont au moins 4 variations. Cependant, elles impliquent toutes une extraction initiale de graisse et d'huile par l'hexane ou CFC-113. Les 4 variations comprennent,

- ✓ Méthode de partage gravimétrique : hexane sera utilisé pour extraire l'huile. Ensuite, il sera éliminé de l'eau, puis évaporée. Le résidu est utilisé comme un incitateur d'huile et de graisse contenu.
- ✓ Méthode partition infrarouge : CFC-113 sera utilisé comme agent d'extraction. Ensuite, il sera mesuré avec un balayage infrarouge. Cette méthode est plus rapide que la méthode gravimétrique. La précision dépend de la sélection des normes de pétrole pour l'étalonnage. L'huile utilisée pour le calibrage doit être le même type que l'huile dans l'eau usée.
- ✓ Extraction Soxhlet: Il implique l'étape initiale de l'acidification et extraction à l'hexane. Cette méthode a tendance à retenir les hydrocarbures plus volatils. Cependant, il est beaucoup de temps.
- ✓ Analyse des hydrocarbures : gel de silice est ajouté à l'hexane pour éliminer gras matériaux. Ensuite, l'hexane sera analysé par la première méthode.

I-13-2- Mesure de la turbidité

La concentration de l'huile peut être mesurée par la perte de lumière (turbidité) ou diffusion de la lumière à partir de gouttelettes d'huile dans les eaux usées [Rachu, 2003]. Le principal avantage de cette méthode est sa simplicité et une réponse rapide. Cependant, il sera difficile de faire la distinction entre des gouttelettes d'huile et d'autres particules. Certains fabricants prétendent que cet effet peut être minimisé par le choix de l'angle de dispersion et détecteur. Cependant, dans la plupart des cas, les eaux usées huileuses sont habituellement contaminées par des matières de couleurs et de matières en suspension. Cette méthode, donc, ne peut pas fournir des résultats exacts sur la concentration de l'huile.

I-13-3-Mesure de DCO

Si la demande chimique d'instrument de mesure de l'oxygène est disponible, la concentration de l'huile peut également être mesurée comme la demande chimique en oxygène. Encore une fois, le principal avantage de cette méthode est sa réponse rapide. Cependant, il sera difficile de faire la distinction entre la demande chimique en oxygène de l'huile et d'autres substances, en particulier des agents tensio-actifs. Donc, ce fait devrait être pris en compte.

Il faut noter que la demande chimique en oxygène dépend de la demande en oxygène des facteurs non organiques, tels que l'ammoniac, le sulfure. Ainsi, sa valeur est généralement plus élevée que la DBO₅.

I-13-4-Autres méthodes

Le carbone organique total (COT) est également largement utilisé pour mesurer la concentration des polluants. Ses bases principales de travail sur oxydante de l'échantillon, généralement à haute température, pour convertir le carbone à dioxyde de carbone, qui sera mesurée par IR, la sonde UV.

Il existe également d'autres techniques pour mesurer la concentration d'huile. Cependant, certaines techniques sont développées pour des applications spécifiques. Certains ne sont pas largement utilisés ou non adapté à l'analyse des eaux usées. Donc, ils ne seront pas décrits en détail ici. De telles techniques comprennent l'absorption directe

infrarouge, l'absorption d'ultraviolet, un capteur à fibre optique, chromatographie en phase gazeuse, etc.

Les méthodes de mesure de la DCO et de la turbidité sont celles utilisées dans ce travail à cause de ses non complexités et la facilité de ses réalisations, ce sont les méthodes principales qui spécifient les expériences que nous avons réalisées.

I-14-Mécanismes d'élimination des polluants dans les eaux huileuses

L'élimination des polluants dans le traitement des eaux huileuses est complexe et se compose de plusieurs phénomènes, tels que l'élimination des matières en suspension dans l'enchevêtrement par adsorption floc, physico-chimiques de la matière colloïdale et biosorption ou la biodégradation par les microorganismes [Rachu, 2005]. Beaucoup de recherches ont étudié ces mécanismes et proposé de nombreux modèles mathématiques pour prédire la performance des processus.

En général, les polluants sont mesurés sous la forme de la demande d'oxygène nécessaire pour oxyder les. Si la demande en oxygène est basée sur la réaction biologique, il est appelé demande biochimique en oxygène (DBO). Si elle est basée sur une réaction chimique, comme l'oxydation avec le bichromate, on parle de demande chimique en oxygène (DCO). Cependant, l'élimination de polluants peut être écrite sous la forme de modèle mathématique générale comme indiqué ci-dessous [Talini et al., 1992] :

$$\frac{dC}{dt} = -k_n X \left(\frac{C}{C_0} \right)^n \quad (I - 1)$$

Où

C : DCO (ou DBO₅) Concentration à l'instant "t" [mg / l];

C₀ : Concentration initiale (t = 0) DCO (ou DBO₅) [mg / l] ;

t : Temps [min ou jour] ;

k_n : Constante de vitesse [min⁻¹, ou jour⁻¹] ;

n : Ordre (par exemple n = 0 ; c.-à-d. ordre zéro, n = 1 ; c.-à-d. premier ordre, etc.);

X : Concentration de biomasse efficace. Et aussi X représente LMMVS (Liqueur mixte (le mélange dans le réservoir d'aération), matières volatiles en suspension) [mg / l] , X = 4g/l dans réacteur 1l [Rachu, 2005].

Pour mélanger complètement un réacteur où la vitesse de réaction de la DBO diminue avec le temps. Eckenfelder a proposé le modèle simplifié comme suit :

$$\frac{C_0 - C_e}{X \cdot t} = k \frac{C_e}{C} \quad (I - 2)$$

Où

C_e : Concentration de l'effluent DCO (ou DBO_5) [mg / l].

La biodégradabilité de la substance est présentée par son constante de vitesse (k). Plus la valeur de k, meilleure est la biodégradabilité.

Le taux d'élimination d'huile (Re %) est exprimé par la relation suivante [Talini et al., 1992 ; Portela J. R. et al., 2001 ; Rachu, 2005] :

$$Re(\%) = \frac{Y_0 - Y}{Y_0} \times 100 \quad (I - 3)$$

Où

Y_0 et Y sont la demande chimique en oxygène (DCO) ou la turbidité de l'émulsion à l'état initial et à l'état final respectivement.

I-15-Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les différents types d'eau usée, nous nous sommes intéressés à les eaux industrielles huileuses et la problématique des huiles dans les eaux usées industrielles l'axe de notre étude de manière détaillée (généralités, origines, caractéristiques, compositions des eaux usées huileuses, et principe des procédés de dépollution des eaux huileuses,.....etc.). Nous avons discuté de la détection et la mesure de la quantité d'huile dans l'eau usée huileuse. Enfin on a parlé des mécanismes d'élimination des polluants dans les eaux huileuses.

Chapitre II

***Technologies du traitement des eaux
usées industrielles***

II-1- Introduction

Dans cette partie bibliographique, nous allons présenter les procédés classiques ainsi que les principaux procédés d'oxydation avancée, qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées industrielles, pour bien saisir les différences fondamentales entre eux.

Les procédés d'oxydation avancés (Advanced Oxidation Process (**AOP**)) sont des techniques qui ont été développées durant ces dernières décennies pour le traitement des eaux de surfaces, souterraines et les eaux usées contenant des substances non ou peu biodégradables. Ces techniques sont applicables pour des rejets avec des valeurs de DCO < 5,0 g L⁻¹ [Andreozzi *et al.*, 1999], car les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importante quantité de réactifs. Les eaux usées avec une grande charge polluante seront traitées plus efficacement par oxydation humide ou incinération comme indiqué sur la figure (II-1).

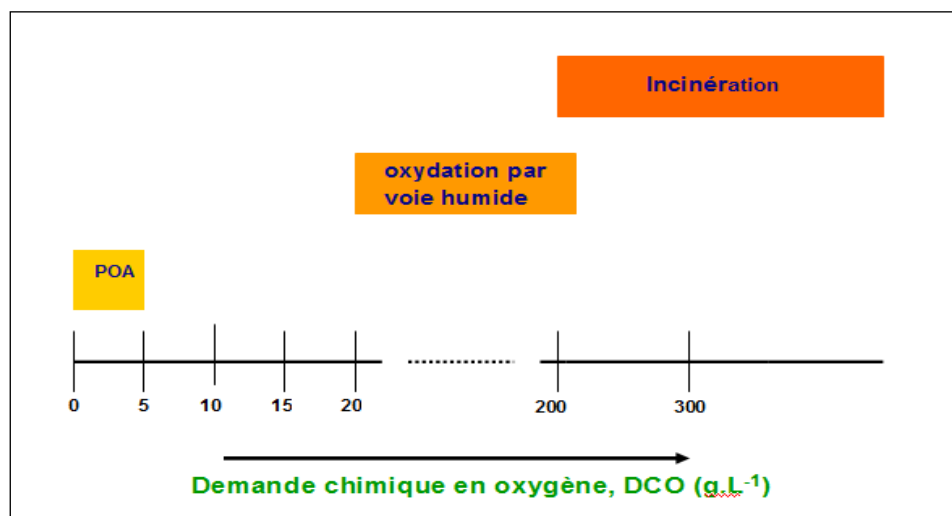


Figure (II-1): Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène DCO

II-2-Procédés classiques de dépollution de l'eau

Les principales techniques mises en œuvre en traitement des eaux industrielles sont de nature physique, chimique, physico-chimique ou biologique.

Le premier objectif de toute filière de traitement relève du domaine de la clarification afin d'éliminer les matières en suspension présentes dans les eaux (séparation

solide-liquide).

On distingue notamment les actions physiques suivantes : dégrillage, tamisage, coagulation-floculation-décantation et filtration.

Les méthodes chimiques de traitement reposent sur l'interaction chimique entre les polluants à traiter et les réactifs qui aident à la séparation des polluants de l'eau, à la destruction ou à la neutralisation des effets nocifs associés à ces polluants.

Dans les méthodes biologiques, des procédés aérobies et anaérobies sont mis en œuvre. Dans ceux-ci, des micro-organismes jouent un rôle majeur permettant de dégrader les composés organiques présents dans l'effluent [Abouzlam, 2006].

Ces différentes technologies sont généralement combinées en fonction de la qualité de l'eau à traiter et des objectifs du traitement.

II-3- Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les techniques chimiques d'oxydation, et notamment les procédés d'oxydation avancée POAs étudiés dans cette thèse, ont souvent une place très importante parmi les différentes techniques de traitement. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

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

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (figure (II-2)).

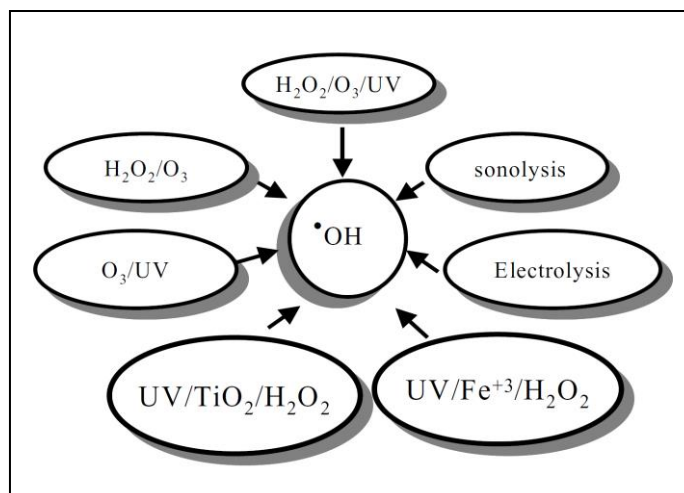


Figure (II-2) : Différents procédés d'oxydation avancée.

Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons $-C=C-$ et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires. Ces POAs ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines, pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles, la décoloration des eaux, la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, le traitement des eaux de piscine, la désinfection des eaux, la production d'eau ultra pure, le traitement des eaux usées industrielles, etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la dégradation complète des polluants résiduels. La plupart de ces technologies n'ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres, par contre, comme le couplage O_3/H_2O_2 ont fait leur preuve à l'échelle industrielle [Drogué P., 2009]. [Mokhbi et al., 2014]

L'utilisation des radicaux ($OH^\bullet$) dans la dépollution des eaux contaminées est justifiée par un certain nombre d'avantages dont certains sont consignés dans le tableau (II-1).

Tableau (II-1) : Les avantages et les inconvénients de la méthode

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

II-4- Radicaux hydroxyles

II-4-1- 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. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (voir le tableau II-2) [Zaviska F., 2009].

Tableau (II-2) : Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux.

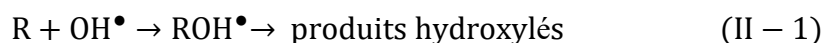
Couple redox	Réactions	Potentiel, (V), 25°C
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	1,36
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ (l) + 2e ⁻ → 2Br ⁻	1,06

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V), 25°C
I_2/I^-	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,53
$OH^\bullet/H_2O$	$OH^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,81
O_3/O_2	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
H_2O_2/H_2O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,77
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$HClO/Cl^-$	$HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
ClO_2/ClO_2^-	$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0,95
$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,05

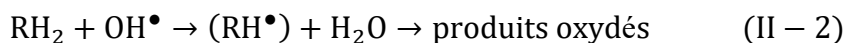
II-4-2 -Réactivité des radicaux hydroxyles

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 équations (1) et (2) ont été proposées par STRIOLO [1992] pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

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



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



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. $HO_2^\bullet$,

O_2^{2-} , $O^\bullet$, etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles. Il faut cependant noter que certains composés organiques possédant des groupements attracteurs d'électrons susceptibles d'appauvrir la densité électronique au point de valence libre, inhibent la propagation de la chaîne d'oxydation induite par les radicaux hydroxyles.

II-4-3- Cinétiques de réaction avec les composés organiques

Ces espèces radicalaires sont peu sélectives vis-à-vis de l'oxydation des polluants, comparativement à la réaction d'oxydation de certains oxydants (ex. O_3 et H_2O_2). Ils réagissent sur les composés organiques avec des constantes cinétiques de réaction pouvant atteindre $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Le tableau (II-3) compare les constantes cinétiques de l'ozone et des radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques.

Tableau (II-3) : Comparaison des constantes de vitesse pour l'ozone et les radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques [Parsons, 2004, Droqui P., 2009].

Composés organiques	Constantes cinétiques ($\text{M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) O_3	Constantes cinétiques ($\text{M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) $OH^\bullet$
Benzène	2,0	$7,8 \times 10^9$
Toluène	14	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	0,75	$4,0 \times 10^9$
Trichloroéthylène	17	$4,0 \times 10^9$
Tétrachloroéthylène	<0,10	$1,7 \times 10^9$
n-Butanol	0,60	$4,6 \times 10^9$
t-Butanol	0,03	$0,4 \times 10^9$

Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules comme le benzène, le toluène, le chlorobenzène, le trichloréthylène et le butanol avec une vitesse de dégradation largement supérieure à celle de l’ozone (10^9 fois plus élevée par rapport à l’ozone).

II-5-Production des radicaux hydroxyles

La production des radicaux $\text{OH}^\bullet$ peut se faire soit par l’utilisation de l’ozone, de peroxyde d’hydrogène, des rayons UV, des ondes ultrasons, du Réactif de Fenton, ou par des combinaisons entre eux.

II-5-1- Procédés d’oxydation chimique en phase homogène

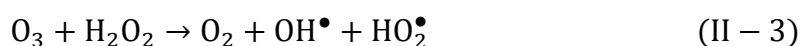
1- Réactif de Fenton : couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

De nombreux métaux présentent des propriétés particulièrement génératrices des radicaux hydroxyles à partir de peroxyde d’hydrogène. Mis en évidence pour la première fois en 1894 par H.J.H.Fenton [Brisset *et al.*, 2002], le réactif $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ est un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique, notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [De Heredia *et al.*, 2001].

Pour plus de détails sur le principe de fonctionnement du procédé et le mécanisme réactionnel (voir paragraphe (II-8)).

2- Procédé de peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l’ozone et le peroxyde d’hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l’ozonation seule, car le peroxyde d’hydrogène a pour but d’accélérer la décomposition de l’ozone dans l’eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles.



Le peroxyde d’hydrogène couplé à l’ozone est performant pour éliminer les micropolluants ou composés toxiques (pesticides, hydrocarbures, etc.) présents dans les eaux potables, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques [Chromostat *et al.*, 1993 ; Paillard, 1994]. Ce couplage peut éventuellement être utilisé pour assurer un effet rémanent surtout en traitement de potabilisation à condition d’utiliser un excès de

peroxyde. L'oxydation par O_3/H_2O_2 est insérée entre la filtration sur sable et la filtration sur charbon actif en grain (CAG). Le traitement a pour objectifs principaux d'abaisser la teneur en micropolluants (les pesticides en particulier) avant la filtration sur CAG, pour augmenter la durée de vie du CAG. L'oxydation est généralement effectuée avec des temps de séjour de l'eau dans les contacteurs d'ozone, de l'ordre de 10 min, avec une injection fractionnée à divers niveaux du contacteur d'ozonation afin de maintenir le rapport O_3/H_2O_2 optimal en tout point du réacteur. Il est à noter que la concentration résiduelle de H_2O_2 ne peut pas dépasser la valeur maximale de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ autorisée dans l'eau traitée. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation seule, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la sensibilité à de nombreux paramètres tels que le pH, la température, le type de polluant et les réactions parasites consommant les $OH^\bullet$ (défaut commun à tous les POA) [Buxton et al., 1988 ; Hernandez et al., 2002].

La figure (II-3) montre le mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone [Patrick, 2009].

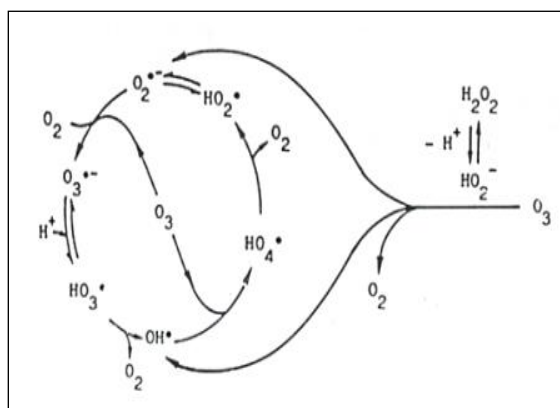


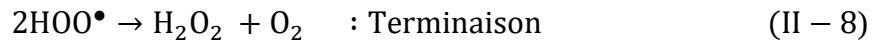
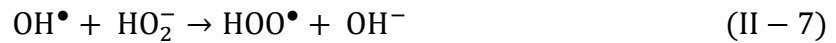
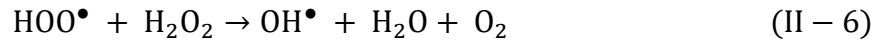
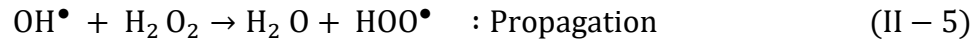
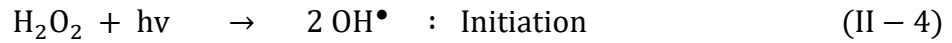
Figure (II-3): Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone [Doré, 1989]

II-5-2-Procédés photocatalytiques en phase homogène

1- Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2/UV)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison $O-O$ de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des

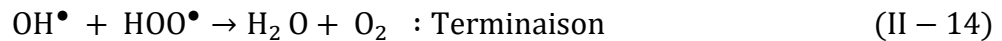
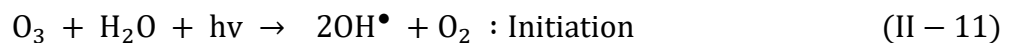
réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [Buxton *et al.*, 1988, Crissot, 1996] :



La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité) [Crissot, 1996].

2- Couplage ozone/ultraviolet (O_3/UV)

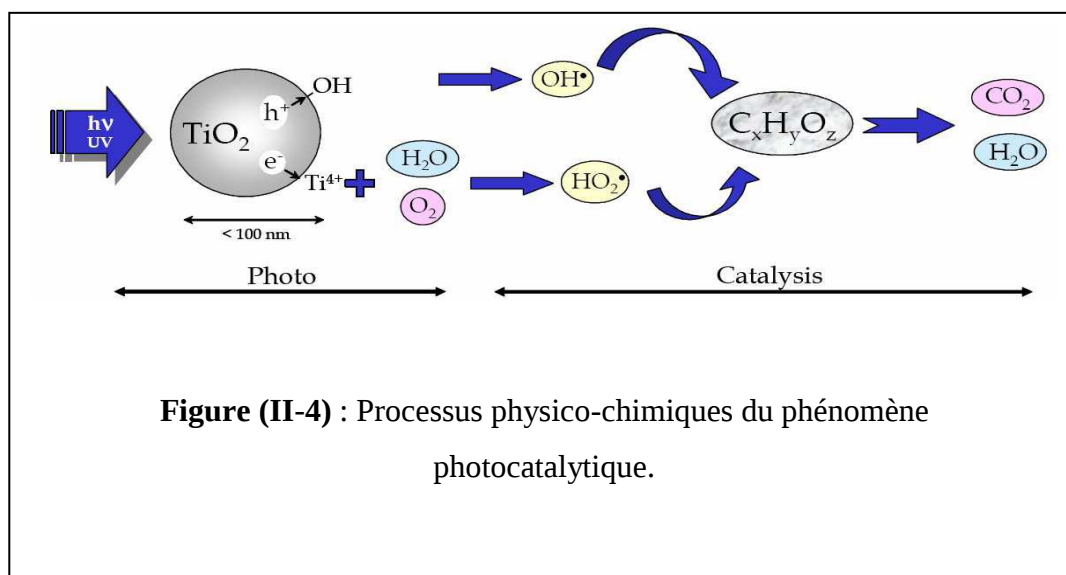
L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm. Cette réaction conduit à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens.



II-5-3-Procédés photocatalytiques en phase hétérogène

L'oxydation de polluants par la photocatalyse hétérogène, tel que le procédé TiO_2/UV , a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Dans ce domaine s'inscrit notre travail et cette technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière UV en phase aqueuse. Il y a alors photo-génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photocatalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices ; Le schéma suivant (figure (II-4)) résume l'ensemble des processus physico-chimiques qui se créent au phénomène photocatalytique.

Pour plus de détails sur le principe de fonctionnement du procédé et le mécanisme réactionnel voir paragraphe (II-7).



II-5-4-Procédés d'oxydation sonochimique

L'application des radiations ultrasons (US) dans le traitement des eaux usées industrielles est émergée comme une nouvelle technologie d'OA pour la dégradation d'une grande variété de substances organiques [Benatti et al., 2006], comme les composés aromatiques, les colorants et les composés phénoliques [Molina et al., 2006], les hydrocarbonés. La dégradation sonochimique des polluants est plus efficace à faible concentration.

Pour augmenter l'efficacité de la décomposition et pour réduire le temps nécessaire pour l'élimination de polluants, plusieurs auteurs ont étudié la combinaison des rayons US avec d'autres oxydants comme O_3 et H_2O_2 [Molina et al., 2006].

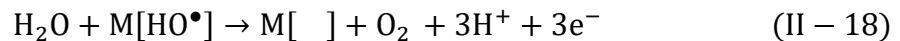
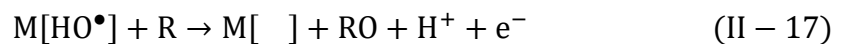
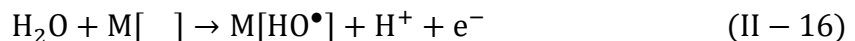
Aussi, la dégradation sonochimique couplés avec des techniques électrochimiques (procédé sono-électrochimique), ils permettent d'activer la surface des électrodes et d'augmenter considérablement le transfert de matière à l'interface électrode-électrolyte.

II-5-5-Procédés d'oxydation électrochimique

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour dégrader complètement les composés organiques. On distingue deux groupes :

1- Procédés directs

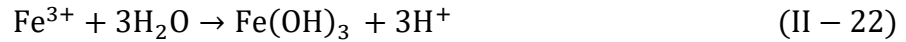
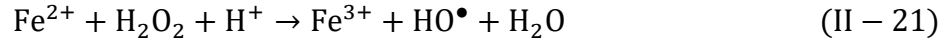
Pour lesquels une réaction de transfert d'électron (Oxydation anodique) du ou aux polluants (réduction cathodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail [Guivarch, 2004]. Les réactions sont : (16,17 et 18)[Israilides et al., 1997].



$M[]$: cite actif de l'électrode.

2- Procédés indirects

Englobent : l'électro-coagulation, l'électro-flottation, l'électro-floculation et l'électro-Fenton. Dans ce cas, des anodes sacrificielles de fer ou d'aluminium fournissent en continu en milieu les ions Fe^{2+} ou Al^{3+} (réactions (19,20, 21 et 22), [Guivarch, 2004].



II-6-Développements actuels et futurs des POA

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent employés pour la dégradation des polluants organiques réputés non oxydables ou difficilement oxydables par des procédés chimiques ou biologiques conventionnels. Le tableau (II-6) indique certains avantages et inconvénients des POA lors du traitement des eaux et des effluents.

Tableau (II-6) : Performance des POA pour la dégradation des polluants organiques réfractaires.

Techniques	Avantages	Inconvénients
O_3/UV	Oxydant puissant ; Production relativement simple de radicaux libres ; Formation de H_2O_2, ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux.	Traitement onéreux ; Réaction limitée par le transfert de masse ; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées ; Minéralisation souvent incomplète ; sous-produits inconnus.
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)	Oxydant puissant ; Décoloration rapide de la solution; Minéralisation des colorants organiques.	Requiert un apport constant en H_2O_2; Régénération limitée du catalyseur; Transport, stockage et manipulation de H_2O_2.

H ₂ O ₂ /UV	Source importante et directe de radicaux hydroxyles ; 100% de rendement quantique de la photolyse.	Transport, stockage et manipulation de H₂O₂; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée ; Faible coefficient d'absorption de H₂O₂; Production de sous-produits inconnus.
TiO ₂ /UV	Installation simple; Dégradation efficace des composés organiques.	Limitation par le transfert de masse; Nécessité de récupération du catalyseur après réaction; Efficacité et durée de vie limitée des lampes UV.
Électro-oxydation	Élimination efficace des composés organiques; Pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques; Action directe et indirecte du courant électrique.	Efficacité de courant diminue au cours du traitement; Réaction parasite (formation d'O₂ moléculaire).
Sonochimie	Excellent transfert de masse; plusieurs modes dégradation : pyrolyse, cisaillement, attaque par les radicaux OH•.	Procédé coûteux; Très sensible aux caractéristiques de l'effluent.

II-7- Photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV): Généralités

II-7-1- Historique

La photocatalyse a fait plus l'objet de nombreuses recherches et des applications. Apparue en 1970 suite à des travaux de Fujishima et Honda qui ont utilisé une photo anode de TiO₂ irradiée par la lumière solaire pour décomposer de l'eau, la photocatalyse a pris une option sérieuse pour être une voie alternative de traitement des eaux.

Hustert et al., (1983) ont étudié la dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque, du 2,6-dichlorothiamide, du 2,4,5-trichlorophénol, de l'atrazine, du diéthylphtalate, et du chlordane dans des suspensions de TiO₂ en phase aqueuse irradiées par une lumière UV artificielle ou solaire. Ollis et al., (1984) ont analysé la dégradation par photocatalyse hétérogène dans l'eau. Doré et al., (1989) ont commencé à caractériser les produits de l'oxydation photocatalysée des composés aromatiques dans des suspensions irradiées de TiO₂. Pelizzetti et al., (1991) ont étudié les vitesses de dégradation complète pour une famille de polluants importants qui sont les aromatiques chlorés.

plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène en utilisant un photocatalyseur bi-fonctionnel du type Pt/TiO₂ [Herrmann et al., 2007]. Un des enjeux actuels dans cette production d'hydrogène, est finalement d'utiliser le rayonnement solaire en utilisant un photocatalyseur capable d'absorber les photons émis dans le Visible [Mukherji et al., 2011], [Syed Nabeel et al., 2018].

La figure (II-5) présente le nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la photocatalyse.

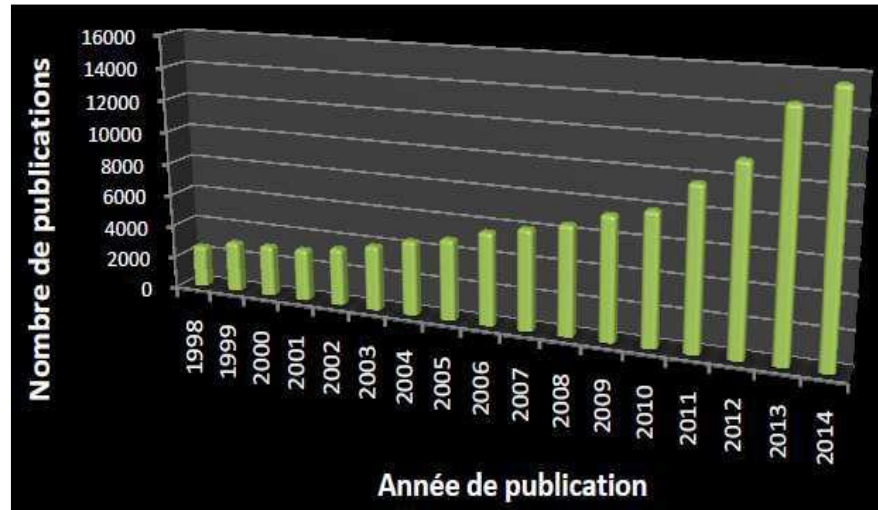


Figure (II-5) : Évolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la photocatalyse.

II-7-2-Applications de la photocatalyse

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement en particulier:

- ✓ Purification et potabilisation de l'eau ; [Matthews *et al.*, 1991].
- ✓ Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...) [Pichat *et al.*, 2000].
- ✓ Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles) ; [Guillard *et al.*, 2003].
- ✓ Purification de l'air ; [Furman., 2006].
- ✓ Elimination des odeurs ; [Herrmann *et al.*, 2007].
- ✓ Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ; [Herrmann *et* Guillard., 2000 ; Qamar *et al.*, 2006] ou industriel [Chergui *et al.*, 2007] [Wang *et al.*, 2009].

II-7-3-Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est basée sur le principe de la photo-excitation d'un semi-conducteur (le dioxyde de titane, TiO_2) soumis au rayonnement UV artificiel ou solaire, permettant d'initier des réactions radicalaires. Les radicaux qui sont des espèces fortement oxydantes permettent la dégradation d'un très grand nombre de polluants organiques non biodégradables présents dans l'eau en les transformant en CO_2 et H_2O [Mokhbi *et al.*, 2014].

. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation, ces cinq étapes sont:

1. Transfert des réactifs vers la surface du solide.
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
3. Interactions entre réactifs adsorbés à la surface.
4. Désorption des produits de la surface catalytique.
5. Transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion. Et les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs. La figure (II-6) résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, ici TiO_2 [Huchon, 2006], [Mokhbi et al., 2014].

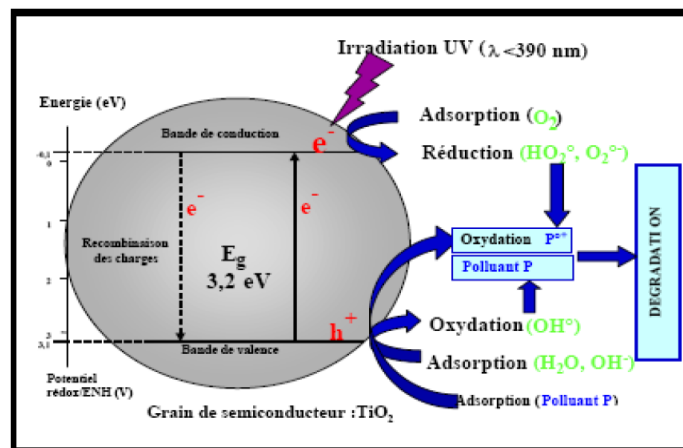


Figure (II-6) : Principe de la photocatalyse dans le cas d'un semi-conducteur TiO_2 [Herrmann, 2000].

On peut, de manière succincte, décrire le processus de dégradation des polluants en quatre étapes successives :

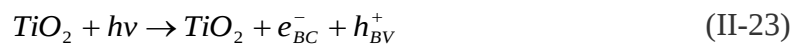
1- Première étape : Activation du TiO_2

L'étape d'activation de la photocatalyse correspond à la formation de paire trou-électron au sein de l'oxyde métallique. Pour mettre en place une paire trou-électron, il est nécessaire de fournir de l'énergie pour que l'électron puisse surmonter l'espace énergétique ou bande interdite (BI) et passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Si l'énergie apportée est suffisante, l'oxyde métallique devient alors actif. L'irradiation est la méthode la plus simple pour activer ce dernier. L'énergie d'excitation (E_{ex}) est donnée par la relation (II-1) :

$$E_{\text{ex}} = \frac{h_{\text{ex}} c}{\lambda_{\text{ex}}} \quad \text{Eq. (II-1)}$$

Ainsi, quand l'énergie du photon est plus importante que celle de la bande interdite, il y a formation de couples trou-électron (voir réaction (II-23)). Dans le cas de l'anatase, l'énergie du photon doit être supérieure ou égale à 3.23 eV, une irradiation de longueur d'onde λ_{ex} inférieure à 384 nm est nécessaire pour une activité photocatalytique. Pour le rutile, E_{ex} est supérieure ou égale à 3,02 eV, soit une irradiation de longueur d'onde λ_{ex} inférieure à 401 nm pour permettre la mise en place de sites actifs [Simon et al., 2008], [Mokhbi et al., 2014].

Il s'établit alors un transfert de charge entre ces paires électron-trou et les espèces adsorbées à la surface du TiO_2 .



($\lambda_{\text{ex}} \leq 401$ nm dans le cas du rutile)

2- Deuxième étape : Séparation des électrons et des trous

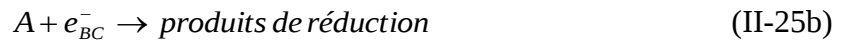
La durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (voir réaction (II-24)).



Dès lors, en absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison.

3- Troisième étape : Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé sur le photocatalyseur pour former des radicaux superoxydes $O_{2,ads}^{\bullet-}$, (voir réaction (II-25a)) [Linsebigler *et al.*, 1995], la réaction de l'oxygène adsorbé avec les électrons générés à la surface, après irradiation, du semi-conducteur est plutôt lente et pourrait devenir l'étape limitante. Il est clair que cette réaction est importante pour réduire significativement la recombinaison entre électrons et trous, améliorant de ce fait l'efficacité du pouvoir oxydant avec la participation de trous. D'autres espèces oxydantes, telles que H_2O_2 ou des espèces 'A' adsorbées à la surface du photocatalyseur peuvent servir d'accepteurs d'électrons (voir réaction (II-25b)).



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et $R^{\bullet}$ en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH_{ads}^- et les produits organiques R_{ads} adsorbés à la surface du semi-conducteur, (voir les réactions (II-26(a,b,c))).



4- Quatrième étape : Dégradation des molécules organiques

À leur tour, les radicaux générés ($\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^\bullet$, $\text{R}^\bullet$) sont très oxydants et peuvent décomposer des substances (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants,...etc) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone, des produits intermédiaires [Linsebigler et al., 1995], [Syed Nabeel et al., 2018].

Dans les conditions courantes d'utilisation, les techniques photocatalytiques ne permettent pas d'obtenir directement une minéralisation totale des molécules traitées (formation exclusivement de CO_2 et H_2O sans présence d'intermédiaires). La quantité de polluant minéralisé dépend de la technique de photocatalyse utilisée (réacteur statique ou dynamique, volume traité, surface de catalyseur, source et puissance UV et concentrations des polluants). Il apparaît donc obligatoirement des produits de dégradation intermédiaires de nature différente selon les composés initiaux. Il est possible d'écrire la réaction de la photocatalyse comme étant, (voir réaction (II-27)) :



Finalement, un polluant contenu dans une phase liquide va, suite à une succession de processus d'adsorption et de désorption, être dégradé par le photocatalyseur activé par UV et les radicaux générés ($\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^\bullet$, $\text{R}^\bullet$).

II-7-4-Photocatalyseur

Les photocatalyseurs les plus étudiés sont TiO_2 , ZnO et CdS [Trinh et al, 2016]. Des études pour l'application solaire s'intéressent malgré tout aux (CdS , CdSe) car ils possèdent de faibles bandes interdites. Malheureusement, ils se corrodent facilement même si l'ajout de sulfures et sulfites réduit en partie ce phénomène. Et ZnO pourraient être des photocatalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent également de photo-corrosion.

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique mais aussi son faible coût [Pramauro et al, 1993].

De très hauts rendements de dégradation photocatalytique sur des composés organiques ont été observés dans de nombreux travaux en utilisant le TiO_2 comme semi conducteur, ce qui démontre que le TiO_2 est un matériau de grande importance [Pramauero et al, 1993, Tanaka et al, 1991, Rajeshwar, 1995, Bahnemann. 1999],[Syed Nabeel. et al, 2018].

II-7-5-Caractéristiques de l'oxyde de titane

Du point de vue chimique, le TiO_2 est un oxyde de métaux de transition. C'est un produit utilisé dans différents domaines, notamment dans les peintures, les plastiques et l'industrie du papier comme pigment blanc. Il rentre également dans les produits pharmaceutiques tels que les dentifrices, excipient pour comprimés et gélules ou encore dans l'agroalimentaire comme colorant.

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile figure (III-7). L'anatase (structure tétragonale) est prédominant lorsque la température est inférieure à 600°C . A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorhombique). La forme rutile (structure tétragonale) devient prédominante autour de 900°C . De point de vue activité photocatalytique, l'anatase est celui qui donne les meilleurs résultats. Notons cependant que le dioxyde de titane pris comme modèle DEGUSSA P25 est un mélange de 80 % et 20% respectivement d'anatase et de rutile. L'anatase a un gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm), correspondants à la lumière ultraviolette [Huchon, 2006].

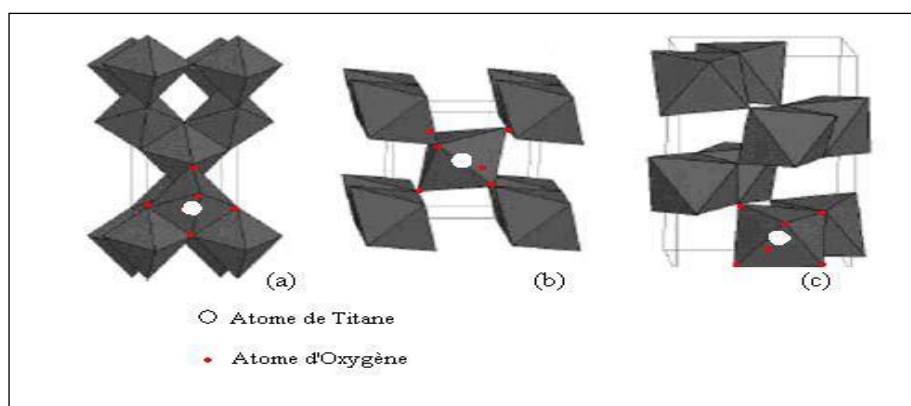


Figure (II-7) : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase, (b) rutile et (c) brookite.

II-7-6-Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique

Parmi les facteurs influençant la dégradation photocatalytique, nous pouvons citer :

- ✓ Présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, ...),
- ✓ pH de la solution aqueuse,
- ✓ Concentration en catalyseur,
- ✓ Concentration initiale en polluant,
- ✓ Flux lumineux,
- ✓ Température,
- ✓ Présence d'ions en solution.

Tableau (I-4) : Paramètres principaux régissant la photocatalyse [Huchon., 2006].

Paramètres	Phénomènes	Remarques
Longueur d'onde incidente	Elle provoque le transfert de l'électron de la bande de valence à celle de conduction	Dans le cas du TiO_2 , une longueur d'onde <400 nm est nécessaire
concentration initiale en polluant	Lors d'un phénomène d'adsorption de composé, il y a la mise en place d'un équilibre thermodynamique entre phase liquide et le photocatalyseur solide où la quantité du composé adsorbée sur le photocatalyseur est fonction de la concentration de l'effluent en composé.	L'occupation complète de sites actifs du catalyseur permet une vitesse maximale de dégradation
Nature et quantité du Photocatalyseur	L'efficacité d'un photocatalyseur est liée à sa capacité d'adsorption, c'est-à-dire à sa surface	La vitesse de dégradation croît avec la masse du photocatalyseur utilisée.

	spécifique.	
Température	La température intervient sur l'équilibre d'adsorption	Entre 20-80 °C, la température n'a aucun effet perceptible.
Intensité du rayonnement	Le photon permet l'activation du photocatalyseur et donc les réactions de photocatalyse	La vitesse de dégradation augmente avec l'énergie de rayonnement. Plus l'énergie incidente au support est importante, plus le support est activé.

II-7-7-Modélisation de la cinétique à partir des études expérimentales dans un photoréacteur (Modèle de Langmuir-Hinshelwood)

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Malato *et al.*, 2003, Queffeuilou., 2009] est le plus utilisé pour décrire l'oxydation photocatalytique de la majorité des polluants. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- 1) l'adsorption des espèces suit le modèle de Langmuir,
- 2) les étapes d'adsorption et désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique,
- 3) la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle Langmuir-Hinshelwood est relié à la concentration initiale en polluant par l'équation (II-2) :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad \text{Eq. (II-2)}$$

La vitesse (r) et les paramètres cinétiques k_r et K expérimentaux de la dégradation des composés organiques peu biodégradables par la photocatalyse peuvent être déterminés par trois méthodes [Queffeuilou., 2009]:

- 1- Assimiler le photoréacteur à un réacteur idéal ;
- 2- Prendre en compte la résistance au transfert en se basant sur des corrélations ;
- 3- Résoudre l'équation de transport du polluant.

La première méthode est celle utilisée dans ce travail à cause de sa non complexité et la facilité de sa réalisation, c'est la méthode principale qui spécifie les expériences que nous avons réalisées.

II-7-8-Photocatalyse appliquée au traitement des eaux huileuses

Les eaux huileuses, en tant qu'échantillons réels, possèdent de nombreuses propriétés physiques et chimiques qui peuvent alors être un frein au procédé de dégradation par photocatalyse.

L'objectif de l'utilisation de la photocatalyse dans le cas du traitement des eaux huileuses est, de réduire la teneur en huile c'est à dire la teneur en composés organiques présents dans l'échantillon. Le chapitre précédent reporte la présence de quelques composés retrouvés dans les eaux huileuses. Ceux-ci sont très divers et vont des alcanes linéaires aux composés comportant un hétéroatome en passant par des réactifs aromatiques.

II-7-8-1-Oxydation des composés aromatiques (BTEX, HAP) dans l'eau

Parmi les composés aromatiques présents dans les eaux huileuses, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont relativement bien été étudiés dans le cas d'un traitement par photocatalyse. Woo *et al.* soulignent qu'une des difficultés ici est la faible solubilité de ces composés et qu'une des solutions est alors une étude en présence d'un co-solvant [Woo, 2009].

Les auteurs ont ainsi mesuré l'impact de l'acétone sur la dégradation photocatalytique en phase aqueuse de plusieurs HAP (naphtalène, acénaphthylène, phénanthrène, anthracène et benzoanthracène) et ont relevé une accumulation de composés intermédiaires [Woo *et al.*, 2009]. Lair *et al.*, dans leur étude sur la dégradation du naphtalène, ont pu déterminer l'énergie d'activation (22 kJ.mol^{-1}) et proposer un mécanisme réactionnel complet via la mise en évidence de la formation de nombreux intermédiaires [Lair *et al.*, 2007].

La dégradation des BTEX (benzène – toluène – ethylbenzene et xylènes) et des polyalkyl-benzène (PAB) a également été étudiée par photocatalyse. Comme dans le cas des HAP, le processus permet la dégradation de ces composés, notamment car l'oxydation photocatalytique permet l'ouverture des cycles. L'acide malique est alors un photoproduit caractéristique issu de la dégradation du benzène.

II-7-8-2-Oxydation des mélanges d'huile dans l'eau

Les mélanges d'huile dans l'eau sont des effluents pour le moins particulier puisque les composés organiques sont susceptibles d'être présents à la fois sous forme dissoute et émulsifiée. En général, les surfactants, issus des détergents utilisés lors du nettoyage des cales, favorisent la mise en solution de ces composés organiques dont l'oxydation devient alors un enjeu. Les surfactants sont des réactifs qu'il est possible de dégrader par photocatalyse [Zhang *et al.*, 2004]. De même, la dégradation d'effluents comme les eaux de borbier a déjà été étudiée : si la dégradation de l'échantillon brute est longue, il est possible après filtration sur membrane et après 2h d'irradiation d'un photocatalyseur dopé K-TiO₂ de détruire complètement le contenu huileux [Karakulski *et al.*, 1998 ; Lair, 2007].

II-7-9-Photocatalyse combinée à d'autres types de procédés

Nous décrivons dans ce paragraphe quelques couplages photocatalyse/autre procédé qui ont été décrits.

II-7-9-1-Photocatalyse et Réactions de Fenton

Le procédé photo-Fenton, est un procédé de détoxification de photocatalyse homogène. Il est basé sur la production des radicaux hydroxyles (HO•) par le réactif de Fenton (H₂O₂ ajouté au sel de Fe²⁺). Le réactif de Fenton se compose d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux qui est une source importante de production de radicaux hydroxyles. La réaction photo-fenton produit des radicaux hydroxyles supplémentaires.

Le principal avantage du procédé photo-Fenton est sa sensibilité à la lumière à des longueurs d'onde ≤ 600 nm (≤ 400 nm pour le TiO₂). Ce qui favorise une bonne pénétration de la lumière. Le contact entre les polluants et l'agent oxydant est intime, en raison de la phase homogène.

II-7-9-2-Couplage photocatalyse/adsorption sur charbon actif

La plupart des études de couplage photocatalyse/adsorption, portent sur les modes de fabrication de nouveaux matériaux composites : TiO_2 -adsorbant. Plusieurs types d'adsorbants peuvent être utilisés : silice, alumine, zéolithe et surtout le charbon actif (CA). Le charbon actif peut être combiné à la photocatalyse sous diverses formes : particules, fibres ou de poudre.

Il a été démontré que l'efficacité du mélange mécanique TiO_2/CA dépend de la nature du CA et du TiO_2 . L'adsorption dépend de la chimie de surface du CA. En effet, le mécanisme d'adsorption du CA est lié à la nature des groupes fonctionnels de surface. L'hypothèse de la concentration des polluants sur l'adsorbant, de leur diffusion vers le TiO_2 puis leur oxydation est alors avancée. Dans le mélange mécanique TiO_2/CA , le CA perturbe la transmission de la lumière UV-Vis vers la surface de TiO_2 , mais, il compense largement cet inconvénient par l'effet bénéfique qu'il a sur la sorption du polluant et donc sur son transfert vers le TiO_2 . D'après les auteurs, cela a pour effet de diminuer de façon importante, la concentration dans la solution des intermédiaires de dégradation, mais aussi d'accélérer la réaction de photocatalyse (minéralisation des composés). On note aussi, une décantation rapide des particules de TiO_2/CA qui permet une bonne séparation sur filtre des matériaux et de l'eau.

II-7-9-3-Photocatalyse et ozonation

La photocatalyse et l'ozonation sont les technologies de traitements les plus populaires comparées aux autres procédés d'oxydation avancées (POAs) comme le présente la large quantité de travaux disponibles dans la littérature. Le principe des POAs est la production des radicaux libres ($\text{OH}^\bullet$) très réactifs. Par conséquent, la combinaison de deux ou plusieurs POAs améliore la formation de radicaux libres. Ce qui contribue à l'augmentation du taux d'oxydation. L'utilisation combinée de la photocatalyse et de l'ozonation est prometteur, car la combinaison de ces deux procédés conduit à un puissant oxydant capable de détruire les composés organiques récalcitrants. Ces composés organiques les plus récalcitrants se décomposent ensuite rapidement en CO_2 , H_2O ou en ions (Cl^- , NH_4^+ , ...).

II-7-9-4- Photocatalyse et Plasma froid

Les résultats du couplage plasma froid/photocatalyse pour le traitement du méthanol contenu dans l'air, ont montré un effet de synergie entre ces deux technologies de purification de l'air, principalement attribué à l'ozone généré par plasma et qui améliore la production des radicaux hydroxyles, bénéfiques à la photocatalyse. Dans l'utilisation simultanée du plasma et de la photocatalyse, les espèces générées par le plasma sont facilement désactivées au contact du photocatalyseur. Il est difficile d'assurer, dans le même réacteur, la formation du plasma et une optimisation d'irradiation du photocatalyseur par la lampe à UV (les UV produits par le plasma sont faibles).

II-7-9-5- Photocatalyse et réactions biologiques

Le traitement des effluents (urbains ou industriels) fait souvent intervenir des processus biologiques aérobies. Toutefois, lorsque les rejets présentent une faible part de composés biodégradables (comme par exemple les lixiviats des décharges municipales anciennes, certains rejets de l'industrie chimique...), les traitements biologiques sont peu efficaces ou insuffisants. Le couplage photocatalyse/traitement biologique permet d'améliorer le traitement des lixiviats. Les tests de laboratoire suggèrent un mécanisme en deux étapes : une première étape de photo dépolymérisation, et une seconde de dégradation photocatalytique des petites molécules formées. C'est un résultat très encourageant pour l'application d'un système photocatalytique et biologique couplé pour le traitement des lixiviats de décharges.

La photocatalyse permet de transformer le carbone organique dissous (COD) en dérivé biodégradable (DBO) consommé lors de la dénitrification de l'azote dans le bassin anoxique situé en aval du traitement photocatalytique.

Parmi ces couplages, les procédés de (photocatalyse/ Réactif de Fenton) et de (photocatalyse/CA) qui reposent sur le principe de la (photo) catalyse en phase hétérogène. Dans la suite, nous présenterons plus en détail ces procédés qui sont retenus à notre attention dans ce travail.

II-8-Application du Réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents

II-8-1-Applications de procédés Fenton

Ce réactif permet d'éliminer ou dégrader une grande variété de contaminants en solution aqueuse soit seule ou combiné à d'autres procédés, tels que :

- Coagulation/Réactif Fenton : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des herbicides [Martins et al., 2005], et pour le traitement des lixiviats de décharge sanitaire [Rivas et al., 2004 ; Martins et al., 2005] ;
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologique combiné à la coagulation [Chen et al., 2007] ;
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [Arslan A. et Teksoy., 2007 ; Liu et al., 2007], pharmaceutique (comme un prétraitement) [San Sebastián Martínez et al., 2003], teinture [Gulkaya et al., 2006], les colorants [Wang, 2008], des huilerie d'olive [Rivas et al., 2001 ; Beltrán et al., 2001], pétrolière [Gao et al., 2004] et cosmétique [Bautista et al., 2007] ;
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires [Beltrán et al., 1998] et traitement des saumures [Rivas et al., 2003] ;
- Traitement des eaux usées de traitement de surface [Kurt et al., 2006] ;
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation [Georgi et al., 2006] ;
- Dégradation de biphénols [Ioan et al., 2007] ;
- Oxydation du phénol [Carriazo et al., 2005] ;
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc [Flotron, 2004] ;
- Réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols [Flotron, 2004].

II-8-2-Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II)

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 $HO^\bullet$ [Kang et al., 1999].

Il est utilisé pour la réduction du rapport DCO/DBO en pré-digestion des eaux usées contenant des pesticides, plastiques, colorants, teintures..., ou comme un prétraitement si le bio-traitement n'est pas pratiqué, ou comme un traitement pour améliorer le traitement existant (floculation/ précipitation, flottation...), et plus enfin une source d'oxygène pour améliorer la combustion ou l'incinération.

1-1-Propriétés physiques et chimiques

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. Les solutions commerciales doivent être stabilisées pour éviter la décomposition catalytique du produit. Sa masse molaire est de 34,02. La détermination de propriétés physiques présente des difficultés importantes en raison de la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène. Quelques caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le tableau (II-7) ;

Tableau (II-7) : Propriétés physiques et chimiques de peroxyde d'hydrogène.

État physique	Liquide
Masse moléculaire	34,02 g/mol
Densité à 20 °C	1,44 g/ml
Viscosité à 20 °C	1,245 m pa.s
Solubilité dans l'eau	Miscible
Chaleur de dissociation	34,3KJ/mol
Point de fusion	0,43 °C

Point d'ébullition	152,00 °C
Tension de vapeur à 20 °C	5,00 mm de Hg (0,66661 kPa)
Concentration à saturation	3947,3684 ppm
Facteur de conversion (ppm->mg/m³)	1,39

Le tableau (II-8) regroupe les propriétés physiques de différentes solutions aqueuses et commerciales de peroxyde d'hydrogène :

Tableau (II-8) : Propriétés de solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène.

Liquide H₂O₂ (%)	Point d'ébullition °C à 1 atm	Vapeur H₂O₂	Densité à 25°C (g/ml)	ΔH_{vap} à 25°C (kJ/g)
10	101.7	0.9	1.0324	2.357
20	103.6	2.1	1.0694	2.274
30	106.2	4.2	1.1081	2.192
40	109.6	7.6	1.1487	2.105
50	113.8	13.3	1.1914	2.017
60	119.0	20.8	1.2364	1.926
70	125.5	33.4	1.2839	1.832
80	132.9	51.5	1.3339	1.733

2- Catalyseurs

Le catalyseur est un espèce qui accélère une réaction thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final prévu par la thermodynamique et sans apparaître dans l'équation du bilan. Il permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures, et des pressions nettement plus basses. Ceci permet de réduire d'avantage le coût du procédé, ce qui le rend plus accessible [Debellefontaine et al., 1992].

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 [Koller, 2001]. Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de

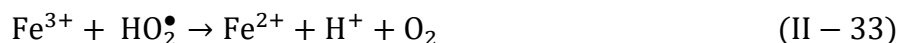
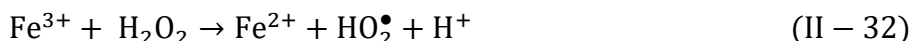
différents modes de catalyse homogène et hétérogène. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme Fe(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Fe (III) ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ou sous forme de fer Fe. Les deux premières formes ont donné de bons résultats en terme de réduction du COT [Kurt et al., 2006].

II-8-3-Réactif de Fenton (H_2O_2 / Fe^{2+})

Le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ est connu sous le terme de Réactif de Fenton et ce procédé consiste à mélanger dans une solution acide du peroxyde d'hydrogène avec un sel ferreux jouant le rôle de catalyseur (FeCl_2 , $\text{FeSO}_4/7\text{H}_2\text{O}$, etc.). A pH inférieur à 3, il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux se déroule selon la réaction de Fenton. Cette dernière, menant à la génération de radicaux hydroxyles, est spontanée et peut se produire dans l'obscurité [Guivarch, 2004].



Les réactions suivantes illustrent le rôle du fer en tant que catalyseur. La réduction du Fe^{3+} est généralement plus lente que l'oxydation du Fe^{2+} et par conséquent, si la concentration en fer est faible, la régénération du fer ferreux est donc l'étape limitante d'un tel système. En l'absence d'autres ions ou substances organiques, la régénération du catalyseur peut suivre diverses voies et les plus couramment admises sont les suivantes :



En outre, les réactions entre les radicaux formés doivent être prises en compte [Gernjak, 2006] :





II-8-4- Mécanisme d'oxydation par H_2O_2

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

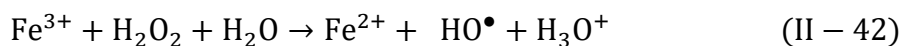
- Formation du radical hydroxyle :



- Activité oxydante d' $\text{OH}^\bullet$ sur les composés organiques :



- Régénération des espèces métalliques:



- Décomposition parasite:

Une fraction des radicaux $\text{OH}^\bullet$ peut aussi conduire à la formation d'oxygène moléculaire inactif selon la réaction :



II-8-5-Choix des conditions de mise en œuvre du système Fenton

Le peroxyde d'hydrogène associé à des catalyseurs de décomposition peut donner naissance à des entités radicalaires oxydantes très réactives qui permettent l'oxydation de nombreux composés organiques aliphatiques ou aromatiques (phénols, chlorophénols,..). les catalyseurs sont le plus souvent des métaux de transition et dans le cadre du traitement des eaux, le fer est un excellent compromis car il est peu toxique et facilement récupérable en raison de la très faible solubilité de son hydroxyde.

1-Choix de la température

La réaction de Fenton est améliorée en augmentant la température, avec un effet plus prononcé aux températures entre 5°C et 20°C. À mesure que la température augmente au dessus de 40 - 50°C la décomposition accélérée de H_2O_2 en oxygène et eau diminue l'efficacité d'utilisation du H_2O_2 .

2-Choix du pH

En général la réaction de Fenton nécessite un faible pH :

- Un pH <3 est important pour garder l'ion ferrique (Fe^{3+}) en solution.
- Pour un $3 < pH < 5$, Fe^{3+} sera sous forme colloïdale dans la solution.
- Pour un pH au-dessus de 5 ($pH > 5$), Fe^{3+} précipite sous forme de $Fe_2(OH)_3$ et décomposera le H_2O_2 en oxygène. [voir l'annexe].

3-Choix des concentrations des réactifs

Il est cité dans la littérature que le rapport H_2O_2/Fe^{2+} est un facteur clé pour améliorer le traitement. Ces deux réactifs réagissent avec les radicaux $OH^\bullet$ et peuvent inhiber les réactions d'oxydation, si l'un des deux n'est pas à sa dose optimale.

Il a été confirmé que le rapport optimal est celui qui assure d'atteindre le maximum de dégradation sans que les deux réagissent avec les radicaux $OH^\bullet$.

Le mode d'ajout des réactifs : en pratique, il est souvent préférable d'ajouter la solution d'ions ferreux en milieu réactionnel avant celle du peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'ajout de peroxyde d'hydrogène doit se faire assez rapidement, sinon on peut observer une auto oxydation partielle du fer (II) en présence d'oxygène dissous. L'ajout du peroxyde d'hydrogène se fait le plus souvent en une seule fois, au début de la réaction. Il peut être avantageux dans certains cas de faire plusieurs ajouts à des temps différents, afin de limiter l'excès du peroxyde d'hydrogène dans la solution et donc la consommation en $OH^\bullet$ qui pourrait en découler. Il est aussi possible de faire un ajout en continu dans le temps, en ajoutant lentement et progressivement une petite quantité connue à la solution contenant un excès de fer ferreux et de substrat sous agitation vigoureuse, afin de minimiser les réactions compétitives.

II-8-6-Autres procédés Fenton

La présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système car à la fois H_2O_2 et le fer (II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. C'est pourquoi certains procédés ont été développés afin de limiter les quantités de fer ajoutées, tout en assurant une régénération efficace du fer, pour limiter le coût du traitement (procédés photo-Fenton et électro-Fenton).

1-Photo-Fenton

L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer(II) à partir du fer(III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le fer(II) initial est remplacé par du fer(III) en quantités catalytiques. L'irradiation UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$) d'un tel système ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) permet de générer le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu. On parle dans ce cas de procédé photo-Fenton. Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer(II) [Flotron, 2004]. La Figure (II-8) résume les principales réactions permettant d'initier la production de radicaux hydroxyles dans le système photo-Fenton.

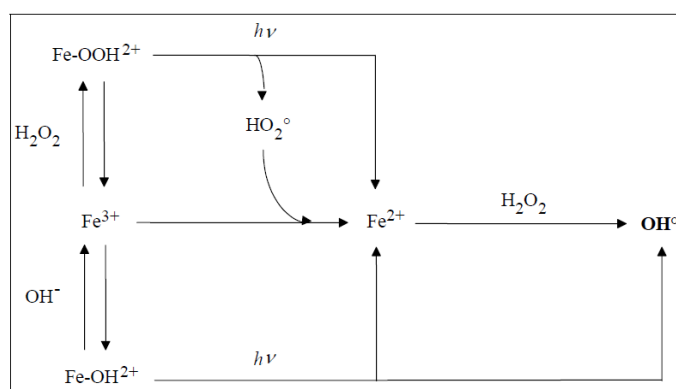
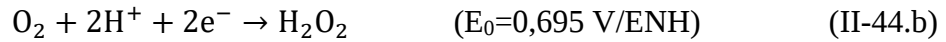


Figure (II-8) : Réactions se produisant dans le système photo-Fenton.

2-Electro-Fenton

L'électrochimie offre un moyen formidable pour effectuer la réaction de Fenton de manière efficace, économique et écologique. Il s'agit de générer électro chimiquement les

deux réactifs. Pour générer le Fe^{2+} et H_2O_2 les réactions sont les suivantes [Brillas *et al.*, 2002, Qiang *et al.*, 2003] :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Les avantages de ce procédé sont les mêmes que les procédés électrochimiques.

II-9-Application de l'adsorption sur charbon actif dans le traitement des eaux et des effluents

L'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des fluides, dans des domaines très variés, allant des industries chimiques, aux applications environnementales, en passant par des agro-industries, les industries pharmaceutiques et pétrochimiques (séparation des hydrocarbures, traitement de l'air, des eaux et des effluents pour éliminer les polluants organiques ou inorganiques). Les principaux adsorbants sont les zéolithes, les tamis moléculaires et les charbons actifs.

Nous nous intéressons dans ce travail 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. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. L'adsorption d'une molécule sur la surface d'un adsorbant peut s'effectuer schématiquement selon deux voies : d'une part la chimisorption et d'autre part la physisorption. Le charbon actif est la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau, il peut adsorber les substances solubles suivantes :

- Adsorption des substances organiques et non polaires comme les huiles minérales, les BTEX, les poly-hydrocarbures aromatiques (PACs), les phénols (chlorure).
- Adsorption de substances halogénées : I, Br, Cl, H et F.
- Odeur, Goût, Levures, Divers produits de fermentation,
- Substances non polaires (non solubles dans l'eau).

II-9-1-Adsorption en phase aqueuse

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption liquide/solide dans ce travail, et plus particulièrement en phase aqueuse. Les études d'adsorption des polluants sur les charbons actifs servent à déterminer le temps de contact adsorbant/adsorbat nécessaire à établir un équilibre d'adsorption. Deux modes opératoires sont généralement utilisées, en fonction des informations recherchée sur le charbon actif :

- 1- Les isothermes d'adsorption qui permettent de déterminer la capacité ultime (Max) d'adsorption du charbon actif (mode batch) ;
- 2- Les courbes de percée, réalisées montrent l'épuisement d'un filtre de charbon actif (mode dynamique).

II-9-2-Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique au cours du quel un adsorbat (molécule d'un fluide) est capté à la surface d'un adsorbant (solide).

L'adsorption d'un liquide par un solide peut être définie comme étant un phénomène de fixation de liquides sur les « surfaces » des solides. Le terme « surface » est élargi à toute la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne créée par les fissures et les pores accessibles aux molécules. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant. Le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. En d'autres termes, l'adsorption se passe à l'interface adsorbat/adsorbant.

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure (II-9)):

- ✓ **Etape 1** : Transfert de la particule (Très rapide).

- ✓ **Etape 2** : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide (Rapide).
- ✓ **Etape 3**: Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration (Lente).
- ✓ **Etape 4** : Adsorption dans un micropore (Très rapide).

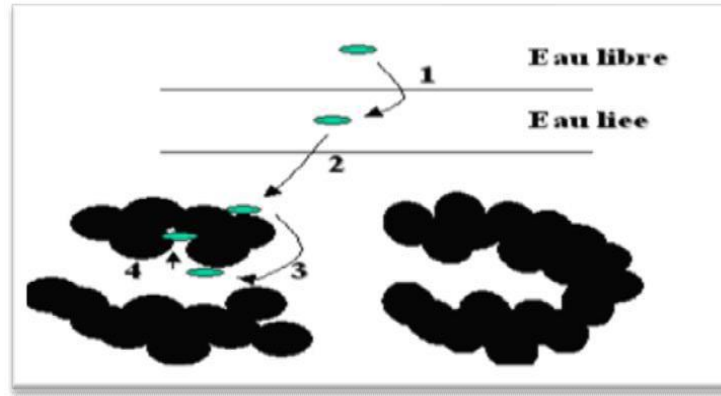


Figure (II-9) : Etapes du processus d'adsorption sur charbon actif.

II-9-3-Paramètres influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité...

Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur).

II-9-4-Principales méthodes d'analyse de l'adsorption

Il existe plusieurs techniques d'adsorption, la plus utilisée étant la :

II-9-4-1-Technique en mode cuv   dite méthode en batch

C'est une méthode statique qui consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH et température). L'ensemble [solution + adsorbant] est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé (figure II-10).

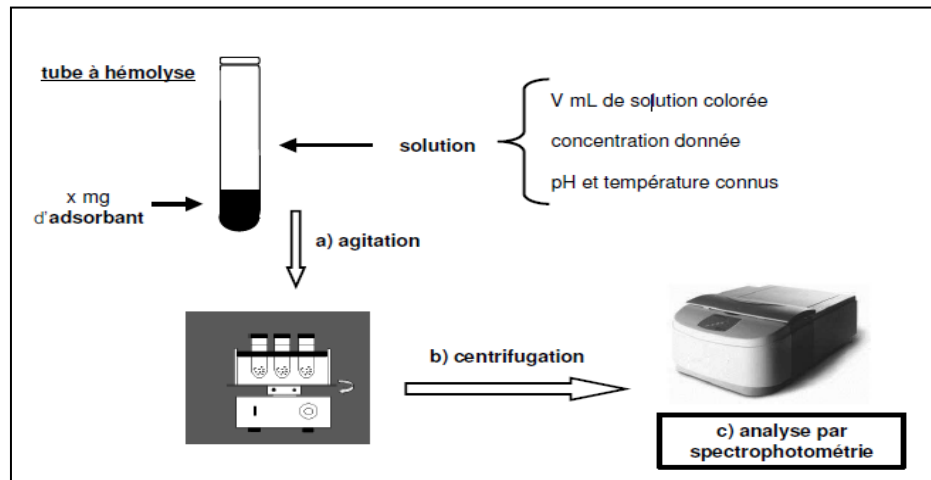


Figure (II-10) : Méthode analytique statique en mode cuv   dite en batch.

Les méthodes batch sont très utilisées car elles sont simples, faciles à mettre en place (constituées de trois étapes successives, d'abord une mise en solution, suivie d'une étape de séparation, et terminée par une étape de dosage analytique), et rapides. De plus, elles permettent de faire varier un nombre important de paramètres (type de particule, granulométrie, masse des particules, concentration, force ionique, tout en obtenant des résultats reproductibles et facilement interprétables [Crini, 2005 ; McKay, 1996].

II-9-4-2-Méthode dynamique en colonne ouverte

Pour l'étude des phénomènes d'adsorption, il existe une autre méthode largement utilisée en milieu industriel du fait des volumes d'eau à traiter, la méthode dynamique en colonne ouverte qui utilise l'adsorbant sous forme d'un lit filtrant (figure (II-11)). La solution à traiter traverse le matériau adsorbant placé à l'intérieur d'un réacteur [Franca et Oliveira, 2010 ; McKay, 1996].

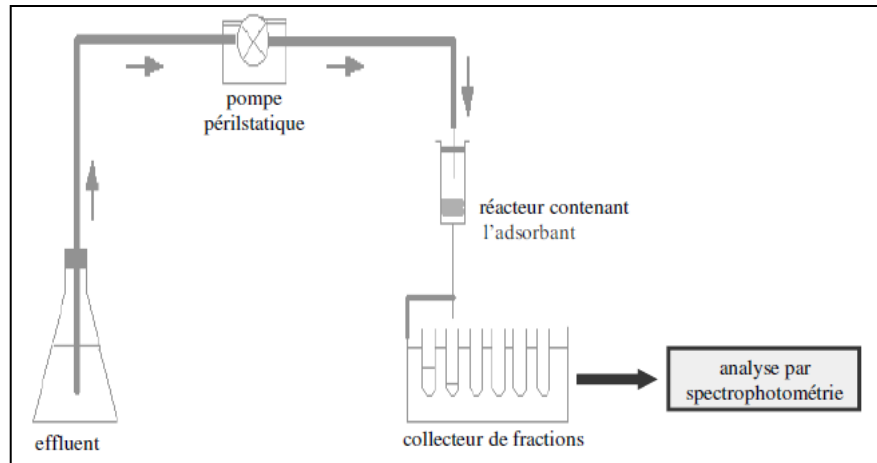


Figure (II-11) : Méthode analytique dynamique dite en lit filtrant ou en colonne ouverte.

II-9-5-Isothermes d'adsorption des charbons actifs en milieu aqueux

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbé 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-9-5-1-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-46) 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-47) 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 décontamination (R en %) en utilisant l'équation (II-48).

$$Q_t = \frac{V(C_o - C_t)}{m} \quad (\text{II} - 46)$$

$$Q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} = \frac{X}{m} \quad (\text{II} - 47)$$

$$R (\%) = \frac{100(C_o - C_t)}{C_o} \quad (\text{II} - 48)$$

II-9-5-2-Classification des isothermes d'adsorption.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par *Brunauer, Emmet et Teller en 1938* (d'où le nom de classification BET). La figure (II-12) reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

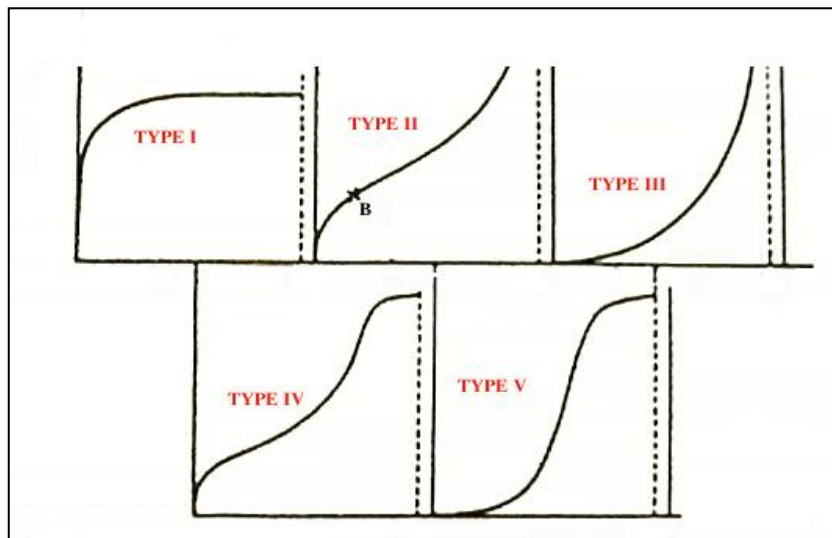


Figure (II-12): Les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption. [Weber *et al.* 1991]

- ❖ TYPE I : Isotherme dite « de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche

de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée ; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant.

- ❖ TYPE II : Adsorption multicouche (ou multilayer), représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée.
- ❖ TYPE III : Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides.

Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace).

- ❖ TYPE IV et V : Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis).

II-9-6-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-9-6-1-Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. Elle s'exprime par :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{II-49})$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{C_e \times Q_{\max} \times K_L} \quad (\text{II-50})$$

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-9-6-2-Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

L'isotherme est exprimée par l'équation :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II-51})$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad (\text{II-52})$$

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-10-Conclusion

Dans ce chapitre, on a mis en évidence l'efficacité d'un système photocatalytique. Nous nous sommes intéressés à la méthode de la photocatalyse hétérogène l'axe de notre étude de manière détaillée (application, principe, mécanisme, paramètres influençant

l'activité photocatalytique,.....ect.). Nous avons discuté de la modélisation de la cinétique d'une réaction photocatalytique dans un photoréacteur et on a présenté le couplage de la photocatalyse avec d'autres procédés ; applications à la dépollution des eaux. Enfin on a parlé de la méthode fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) et l'adsorption sur charbon actif.

D'après cette étude, on peut conclure que les POA plus économique par rapport à d'autres systèmes qui requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. Les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post-traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement des polluants ou encore pour éliminer les boues formées. C'est pour l'ensemble de ces critères que nous avons choisi le procédé photocatalyse hétérogène pour le traitement des eaux usées industrielles huileuses.

Partie II

Etude expérimentale

Chapitre III

***Protocoles expérimentaux et
méthodes analytiques***

III-1-Introduction

Le traitement des eaux résiduaires huileuses est l'un des sujets de recherche majeurs dans les laboratoires. L'hydrocarbure ou l'huile est l'un des polluants de l'eau les plus importants. Une petite quantité de l'huile peut produire le film vastement couvrant la surface de l'eau, lequel affecte le transfert de l'oxygène et par conséquent ruine l'écosystème. Le choix des procédés de traitement dépend principalement des volumes d'eau usée à traiter, des types de contaminants présents et de leurs concentrations. La qualité des eaux traitées qui doit être obtenue en fonction du mode de gestion ou d'élimination de ces eaux oriente également le choix des technologies de traitement.

D'après notre étude bibliographique sur l'intérêt de la photocatalyse dans la dégradation des composés organiques nous constatons que jusqu'à ce jour les travaux sur ce domaine restent insuffisants, et donc d'après son efficacité, nous choisissons d'effectuer nos expériences environnementales autour de ce sujet si intéressant.

L'objectif de ce travail est, en premier lieu, d'évaluer l'efficacité de la méthode à savoir la photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV), et d'examiner la faisabilité du couplage de la photocatalyse et d'un autre procédé de traitement ou d'une utilisation successive de ces deux procédés, dans le traitement des eaux usées industrielles huileuses.

Ce chapitre présente les caractéristiques de l'échantillon étudié et les modes de fonctionnement. Dans la première partie, nous décrivons la mise au point d'un réacteur permettant d'évaluer :

- Traitement par l'utilisation photocatalyse (TiO_2/UV),
- Traitement par l'utilisation de la méthode Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$),
- Traitement par l'utilisation de charbon actif (CA).

La cinétique de dégradation du polluant (l'hydrocarbure ou l'huile) est suivie par spectrophotométrie turbidimètre et spectrophotomètre DCO. Nous parlons des modes opératoires utilisés dans cette cinétique de dégradation afin de définir les conditions optimales du traitement pour chaque procédé. Dans la deuxième partie de notre étude nous avons combinée les deux procédés ;

- ✓ Photocatalyse et Réactif de Fenton.
- ✓ Photocatalyse et adsorption sur charbon actif.

Puis une étude comparative entre les deux cas (la cinétique de dégradation). Sur le schéma (voir la figure (III-1)), on présente l'organisation des essais.

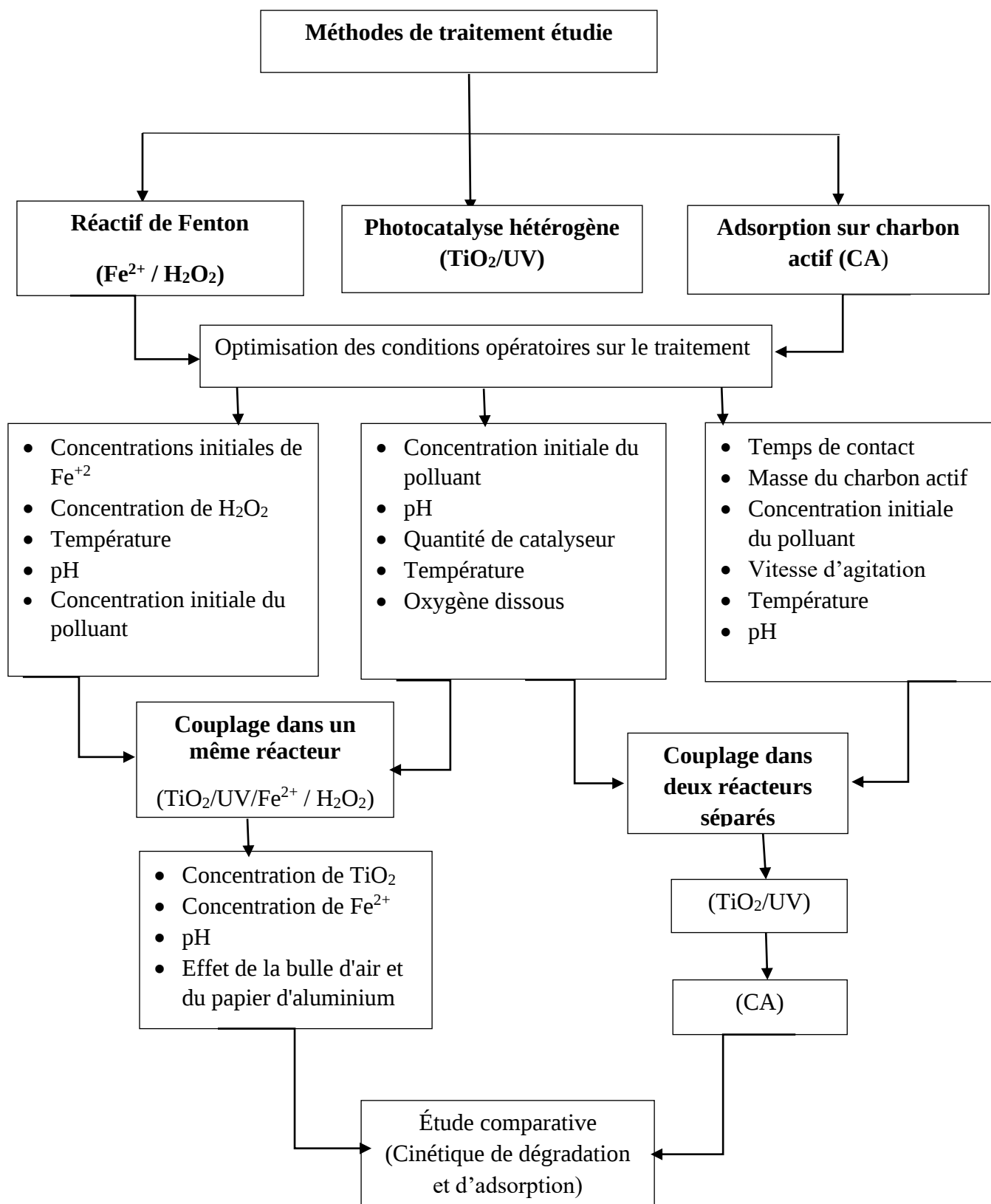


Figure (III-1) : Schéma descriptif du prototype des essais

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée dans les laboratoires : l'Université Kasdi Merbah Ouargla, l'Algérienne des eaux (Ouargla), et laboratoire de contrôle de la qualité de Haoud Berkaoui ainsi que de laboratoire du Service de Traitement de la Corrosion (HBK).

III-2-Produits chimiques utilisées

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	Peroxyde d'hydrogène	Chlorure de fer	Acide chlorhydrique	n – Hexane	Acétone	Dioxyde de titane	nitrate d'argent
Formule brute	H ₂ O ₂	FeCl ₂ .4H ₂ O	HCl	C ₆ H ₁₄	C ₃ H ₆ O	TiO ₂	AgNO ₃
La masse moléculaire (g.mol⁻¹)	34,0147	126,751	36,46	86,18	58,08	79,866	169,87
Point d'ébullition (°C)	150,2 °C	1 023	-85,05 °C	68.73	56,05 °C	1 843 °C	444
Point de fusion (°C)	-0,43	677	-114,2	-95,3	-94,6	2 972	212
Solubilité dans l'eau	Soluble	Peu soluble	Soluble	Non soluble	Soluble	Non soluble	Soluble
Densité g/cm³	1.45	3,16	1.19	0.66	0.783	4.23	4.35

III-3-Charbon actif

Le charbon actif utilisé comme support d'adsorption au cours de ce travail est un charbon actif en poudre provenant du commerce. 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-4-Quelle que caractéristiques de l'échantillon étudiée

Pour réaliser ce travail, nous avons pris des échantillons d'eau huileuse (figure III-2) fraiche a l'entrée de la station de déshuilage Haoud Berkaoui. Elle est située à 770 Km au sud de la capitale Alger.



Figure (III-2) : L'eau huileuse (Echantillon réel).

Cette eau huileuse sera ensuite testée par les méthodes d'oxydations avancées proposées pour la dégradation des matières grasses (hydrocarbure, huile) dans l'eau, puis analysée par méthode spectroscopique afin de déterminer la DCO dans l'eau ainsi que la turbidité de l'eau.

Afin de caractériser les échantillons d'eaux huileuses, plusieurs techniques analytiques ont été utilisées. Les propriétés physico-chimiques, le pH, la concentration en oxygène dissous (O_2), la conductivité, la turbidité et les MSE enfin les compositions inorganiques (sels dissous) ont ainsi été déterminés.

III-4-1-Détermination du pH

La mesure de pH est faite de l'eau huileuse non diluée. Après l'étalonnage du pH – mètre (HANNA, HI 8521), on plonge l'électrode de mesure dans un bêcher contenant un volume de 20 à 30 ml de l'échantillon et on not le pH.

III-4-2-Détermination de la conductivité

La conductivité électrique est mesurée de l'échantillon sans faire une dilution. Après le rinçage de sonde du conductimètre, on plonge dans un bêcher contenant 20 à 30 ml d'eau huileuse à analyser, en prenant soin à ce que les électrodes soient complètement immergées. On agite l'eau huileuse afin que la concentration ionique entre les électrodes soit identique à celle du liquide ambiant, et aussi pour éliminer les bulles d'air des électrodes. On lit la valeur de la conductivité en prenant compte de la température de mesure. La valeur de la conductivité en $\mu S.cm^{-1}$

III-4-3-Détermination de la concentration des matières grasses [MG]

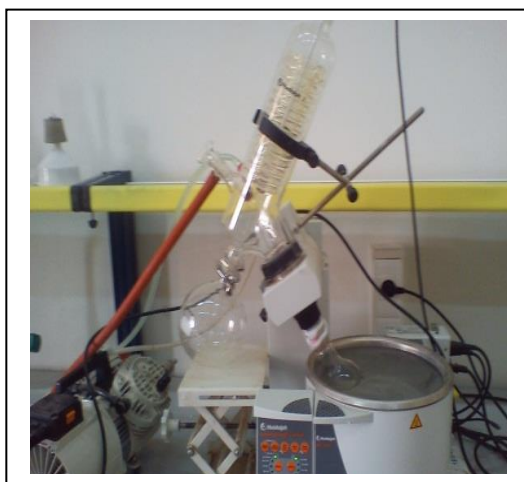
On met dans une ampoule à décanter 25ml d'eau usée huileuse (V), On ajoute 10 ml de n-hexane. On laisse les phases se séparer par décantation dans une ampoule. On récupère la phase aqueuse dans un bêcher et on fait couler la phase du solvant organique dans un ballon préalablement lavé, séché et pesé (P1). En répète l'extraction trois fois. On procède à l'évaporation du solvant par distillation par un évaporateur rotatif à une température de 60°C. On arrête l'évaporation une fois l'hexane est éliminé. Ensuite, on met le ballon dans l'étuve. Après refroidissement, on pèse (P2). Les étapes d'extraction sont présentes sur la figure (III-3).



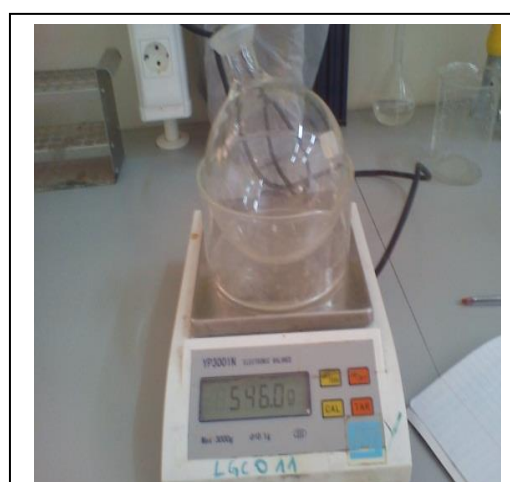
Etape I



Etape II



Etape III



Etape IV

Figure (III-3): Les étapes d'extraction de la matière grasse.

La teneur en matières grasses est exprimée par la formule suivante:

$$[MG] \text{ (mg/l)} = (P_2 - P_1) \times 1000 / V. \quad [1]$$

III-4-4-Mesure de la turbidité

La turbidité est une des paramètres les plus importants du point de vue de la caractérisation des eaux polluées (eaux huileuses). La mesure de la turbidité est réalisée par un turbidimètre, modèle (HACH 21000 AN IS TURBIDIMETER). On rince la cuve de mesure avec de l'échantillon à analyser, avant de la remplir. Avant la mesure, on étalonne l'appareil avec de l'eau distillée.

III-4-5-Détermination matières en suspension (MES)

On filtre généralement 250 mL d'échantillon (100 mL lorsque la charge en MES est importante) avec un système de filtration sous vide muni d'un filtre WHATMAN GF/C (47 mm de diamètre) préalablement mis à l'étuve à $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ une heure avant la filtration.

La masse du filtre est déterminée avant la filtration. Après filtration, il est de nouveau séché à l'étuve à la même température que précédemment jusqu'à ce que la masse devienne invariable. L'expression du calcul des matières en suspension et la suivante :

$$\text{MES} = [(m_2 - m_1)/v] \times 1000$$

III-4-6-Mesure de l'oxygène dissous

Cette mesure consiste en l'introduction de l'électrode de mesure dans l'eau à analyser et la lecture de la concentration de l'oxygène dissous qui s'affiche sur l'oxymètre. Cet appareillage permet de déterminer $[\text{O}_2]$ en fonction de la température, elle-même mesurée en parallèle et de laquelle la concentration en oxygène dissous est fortement dépendante. Les résultats sont exprimés en mg.L^{-1} , ou %.

IV-4-7- Mesure de la concentration des chlorures

Le dosage des chlorures est effectué par la méthode volumétrique (argentimétrie). L'échantillon d'eau huileuse est dilué 400 fois. On introduit 100 ml (E) d'eau diluée dans une fiole conique. On ajoute 1 ml de chromate de potassium à 10%.

Après on titre par une solution de nitrate d'argent à 0,1 N (V_e). De la même manière, on effectue une mesure pour un essai à blanc (V_b). Pour la prise d'essai de 100 ml, la teneur en chlorures est donnée par la formule suivante :

$$[\text{Cl}^-](\text{mg/l}) = \frac{C_{\text{Ag}}(V_b + V_e)}{E} \times 35,5$$

C_{Ag} : concentration réel de $\text{AgNO}_3 = 0.0282 \text{ mg/l}$.

IV-4-8-Détermination la concentration de sulfate

On Prépare la solution d'étalonnage (blanc), par 100ml l'eau distillée, 1ml de BaCL₂ et 5ml de réactif de sulfate.

- ✓ On prépare 4ml d'eau huileuses dilué (échantillon synthétisée 40%).
- ✓ On pose le blanc dans la cellule et on la pose dans l'appareil spectrophotomètre,
- ✓ Après on pose l'échantillon dans l'appareil spectrophotomètre,

La concentration de sulfate SO₄⁻² est donnée par l'expression suivante:

$$[SO_4^{2-}] = C \times D$$

Où

- C: la valeur donnée par le spectrophotomètre.
- D: facteur de dilution (D= 100/4=25)

III-4-9-Détermination de la concentration d'ammonium

L'évaluation de la quantité d'ammonium (NH₄⁺) consiste à :

- ✓ Ajouter le réactif NH₄⁺ à 0.2 ml de l'échantillon disposé dans un tube,
- ✓ Agiter et refroidir l'échantillon à l'air libre pendant 15 minutes,
- ✓ Placer le tube dans le spectrophotomètre DR 2800 et lire la teneur de l'NH₄⁺ en mg/l.

III-4-10-Détermination de nitrates (NO₃⁻)

La méthode de la réduction au cadmium (méthode colorimétrique n° 355 HACH) a été appliqué pour la gamme 0 à 30.0 mg/l NO₃⁻-N à l'aide d'un spectrophotomètre de type DR2000. Le cadmium réduit les nitrates en nitrites. L'ion nitrite réagit en milieu acide avec de l'acide sulfanilique pour former un sel intermédiaire de diazonium. Le sel réagit avec l'acide gentisique pour former une solution colorée ambre. L'absorbance est mesurée à 500nm.

III-4-11-Détermination de nitrites (NO_2^-)

Ils sont mesurés par la méthode colorimétrique n°371 HACH pour la gamme 0 à 0.3 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ à l'aide d'un spectrophotomètre de type DR2000. Le principe consiste en la réaction des nitrites présents dans l'échantillon avec l'acide sulfanilique pour former un sel de diazonium qui réagit avec l'acide chromotrope. Ainsi il se forme un complexe coloré rose dont la coloration est proportionnelle à la quantité des nitrites présents. L'absorbance est mesurée à 507nm.

III-4-12-Détermination de phosphore (PO_4^{3-})

Pour la détermination du phosphore réactif, le dosage a été réalisé selon la méthode colorimétrique n°490 HACH pour des teneurs comprises entre 0 et 2,5 mg /l, à l'aide d'un spectrophotomètre de type DR2000. Les phosphores dans les usées se trouvent uniquement sous forme de phosphate. La seule forme de phosphate susceptible d'être déterminée directement est l'orthophosphate. L'orthophosphate réagit avec le molybdate en milieu acide pour produire un complexe phosphomolybdate. L'acide ascorbique réduit le complexe, donnant une coloration intense de bleu de molybdène. L'absorbance est mesurée à 890nm.

III-4-13-Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO est utilisée comme mesure de polluants. Elle est normalement mesurée aussi bien dans les installations de traitement d'eaux usées municipales qu'industrielles et donne une indication de l'efficacité du processus de traitement. L'efficacité du processus de traitement est généralement exprimée en termes d'élimination de DCO, mesurée en pourcentage de la matière organique purifiée pendant le traitement.

La DCO peut être considérée comme une mesure de la totalité des matières organiques contenues dans une eau. La consommation d'oxygène par l'échantillon à analyser provoque un changement de la couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de dichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

Les analyses de DCO ont été effectuées par une méthode colorimétrique à reflux fermé à base de dichromate à l'aide d'un spectrophotomètre DR 2800. La gamme de DCO varie de 0 à 1500 mg / L.

La détermination de la DCO est effectuée par la méthode de dichromate de potassium décrite dans l'annexe.

III-4-14-Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO₅)

❖ Mode opératoire

Prendre 250 ml d'échantillon avec la fiole de mesure, la verser dans le flacon, ajouter 03 gouttes de la solution de nitrification et le barreau aimanté, mettre la capsule sur le flacon contenant 02 pastilles de soude et fermer le flacon avec le bouchon OXITOP, presser sur S et M pendant 02 secondes pour avoir le zéro ;

En parallèle, faire un blanc avec 432 ml d'eau distillée, mettre les échantillons dans l'incubateur avec agitation pendant 05 jours.

❖ Lecture

Retirer les flacons de l'incubateur et presser sur M et lire la mesure et la multiplier par le facteur suivant le tableau (III-3) :

Tableau (III-3):Les mesures de la DBO₅.

Volume échantillon (ml)	Mesure (mg/l)	Facteur
432	0-40	1
365	40-80	2
250	80-200	5
164	200-400	10
97	400-800	20
43,5	800-2000	50
22.5	2000-4000	100

III-5-Appareillage et protocole expérimental de l'étude de l'oxydation photocatalytique des eaux huileuses

III-5-1-Photoréacteur (à irradiation externe, catalyseur poudre)

Nous avons utilisé le montage expérimental schématisé sur la figure (III-4). Ce réacteur est constitué d'une cuve agitatrice dans laquelle la solution initiale est inchangée. La source UV dans ce cas est externe au réacteur et permet une activation optimale du TiO₂. Un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la

désorption des molécules sur la surface du catalyseur. L'ensemble de la mise en place (réacteur / agitateur / lampe) a été contenu dans une boîte en carton pour éviter la pénétration du rayonnement ambiant dans le réacteur ;(pour que TiO_2 n'ait pas d'activité photocatalytique parasite).

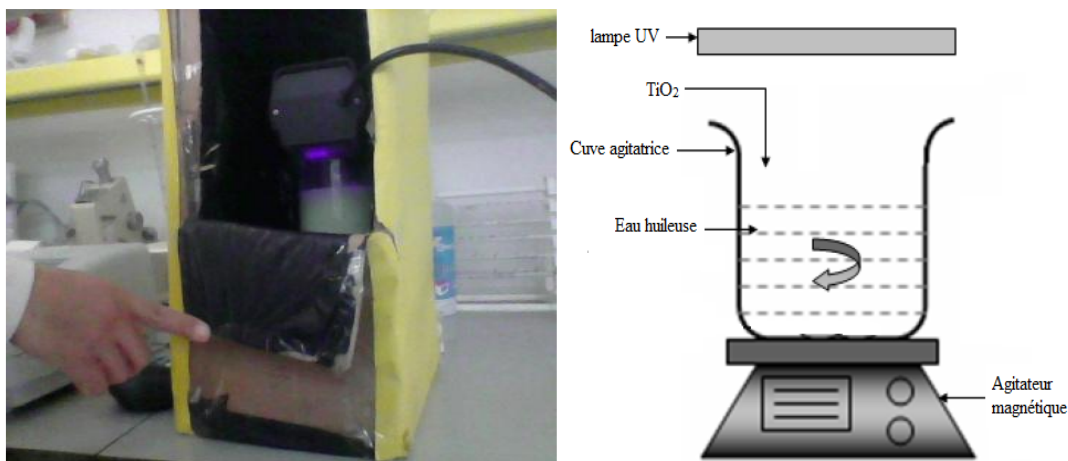


Figure (III-4) : Montage expérimental utilisé (a). (Schéma d'un test de photocatalyse hétérogène (b))

Le test de dégradation photocatalytique est réalisé à température ambiante $22 \pm 5^\circ\text{C}$. Des échantillons prélevés de 15 ml sont filtrés sur filtres millipore Wattman $0,45\mu\text{m}$ puis analysés par turbidimètre et spectrophotomètre DR 2800 pour déterminer la turbidité et la DCO. A l'instant $t = 0$, nous faisons le premier prélèvement, pour commencer notre cinétique d'adsorption. Cet échantillon est utilisé pour déterminer la quantité du polluant restant à l'équilibre en solution après son adsorption sur dioxyde de titane. La lampe est ensuite allumée et préchauffée pendant 10 minutes [Huchon., 2006]. Ensuite, des échantillons sont prélevés à 1, 2, 3, 4, 5, et à 6 heures pour les analyser par turbidimètre et spectrophotomètre DR 2800 après dilution si nécessaire. Le pH de la solution ne subit aucune modification au cours des différentes expériences, sauf lors de l'étude de son effet où il a été ajusté à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ou de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ suivant le pH désiré.

III-5-2-Système d'irradiation

Pour simuler la lumière du soleil nous avons choisi le système d'irradiation où est utilisée une lampe UV. Sa radiation principale dans le domaine ultra-violet est à 365 nm, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3,4 eV. Cette énergie est supérieure à la

largeur de la bande interdite de TiO_2 (3,2 eV). Elle permettra donc d'activer le matériau par génération de paires électron – trou. Son intensité peut être ajustée en jouant sur la distance. L'éclairement (intensité lumineuse) a été fixé à 7 mW.cm^{-2} afin de simuler l'intensité des UVA du spectre solaire sur terre [Harir., 2008]. Il correspond à un nombre de photons efficaces, absorbables par TiO_2 égal à de $1,7 \times 10^{17}$ photons / s. Le spectre UV correspondant cette lampe (VL-4.L) donnée par le fournisseur est représenté sur la figure (III-5)

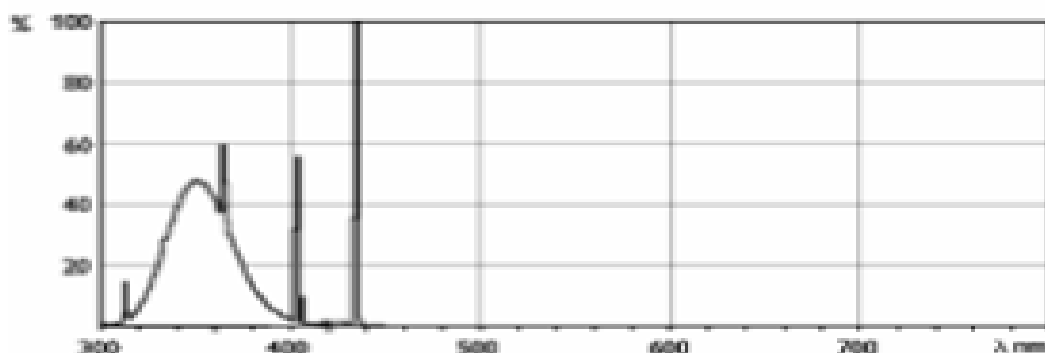


Figure (III-5) : Spectre d'émission de la lampe utilisée.

III-5-3- Photocatalyseur (TiO_2)

Le catalyseur de base que nous avons utilisé au cours des manipulations est le dioxyde de titane commercial. Il se présente sous forme de poudre blanche. La poudre de (TiO_2), de structure cristalline anatase (70%) et le rutile (30%), dont la taille moyenne des particules est de l'ordre de 30 nm, avec une surface spécifique S_{BET} est de $55 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, (données du fabricant).

- **Lavage du catalyseur TiO_2**

Avant son utilisation, l'oxyde de titane est lavé pour faciliter sa filtration selon le protocole suivant :

- Mélange de 10 g de TiO_2 avec 100 ml d'eau ultra pure ;
- Séchage à l'étuve à 100°C jusqu'à ce qu'il retrouve l'aspect d'un solide ;
- Broyage et remise à l'étuve durant 2 heures à 110°C . Cette dernière opération permet de s'assurer qu'il ne reste plus d'eau ;
- Tamisage et broyage des agrégats.

III-5-4- Système d'agitation

L'homogénéité du milieu est assurée par un agitateur magnétique chauffant à 370 °C, leurs caractéristiques sont données dans le tableau (III-4) :

Tableau (III-4) : Les caractéristiques d'un agitateur utilisé.

Capacité	15 L
Vitesse	10 à 1200 t / min
Température	(ambiante +10 °C) à 370 °C.
Ø plaque	155mm
L×P×H /poids	165×280 ×115mm/2,9Kg
Alimentation	230 V -50 Hz / 600 W

III-5-5-Equipement de filtration sous vide

La séparation solide/ liquide de l'échantillon prélevé est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane de 0,45 µm de porosité.



Figure (III-6) : Equipement de filtration sous vide

III-5-6-Préparation des solutions

Les solutions à irradier ont été préparées par dissolution de quantités déterminées du l'eau huileuse dans l'eau distillée a pH libre ($\text{pH} \approx 6,1 \pm 0,3$) sous agitation magnétique. Dans les essais de photocatalyse hétérogène, préalablement à toute irradiation, la poudre fine de TiO_2 est agitée pendant 90 minutes à l'obscurité afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption d'huile sur le semi-conducteur. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtre Millipore (0,45 mm de diamètre) pour éliminer les particules du photocatalyseur.

III-6-Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par la photocatalyse hétérogène dans un réacteur agité

Avant toute étude de dégradation photocatalytique des polluants, il nous paraît important d'estimer leur adsorption par le photocatalyseur TiO_2 et leur photolyse directe où en étudiant les processus suivants :

III-6-1-Etude du phénomène d'adsorption

Dans la littérature, les procédés photocatalytiques intègrent une étape d'adsorption, dans l'obscurité, durant laquelle le composé cible est transféré au photocatalyseur pour s'y adsorber. Après un certain temps, l'équilibre d'adsorption est atteint et la concentration en composé à dégrader n'évolue plus tant que la réaction photocatalytique ne démarre pas (mise en route du rayonnement UV). Le principe est légèrement différent dans le cas des eaux huileuses et en particulier ici, dans le cas des échantillons type synthétique.

On met dans un bécher 1000 ml d'une solution d'eau huileuse (échantillon réel). La quantité de dioxyde de titane utilisé comme catalyseur de la réaction d'oxydation est de 0.8g. Un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur. Chaque 30 minutes, on prélève une certaine quantité de la solution et on détermine la turbidité et la DCO.

III-6-2- Etude de la photolyse (UV)

On met dans un bécher 1000 ml d'une solution d'eau huileuse (échantillon réel) sous agitation par agitateur magnétique et on utilise la lampe UV. Le test de dégradation photolyse est réalisé à température ambiante $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Les échantillons prélevés sont

analysés par le turbidimètre et spectrophotomètre. A l'instant $t = 0$, on fait le premier prélèvement. Ensuite, des échantillons sont prélevés à 1, 2, 3, 4, 5 et à 6 heures.

III-6-3- Évolution de dégradation par la photocatalyse (TiO_2 / UV)

On met dans un bécher 1000 ml d'une solution d'eau huileuse. La quantité de dioxyde de titane utilisé comme catalyseur de la réaction d'oxydation est de 0.8g. Après l'étape de diffusion matérielle primaire (1h :30 d'adsorption), l'irradiation UV est mise en route et la réaction est suivie pendant 5 à 6h.

III-7-Optimisation des conditions opératoires sur la transformation photocatalytique du polluant en présence de TiO_2

III-7-1-Effet de la concentration initiale du polluant

Les échantillons d'eaux huileuses ont la particularité de présenter théoriquement trois phases après décantation : une phase surnageante purement organique, une phase aqueuse intermédiaire et enfin un dépôt de particules noires (figure III-7).

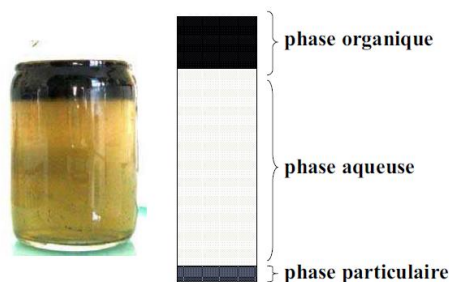


Figure (III-7) : Répartition des différentes phases obtenues après décantation d'un échantillon réel d'eaux huileuses.

A partir d'un échantillon réel d'eaux huileuses on a préparé des échantillons synthétiques afin de faire varier la concentration initiale, mélange d'échantillon réel (phases organique et phase aqueuse) diluée par l'eau distillée (eau huileuse décantée/diluée).

Nous avons réalisé l'essai avec TiO_2 (0.8g/L) à différentes concentration des échantillons (30%, 50%, 70%, 100%), dans les conditions suivantes : pH (libre), sous agitation et l'UV artificiel.

Dans tous les cas, la composition organique de l'échantillon d'eaux huileuses ne sera pas affectée qualitativement mais seulement quantitativement. Cependant, ces types d'effluents ne représentent pas réellement ceux qu'il conviendra de dégrader par la suite et posent un problème quant à la reproductibilité des échantillons à traiter au laboratoire. La quantité de composés organiques de l'huile alors dissous dans l'eau sont ainsi fonction du rapport volumique initial et du temps de contact entre les deux phases (temps d'agitation et de décantation).

III-7-2-Effet du pH de la solution

Pour connaître l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique, nous avons étudié la dégradation dans le pH : 3, 6.3, 8 et 11, par ajout de HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M), dans les conditions suivantes : (0.8g/L) TiO₂, température ambiante, sous agitation, et on a appliqué deux concentrations 50% et 100%.

III-7-3-Effet de quantité de catalyseur

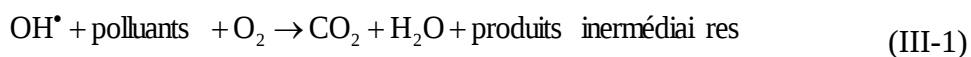
Dans ce cas nous avons utilisé le catalyseur TiO₂ avec des quantités variables (0.2g-0.4g, 0.6g 0.8g, 1.0g et 1.2g) et ceci pour augmenter la surface d'adsorption et donc la concentration en catalyseur. On a appliqué ces six essais à une concentration 100% et l'UV artificiel.

III-7-4-Effet de température

On a préparé trois réacteurs et on met dans chacun d'eux : 1000 ml d'une solution d'eau huileuse 100%, ajoute 0.8g de TiO₂. Le pH de solution est (libre). Et on utilise la lampe UV. L'homogénéité des milieux est assurée par des agitateurs magnétiques chauffants. On prend les températures suivantes (T₁= 25° C, T₂= 35° C, T₃= 45° C) pour chaque réacteur.

III-7-5-Effet d'oxygène dissous

Les échantillons d'eaux huileuses étant pauvres en oxygène dissous, l'oxygène est essentiel pour la dégradation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur.



Pour cela des expérimentations ont été réalisées sur l'eau huileuse en chassant l'oxygène naturellement présent par bullage d'azote pendant plusieurs heures. Et nous avons comparé la dégradation photocatalytique en présence et en absence de l'oxygène. La concentration en oxygène dissous, $[O_2]$ a été mesurée à l'aide d'un Oxymètre.

III-8- Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par le Réactif du Fenton dans un réacteur agité

La littérature montre que le procédé d'oxydation avancé par le peroxyde d'hydrogène/ Fe^{2+} présente une efficacité très importante dans le traitement des effluents aqueux industriels contenant les matières organiques toxiques ou non biodégradables dont l'élimination ou au moins la réduction de leur concentration.

Dans cette partie, consacrée à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux, on a effectué plusieurs essais préliminaires sur des eaux huileuses à températures ambiantes ($T=25 \pm 2^\circ C$), 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 turbidité et la DCO en fonction du temps en réacteur agité (Batch) (figure-(III-8)).



Figure (III-8) : Montage expérimental utilisé dans cas de Réactif du Fenton

Dans un premier temps, on a étudié l'effet de l'ajout du catalyseur (Fe^{2+}) au peroxyde d'hydrogène (Réactif de Fenton) sur l'oxydation de l'eau huileuse. Pour cela, nous avons réalisé deux essais dans le but d'apprécier l'efficacité de réactif de Fenton et pour s'assurer que la dégradation n'est pas trop importante en présence de peroxyde d'hydrogène uniquement. Nous avons réalisé le premier essai avec le peroxyde

d'hydrogène uniquement et le second avec peroxyde d'hydrogène et le catalyseur Fe^{2+} , ceci va donc nous permettre de bien situer l'efficacité propre du système $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$.

L'ajout de peroxyde d'hydrogène, à l'aide d'une micropipette automatique, s'effectue au temps t_0 ($t=0$), qui correspond au moment de l'introduction de l'oxydant sous des conditions d'agitation intense, à la solution d'eau huileuse contenant du Fe^{2+} .

III-8-1-Couplage Réactif de Fenton/ultraviolet ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Le procédé photo Fenton est l'un des procédés d'oxydation avancée, il consiste à coupler le procédé Fenton à des rayons UV. Dans ce cas, nous avons repris les mêmes conditions et les valeurs du procédé Fenton pour la solution d'eau huileuse mais en l'exposant à la lumière artificiel UV.

III-8-2-Optimisation des conditions opératoires de système ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Dans un deuxième temps, l'étude a porté sur les conditions expérimentales suivantes, à savoir:

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

L'effet des concentrations initiales de Fe^{+2} sur le procédé photo-Fenton a été testé en effectuant des expériences avec diverses quantités de Fe^{+2} (20, 40, 60,80 et 100) mg / L. Le peroxyde d'hydrogène a été employé à concentration fixe de 400 mg / l dans ces expériences. D'une solution d'eau huileuse 100%, et le pH initial de 6.3 ont été utilisés pour ces expériences. La température a été maintenue à 25 ° C.

2-Effet de la concentration de H_2O_2

Dans ce cas nous avons utilisé le catalyseur Fe^{+2} (40) mg / l, avec des quantités H_2O_2 variables (100 à 800 mg / l). On a appliqué ces essais à une concentration 100% et le pH initial de 6.3. Des prélèvements à chaque demi-heure, ont été effectués pour le suivi de l'opération de l'oxydation des composés organiques pendant 5 heures.

3-Effet de la température

On a préparé trois réacteurs et on met dans chacun d'eux :1000 ml d'une solution d'eau huileuse 100%, ajoute H_2O_2 (400 mg/l) et 40 mg/l de ($\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$). Le pH de

solution (pH libre). L'homogénéité des milieux est assurée par des agitateurs magnétiques chauffants. On prend les températures suivantes ($T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 35^\circ\text{C}$, $T_3 = 45^\circ\text{C}$) pour chaque réacteur. Au cours de la réaction et pendant les 5 heures de traitement, des prélèvements à chaque demi-heure, ont été effectués avec une micropipette automatique pour le suivi de l'opération de l'oxydation des composés organiques.

4-Effet de pH

Pour connaître l'effet du pH sur d'oxydation par le réactif Fenton, nous avons étudié l'oxydation dans le pH 3, 6.3, et 9 par l'ajout de l'acide sulfurique à 98% et de soude à 0,1M, et on a fixé les conditions suivantes : La quantité de FeCl_2 utilisé comme catalyseur de la réaction d'oxydation est de 40 mg/l. après avoir atteint la température opératoire (30°C) ; l'injection de peroxyde d'hydrogène (400 mg/l) se fait en continu sous agitation. Des prélèvements à chaque demi-heure, ont été effectués pour le suivi de l'opération de l'oxydation des composés organiques.

5-Effet de la concentration initiale du polluant

Nous avons réalisé l'essai avec l'ajoute de (400 mg/l) H_2O_2 et 40 mg/l de FeCl_2 à différentes concentration des échantillons (30%, 60%, et 100%), dans les conditions suivantes : pH (libre), sous agitation et on prend la température ($T = 30^\circ\text{C}$) pour chaque réacteur. Des échantillons sont prélevés au cours de l'expérience, filtrés et analysés par spectrophotomètre.

III-9-Mise en œuvre traitement par l'adsorption sur charbon actif dans un réacteur agité en batch

L'application du charbon actif en poudre dans le domaine de traitement des eaux a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Le charbon actif a ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les substances organiques dissoutes.

Le charbon actif utilisé dans cette étude est du charbon actif en poudre, il a été bouilli et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séché à 105°C et conservé dans un dessiccateur avant utilisation.

Dans un volume de 500 mL d'échantillon d'eau huileuse est ajoutée une masse de 0.5 g de charbon actif. Le mélange est maintenu sous agitation pendant toute la durée de l'expérience. Des échantillons sont prélevés au cours de l'expérience, filtrés et analysés par turbidimètre et spectrophotomètre.

Pour les expériences d'adsorption en batch (figure III-9), les quantités des polluants huileux adsorbés (Q_{ads}) sont calculées en utilisant l'équation III-1.

$$Q_{ads} = \frac{V(DCO_o - DCO_f)}{m} \quad (III - 1)$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité du polluant adsorbé par gramme d'adsorbant en mg/g.

DCO_o : Demande chimique en oxygène initiale d'eau huileuse en mg/L.

DCO_f : Demande chimique en oxygène finale d'eau huileuse (après adsorption) en mg/L.

V : Volume de la solution en L.

m : Masse de l'adsorbant en g.



Figure (III-9) : Montage expérimental utilisé dans cas d'adsorption sur charbon actif.

III-9-1-Optimisation des conditions opératoires d'adsorption des polluants sur charbon actif

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du charbon actif vis-à-vis des polluants huileux, nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : temps de

contact d'équilibre, masse du solide, vitesse d'agitation, température, pH et concentration initiale du polluant.

A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été filtrée ensuite dosée par spectrophotométrie turbidimètre dans le but de déterminer la concentration résiduelle (turbidité et DCO) des polluants.

Dans cette étude les incertitudes des analyses ont atteint 5% lorsque tous les essais d'adsorption et le dosage des échantillons ont été refaits au minimum trois fois.

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.

La détermination du temps d'équilibre permettra de fixer le temps minimum nécessaire au contact du charbon actif avec l'eau usée huileuse afin d'avoir l'abattement maximum par adsorption des polluants existants dans cette eau.

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur charbon actif, un volume de 500 ml d'une solution d'eau huileuse est mélangé avec une masse de 0.5g du solide (CA). L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min pendant de temps de contact (210 minutes). Nous suivons la variation de la concentration (DCO) de la phase liquide en fonction du temps.

Il est à noter que l'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante (25 ± 2 °C).

2-Masse du charbon actif

Pour l'optimisation de la masse du charbon actif utilisée, on a introduit différentes masses (0,1g - 0.3g - 0.5g- 0.7g et 1,0g) de ce charbon dans 500 mL d'une solution d'eau huileuse. L'agitation est assurée durant 90 minutes (temps d'équilibre) à une vitesse de 500 tr/min et à une température de (25 ± 2 °C). Aucun ajustement de pH n'a été fait.

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 huileuse à dégrader varie de 30% ,60 et 100%. Ces différentes

solutions sont préparées à partir d'une solution mère concentrée (échantillon réel). L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min pendant le temps de contact 90 minutes (temps d'équilibre). Il est à noter que l'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante (25 ± 2 °C).

4-Vitesse d'agitation

Etant donné que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètre en introduisant des masses de charbon actif (0.5g) dans des volumes (500mL) de solution d'eau huileuse dont la concentration initiale (100%) et en agitant à différentes vitesses (100, 300, 500, 700 et 900 tr/min) pendant 90 minutes. Aucun ajustement de pH n'a été effectué et la température a été maintenue à 25 ± 2 °C.

5-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 huileuse dont la concentration initiale (100%). 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.

6-pH

Pour l'optimisation du pH, une masse de charbon actif (0.5g) a été introduite dans un volume (500mL) de solution d'eau huileuse dont la concentration initiale (100%). L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH; 4, 6.3, 8 et 10 et sous une agitation de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre équivalant à 90 minutes. L'adsorption a été effectuée à température (25°C) ± 2 °C.

III-10-Etudes préliminaires au couplage photocatalyse/autre procédé pour le traitement des eaux huileuses.

La photocatalyse est une nouvelle méthode capable d'éliminer plusieurs composés organiques récalcitrants. Toutefois, bien que la photocatalyse se soit avérée être suffisante pour la destruction d'une grande variété de composés, dans certains cas, la dégradation complète est difficile à atteindre, elle peut être complétée par des méthodes classiques (adsorption, filtration, floculation, traitement biologique, traitement physique ou chimique), ou d'autres méthodes d'oxydation avancées (Fenton, sonolyse, peroxyde, ozone).

Dans ces combinaisons, un effet de synergie est généralement observé. La photocatalyse combinée à un autre type de traitement pourrait améliorer l'efficacité des traitements des eaux.

III-10-1-Combinaison Photocatalyse/Réactif de Fenton

Le travail présenté dans cette partie porte sur la dégradation et l'élimination des huiles. Pour ce faire nous avons copulé entre les deux méthodes photocatalyse (TiO_2 / UV) et le Réactif de Fenton (H_2O_2 / Fe^{+2}) dans les termes suivants ((solution ferreuse (40 mg / l) et de peroxyde d'hydrogène (400 mg / l)) ces doses ont été identifiées dans des travaux antérieurs. Pour l'expérience dans laquelle le poudre de TiO_2 a été utilisé (0,8g / l), ce réactif a été ajouté à l'émulsion d'huile dans l'eau huileuse avant l'addition du réactif de Fenton. Le pH de l'émulsion a été ajusté jusqu'à ce que tous les réactifs aient été ajoutés. Après l'addition des réactifs, ensuite agité la solution avec un agitateur magnétique pendant 270 minutes. Des échantillons sont prélevés au cours de l'expérience, filtrés et analysés par turbidimètre et spectrophotomètre.

Nous avons utilisé le montage expérimental schématisé sur la figure (III-10).

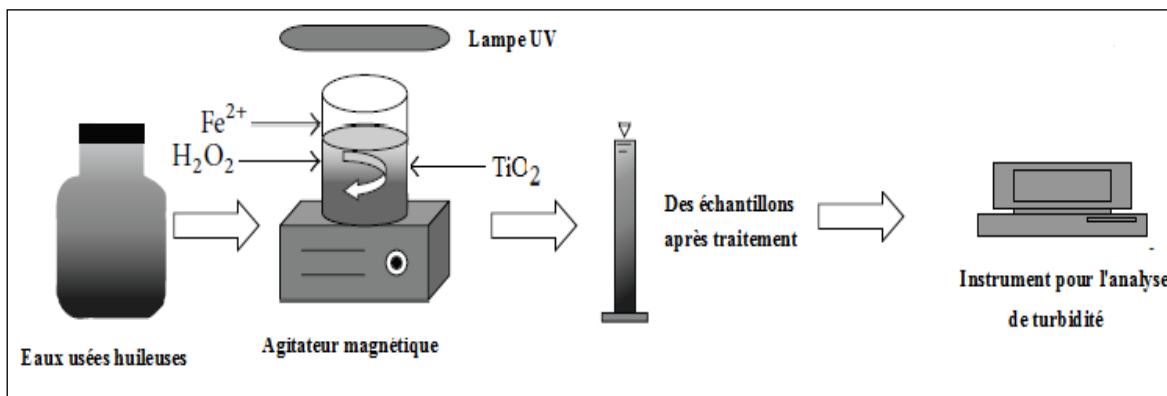


Figure (III-10):Schéma d'un test de Photocatalyse/Réactif de Fenton

L'influence de paramètres tels que la concentration initiale en réactifs, le pH et enfin l'effet de bulle d'air et de papier d'aluminium sur la dégradation sera étudiée.

1-Effet de la concentration de TiO_2

De notre précédente étude [Réactif fenton], les conditions optimales pour le processus homogène étaient ($\text{H}_2\text{O}_2 = 400 \text{ mg / L}$, $\text{Fe}^{+2} = 40 \text{ mg / L}$, température = 30°C , solution d'eau huileuse dont la concentration initiale (100%) et $\text{pH} = 6.3$) et la suppression l'efficacité du système ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}/\text{UV}$) en ce que les conditions optimales a été constaté que 62%. nous avons utilisé différentes concentrations de dioxyde de titane (0.5g, 1.0g, et 1.5g) pour montrer son effet sur le système ($\text{TiO}_2/\text{UV/}$ Réactif de Fenton) dans des conditions optimales.

2-Effet de la concentration de Fe^{+2}

L'effet des concentrations initiales de Fe^{+2} sur le procédé photocatalyse-Fenton a été testé en effectuant des expériences avec diverses quantités de Fe^{+2} (20,40, 60, 80 et 100) mg / l . Les concentrations de H_2O_2 et de TiO_2 sont 400 mg / l et 0.5g /l respectivement ont été utilisées dans ces expériences. La concentration d'eau huileuse initiale 100%, et le pH initial de 6.3 ont été utilisés pour ces expériences. La température a été maintenue à 30°C .

3-Effet de pH

Afin d'étudier l'effet du pH initial dans le processus photocatalytique (Photocatalyse/Réactif Fenton), différentes valeurs de pH (1, 3, 6.3 et 9) ont été réalisées à $\text{H}_2\text{O}_2 = 400 \text{ mg / l}$, $\text{Fe}^{+2} = 40 \text{ mg / l}$, $\text{TiO}_2 = 0.5\text{g / l}$ et de la température = 30°C .

4-Effet de la bulle d'air et de papier d'aluminium

Pour cette étude, la suite du protocole expérimental est identique à celui décrit au paragraphe (III-8-2) avec concentrations de dioxyde de titane (0.5g/l). En plus de ça on utilise une couverture de papier d'aluminium autour du réacteur et l'air bouillonnant (bullage d'azote pendant plusieurs heures).

III-10-2-Combinaison photocatalyse hétérogène /adsorption sur charbon actif

Nous avons dans la dernière partie de notre étude combinée les deux procédés (photocatalyse hétérogène et adsorption sur charbon actif) successivement. Des études préliminaires ont été effectuées.

Ces tests nous ont permis de mettre en place le protocole expérimental utilisé qu'est identique à celui décrit au paragraphe (III-7), qui consistait à faire de la photodégradation pendant 180 minutes environ et ensuite de faire passer la solution sur un autre réacteur pour traité par l'adsorption sur charbon actif environ une heure dans les conditions expérimentales définies au paragraphe (III-9). Ces expériences nous permettront d'estimer l'efficacité de traitement pour le traitement couplé photocatalyse / adsorption sur charbon actif. Le montage expérimental schématisé sur la figure (III-11).

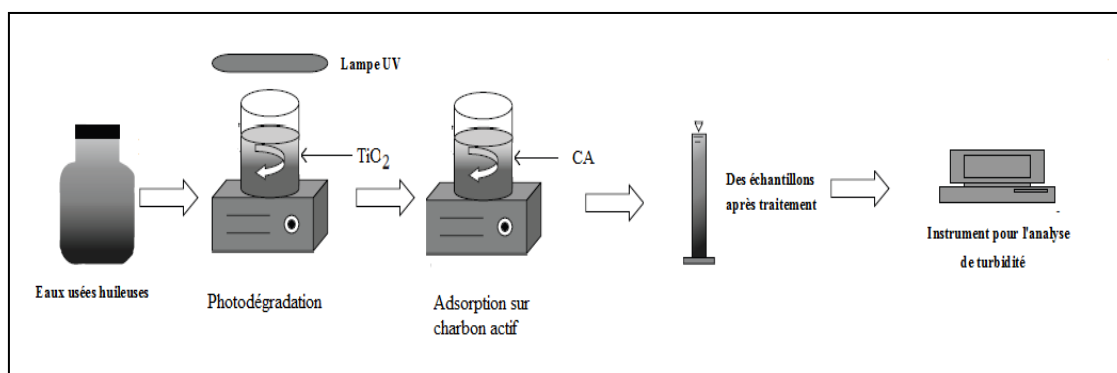


Figure (III-11):Schéma d'un test de Photocatalyse/ Adsorption sur charbon actif

Les conditions opératoires des expériences que nous effectuerons dans cette partie ont été déduites de nos précédents travaux. Ces tests ont pour objectifs d'optimiser le traitement combiné (photocatalyse hétérogène / Adsorption sur charbon actif), qui est le but de cette partie. Les expériences visent à comparer les performances des procédés séparés (photocatalyse hétérogène et adsorption sur charbon actif), avec le système combiné.

III-11-Conclusion

L'élimination des huiles pour chacun des trois procédés employés dans ce travail ; (les composés organiques (huileux)) des eaux huileuses se traduire par les taux d'abattement de la DCO, et sont calculés à partir de la relation suivante:

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

Où

Re (%):Rendement d'élimination de l'huile

DCO_{ini} (mg d'O₂/l):DCO initiale des eaux huileuses (avant traitement)

DCO_{fin} (mg d'O₂ /l):DCO des eaux huileuses après traitement.

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. Enfin, les méthodes couplées de traitement des eaux huileuses ont été détaillée. Les chapitres suivants vont s'attacher à présenter et commenter les résultats expérimentaux obtenus avec ces moyens.

Chapitre IV

***Résultats des études du traitement
des eaux huileuses et interprétations***

IV-1-Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la dégradation d'un polluant, dans un milieu aqueux huileux. Ce chapitre a pour but de présenter les résultats de dégradation obtenus avec les procédés présentés dans la partie expérimentale, et d'examiner la cinétique de dégradation des polluants huileux, en fonction du temps d'irradiation et l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la transformation photocatalytique des polluants en présence de TiO_2 .

IV-2-Qualité physico-chimique des eaux huileuses utilisées pour les essais de dépollution

Afin d'étudier l'effet de la dégradation sur l'efficacité des procédés utilisées sur les eaux huileuses, nous avons choisi l'eau huileuse a l'entrée de la station de déshuilage Haoud Berkaoui comme exemple des échantillons d'eaux huileuses. La présente partie est consacrée à récapituler tous les résultats d'analyses physico-chimiques des eaux huileuses à l'entré de station de déshuilage afin de nous permettre la visualisation de l'évolution de la qualité des eaux, de ce fait l'évaluation du traitement par la photocatalyse et les procédés combines ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CA}$).

Les analyses des échantillons pour déterminer le pH, les matières en suspension (MES) et la teneur en hydrocarbure (HC) sont journalières

Les données enregistrées sur le tableau ci-dessous (Tableau IV-1) concernent le mois de mars 2014. Les résultats obtenues (MES, HC et pH) sont variables et dépendent des conditions d'exploitations des puits et des unités de traitements des hydrocarbures à s'avoir :

- ✓ Matières en suspensions (MES) : dépendent de la quantité et de la qualité des eaux huileuses à traiter (puits, séparateurs, bac de stockage,... etc)
- ✓ Hydrocarbures (HC) : dépendent de la fiabilité du process.
- ✓ pH : selon la maitrise du procédé de traitement.

Tableau (IV-1):Résultats des analyses des eaux huileuses à l'entrée de la station de déshuilage HBK

Date	MES (mg/l)	HC (ppm)	pH
01/03/2014	157	307	6.1
02/03/2014	145	170,5	5.25
03/03/2014	196	136,5	5.85
04/03/2014	210	160,5	6.4
05/03/2014	198	126,3	6.20
06/03/2014	147	151,4	6.01
07/03/2014	174	289,1	6.11
08/03/2014	160	208,7	6.28
09/03/2014	196	218,7	6.32
10/03/2014	236	254,7	6.08
11/03/2014	316	208,9	6.2
12/03/2014	186	177,5	6.02
13/03/2014	128	234,6	6.02
14/03/2014	96	208,7	5.95
15/03/2014	98	214,7	6.05
16/03/2014	96	209,6	5.6
17/03/2014	182	107,3	6.01
18/03/2014	146	124,8	6.08
19/03/2014	208	203,5	6.11
20/03/2014	185	196,7	6.02
21/03/2014	204	186,5	6.02
22/03/2014	217	138	5.27
23/03/2014	256	109	6.08
24/03/2014	250	220	6.1
25/03/2014	121	155	6.04
26/03/2014	96	149	5.95
27/03/2014	214	201	6.14
28/03/2014	156	122	6.04
29/03/2014	209	149	6.10
30/03/2014	133	122	6.01

Les analyses des échantillons pour déterminer les paramètres de pollution (DCO, DBO₅, Turbidité, Conductivité, O₂ dissous et Matière grasse) à l'entrée de la station de déshuilage sont présentées dans le tableau (IV-2) :

Tableau IV-2 : Caractéristiques physico-chimiques d'eau huileuse testée

Paramètres	Teneur	Unité
DCO	1280	mg/l
DBO ₅	387.83	mg/l
O ₂ dissous	1.01	mg/l
Turbidité	127	NTU
Conductivité	2515	µs/Cm

Ces valeurs représentent la moyenne de trois déterminations.

D'après les résultats analytiques résumés dans les tableaux précédents, on peut remarquer que ces échantillons sont des effluents caractérisés par:

- ✓ Une turbidité élevée,
- ✓ Une conductivité élevée,
- ✓ Une faible concentration en oxygène dissous,
- ✓ Les valeurs de ces paramètres sont plus au moins proches à celles trouvées dans plusieurs travaux, ayant fait l'objet de traitement des eaux industrielles.

On peut dire qu'elles contiennent une faible concentration en matière grasse et DCO ne dépasse pas 5 g d'O₂.l⁻¹ qui va être éliminé lors de traitement de ces échantillons par les POA (photocatalyse hétérogène ou Réactif de Fenton).

L'analyse de quelques sels dissous (composition inorganique) est reportée dans le tableau (IV-3) suivant :

Tableau (IV-3) : Analyse du quelques sels dissous

Paramètres	Teneur	Unité
Ammonium (NH_4^+)	0.21	mg/l
Sulfate (SO_4^{2-})	12.5	mg/l
Chlorure (Cl^-)	38.6	mg/l
Nitrite (NO_2^-)	0.085	mg/l
Nitrate (NO_3^-)	10.71	mg/l
Phosphate (PO_4^{3-})	2.40	mg/l

On remarque que les concentrations des sels dissous (composition inorganique) sont beaucoup plus faibles. Selon les normes de rejets d'effluents liquides (Journal officiel de la république Algérienne, 23 Avril 2006), on peut conclure que : Ces eaux huileuses de la station déshuilage Haoud Berkaoui sont des effluents liquides acides extrêmement polluants à cause de leur teneur élevée en DCO, DBO₅ et MES dont les valeurs sont supérieures aux normes.

IV-3-Évaluation de l'activité photocatalytique

IV-3-1-Etude du phénomène d'adsorption

Dans le but d'étudier les phénomènes d'adsorption, la solution a subi une agitation pendant (5-6) heures dans un réacteur photocatalytique avec une lampe UV éteinte en présence TiO_2 . Nous remarquons d'après la figure (IV-1) que la variation de la DCO et la turbidité sont très faibles, ce qui signifie que le taux d'adsorption des polluants sur le TiO_2 s'est avéré très faible. Il a été estimé à environ 7 % de la DCO initiale.

Cette manipulation permet de s'assurer que la diminution de la DCO résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur le catalyseur dans le réacteur.

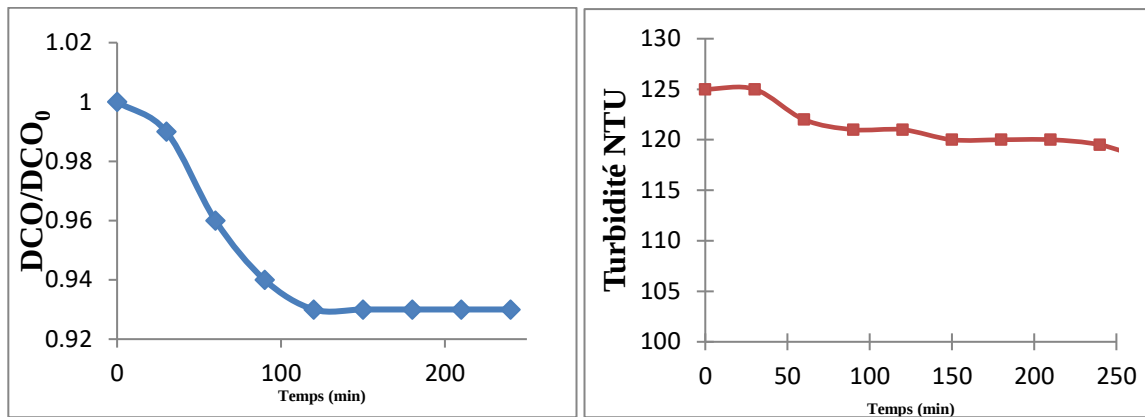


Figure (IV-1): Evolution de la DCO/DCO₀ (a) ; et de la turbidité (b) en fonction de temps, à TiO₂ = 0.8g / L, pH = 6.3, eau huileuse 100%, Temp. = 25°C et durée d'irradiation.

Donc pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique des polluants huileux et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 90 minutes d'agitation.

Donc, au cours de toutes les expériences réalisées, nous avons attendu une heure et demie. Après cette heure à l'obscurité, un échantillon est prélevé. C'est l'instant $t = 0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique. La solution est alors allumée et le chronomètre déclenché. Pendant l'irradiation, des échantillons sont prélevés à la seringue toutes les 30 minutes pendant six heures. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtres Millipore Wattman 0,45µm puis analysés par spectrophotomètre et le turbidimètre.

IV-3-2-Oxydation par la photolyse (UV)

Nous avons réalisé l'essai avec la lampe UV uniquement. Les courbes de la figure (IV-2) donne l'évolution de la DCO et de la turbidité en fonction de temps.

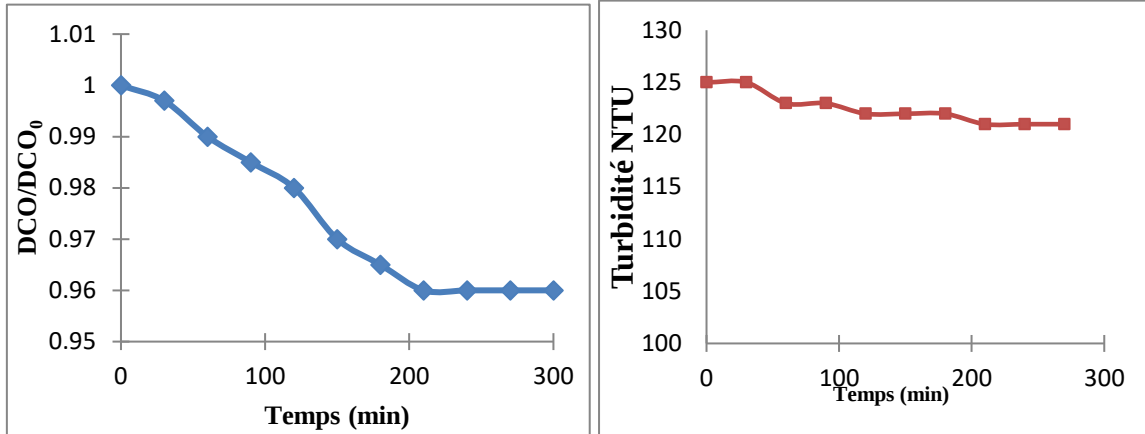


Figure (IV-2): Evolution de la DCO (a) ; et de la turbidité (b) en fonction de temps en photolyse directe

Les résultats obtenus sur la figure (IV-2) montrent que, la dégradation des polluants se produit d'une manière très lente. La photodégradation directe (photolyse) est très peu observée (environ 5% d'abattement de la DCO). Cela est dû au fait que l'absorption est très basse au rayonnement de la gamme de longueur d'onde employée. Ainsi, toute dégradation observée en présence de semi-conducteur irradié serait exclusivement due à la photoactivation du photocatalyseur.

IV-3-3- Oxydation par la photocatalyse (TiO_2 / UV)

Nous avons réalisé dans ce cas la dégradation de la matière organique en présence de catalyseur TiO_2 poudre et l'UV. Les résultats de l'évolution de la DCO et de la turbidité (environ 57 %) et (environ 63 %) d'élimination respectivement sont présentés sur la figure (IV-3) :

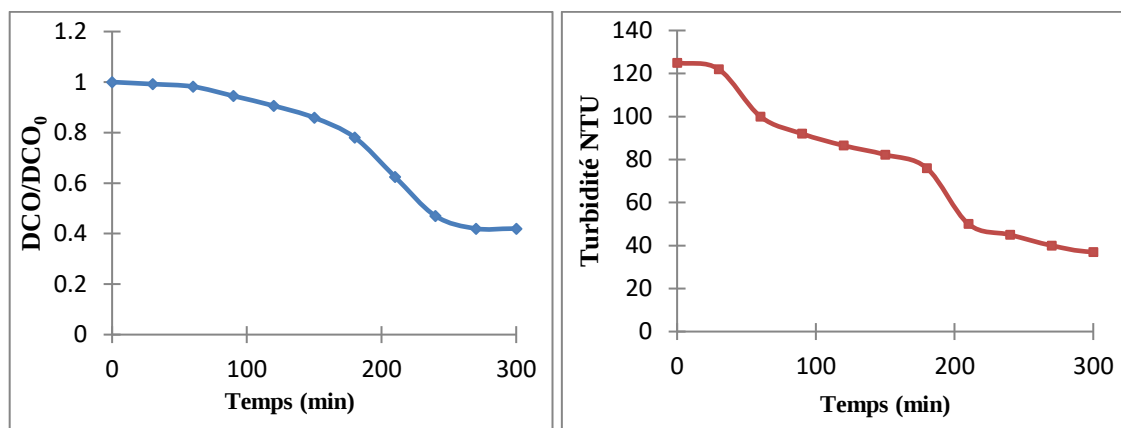


Figure (IV-3): Evolution de DCO/ DCO_0 et de la turbidité en fonction de temps en cas de la photocatalyse.

D'après les résultats présentés sur la figure (IV-3) on observe que la DCO réduire en fonction de temps, et le taux d'élimination d'huile augmente au fur.

IV-3-4-Optimisation des conditions opératoires sur la transformation photocatalytique du polluant en présence de TiO_2

1-Effet de la concentration initiale du polluant

L'étude de cet effet a montré que le pourcentage de dégradation des huiles de la solution huileuse augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue. En effet, après 300 minutes d'irradiation, nous avons obtenu des abattements de DCO de l'ordre de : 93.5%, 77.7%, 66.3% et 57.1 % pour les concentrations (30%), (50%), (70%) et (100%) respectivement pour 365 n (voir la figure (IV-4)). Ceci est dû à la diminution du nombre de molécules huileuses adsorbées par la phase catalytique.

Atheba (2009) a expliqué ce phénomène par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elle pour les espèces réactives photogénérées ($\text{HO}^\bullet$, h^+ , e^- ,....) est naturellement plus faible et la disponibilité de ces dernières devient relativement plus grande.

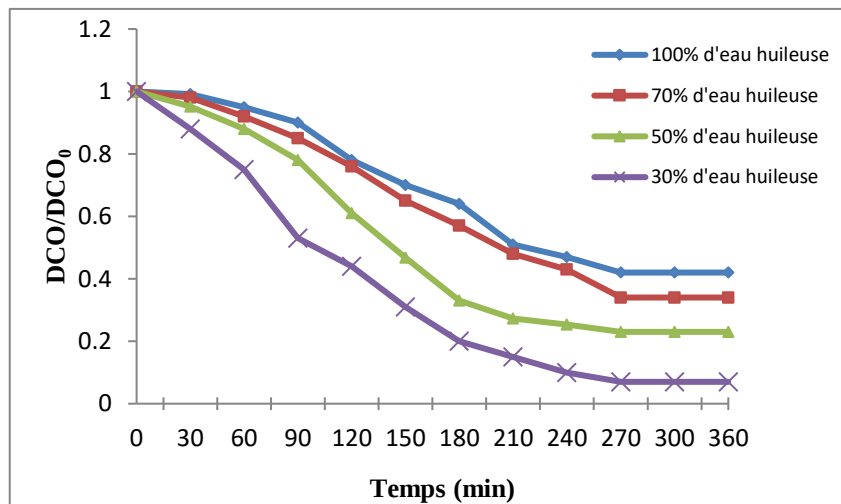


Figure (IV-4) : Effet de la concentration initiale des polluants (huiles) sur la vitesse de dégradation par système photocatalytique hétérogène à $\text{TiO}_2 = 0.8 \text{ g / L}$, $\text{pH} = 6.3$ et $\text{Temp.} = 25^\circ\text{C}$

2-Effet du pH de la solution

Dans le cas d'études où le TiO_2 est en suspension, le pH affecte à la fois la charge des particules, la taille des agrégats, leur forme et la position des bandes de conduction et de valence. Donc la valeur du pH de la solution joue un rôle très important.

D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre TiO_2 et ce composé, ou le support de TiO_2 et ce composé. Elles sont fonction du pH de la solution à traiter, du pH_{PZC} du matériau adsorbant et du ou des pKa du composé à adsorber (*Simon et al., 2008*).

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur la photodégradation d'huile, des solutions d'eaux huileuses sont préparées et le pH initial ajusté soit avec une solution de HCl soit avec une solution de NaOH selon le pH désiré, avant d'y ajouter le photocatalyseur. Ces mélanges sont irradiés dans les mêmes conditions expérimentales que sans ajustement de pH. Les résultats obtenus sont donnés par la figure (IV-5 a et b).

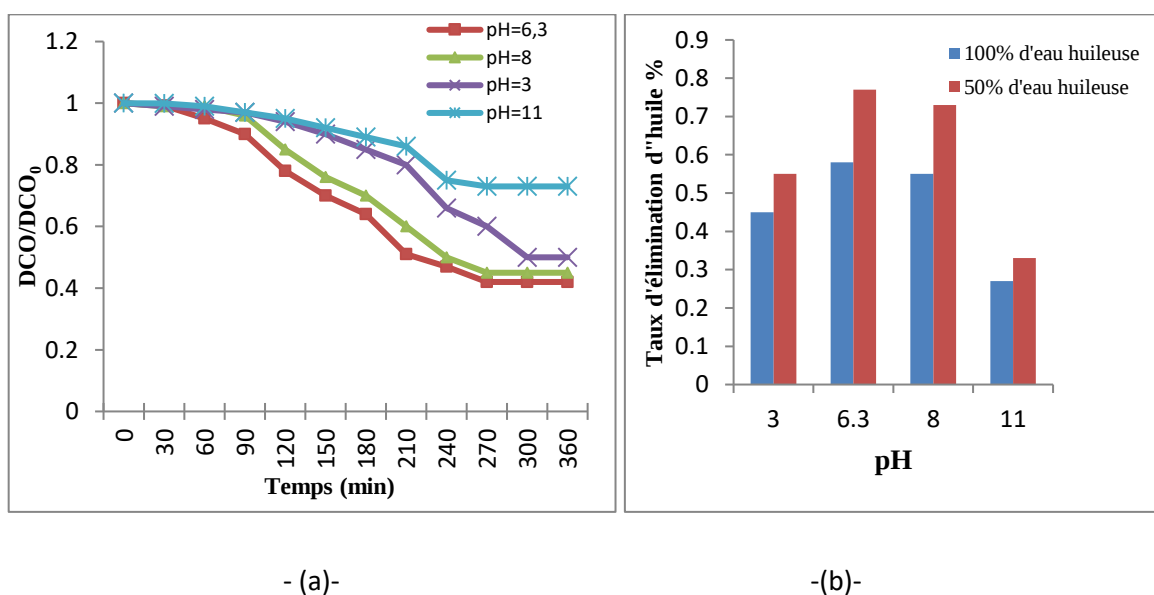


Figure (IV-5) : Effet du pH de la solution sur la photodégradation des polluants (huiles) par système photocatalytique hétérogène à $\text{TiO}_2 = 0.8 \text{ g / L}$, Temp. = 25°C et durée d'irradiation 360 min.

A partir de la figure (IV-5-a), l'allure des courbes est identique suivant le pH, on peut affirmer que l'efficacité de la dégradation photocatalytique du polluant dépend du pH

initial de la solution à irradier. Les meilleures efficacités de dégradation d'huile ont été obtenues aux valeurs de pH initiales comprises entre 6.3 et 8. En revanche, des solutions très acides ou très basiques retardent le processus photocatalytique du polluant (huile). Ceci pourrait être dû au fait que l'huile est un composé non ionique et que la meilleure efficacité serait obtenue au pH_{PZC} des catalyseurs qui, de surcroît, est assez proche du pH naturel (6.8) de la solution d'eaux huileuses irradiée.

Comme nous l'avons constaté lors de l'étude de l'effet des concentrations du polluant, les meilleurs rendements sont obtenus à concentration 50% d'eau huileuse (figure (IV-5-b)).

3-Effet de la concentration de TiO_2

La figure (IV-6) montre l'effet de la quantité de TiO_2 dans des conditions données. Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration de catalyseur 0,2 à 0,8 g/l a une influence positive sur la vitesse de dégradation. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du nombre de molécules d'huile qui ont été absorbés par le TiO_2 , comme cela a été rapporté par Lee et al. [2003]. Par ailleurs, lorsque le TiO_2 est exposé à la lumière UV, l'induction de lumière génère un trou dans la bande de valence et un électron dans la bande de conduction. L'oxydation des ions hydroxyle et de l'eau adsorbée par les trous dans la bande de valence à la surface excitée produit les radicaux hydroxyles. [Bauer et al, 1999] Les radicaux résultants dégradent les molécules d'huile qui augmente le taux de dégradation des eaux huileuses.

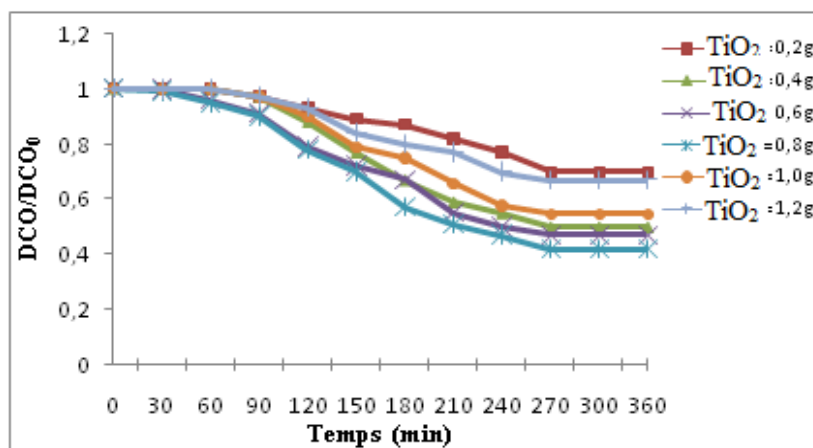


Figure (IV-6): Effet de quantité de catalyseur sur la photodégradation du polluant (huile) en présence de TiO_2 / UV à pH = 6.3, eau huileuse 100%, Temp. = 25°C et durée d'irradiation 360 min.

Cependant, l'augmentation de dosage de TiO_2 au-delà d'une valeur optimale (0,8g/l) a un effet négatif sur le processus de dégradation. Ceci est dû au fait que les particules de TiO_2 en excès augmente l'opacité de la suspension diminuant ainsi la pénétration de la lumière dans la solution, ce qui entraîne une réduction du nombre de radicaux $\text{OH}^\bullet$.

4-Effet de la température

La figure (IV-7) représente l'influence de la température sur la réaction de la photocatalyse entre 25 et 45 °C. Les courbes de la figure montrent que, la température affecte la vitesse de dégradation. Ainsi, l'augmentation de la température accélère la dégradation photocatalytique. Ce résultat est en accord avec les études bibliographiques. Bauer et Hofstadler (1994) ont observé que la dégradation du 4-chlorophénol en phase aqueuse et la décomposition du carbone organique total augmente linéairement avec la température dans la gamme 10-60 °C.

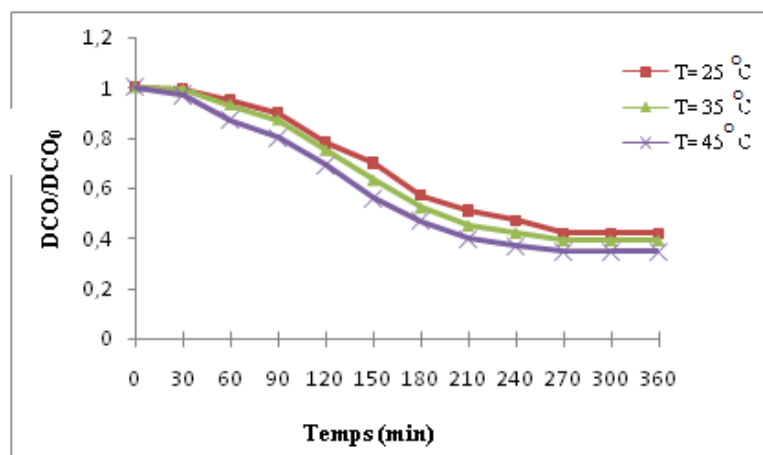


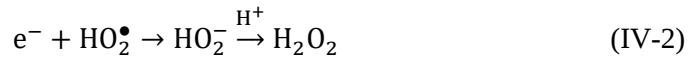
Figure (IV-7) : Effet de la température sur la cinétique de dégradation par photocatalyse hétérogène à $\text{TiO}_2 = 0.8 \text{ g / L}$, $\text{pH} = 6.3$, et eau huileuse 100%.

5-Effet d'oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous est un facteur important dans le cas de la dégradation par photocatalyse. (Gerischer et Heller, 1991) ont étudié le rôle d' O_2 lors de la photooxydation de molécules organiques en présence de particules semi-conductrices. Ils soulignent que l'oxygène peut être considéré comme la seule espèce disponible électron-

acceptrice. Ils précisent également que l'oxygène participe de façon essentielle au mécanisme photocatalytique via :

- 1- le piégeage des électrons photogénérés (Equations (1, 2 et 3) évitant ainsi leur recombinaison avec les h^+ et formant des espèces radicalaires.



- 2- ces espèces radicalaires conduisent à la formation des photoproduits (Equations 4 et 5) :



Après bullage d'un flux d'azote à travers l'échantillon (100% d'eau huileuse) type réel, une valeur supérieure à 2 mg.L^{-1} a été mesurée pour la concentration en oxygène dissous $[O_2]$.

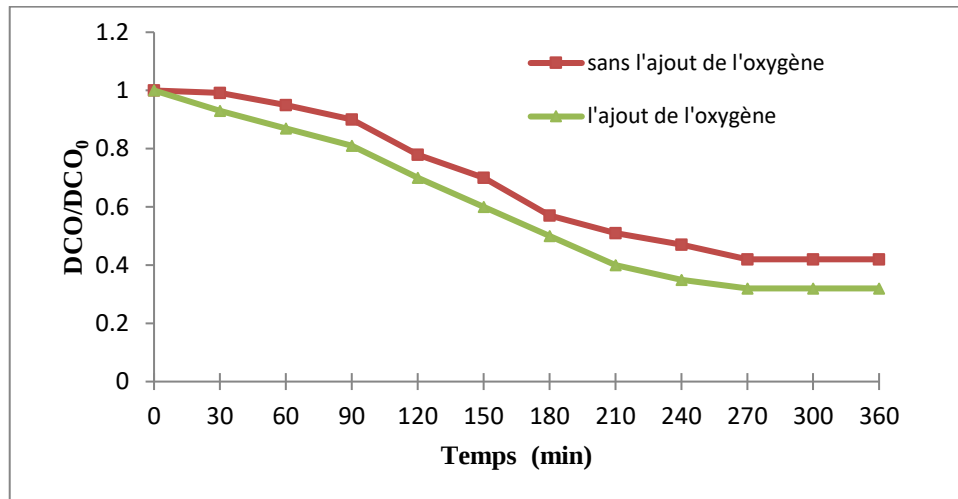


Figure (IV-8) : Effet de l'ajoute de l'oxygène sur la dégradation photocatalytique à $TiO_2 = 0.8 \text{ g / L}$, $pH = 6.3$, eau huileuse 100% et température $= 25^\circ C$.

Nous avons remarqué après la figure (IV-8) une accélération de la diminution de la DCO à mesure que la présence d' O_2 dans le milieu hétérogène (TiO_2/UV), la dégradation a diminué de près de 10%. Cette accélération pourrait être liée à l'inhibition de la recombinaison de électron-trou et également par la production de plus de radicaux $OH^{\bullet}$

dans le milieu. Donc on conclut que l'oxygène (O_2) ici joue le rôle d'un catalyseur mais puisqu'il n'est pas régénéré à la fin de la réaction, il affecte le rendement de la réaction de dégradation en l'augmentant, donc on peut conclure qu'il réagit avec le polluant.

Les résultats globaux de cette étude (traitement par la photocatalyse hétérogène) résument que l'application du procédé photocatalytique est une méthode réalisable pour traiter les eaux usées huileuses, ce qui permet d'obtenir une diminution significative de la DCO. Le pH initial optimal a été trouvé 6.3 et la température = 30 ° C pour le procédé étudié. Le dosage optimum du photocatalyseur $TiO_2=0.8$ mg / L a conduit à une réduction de la DCO de 58%.

IV-4- Résultat de traitement par le Réactif de Fenton

Pour bien cerner l'acte Fenton, plusieurs études consacrées à la dégradation de composés organiques ont insisté sur l'évaluation de l'effet de chacun des composés du système photo-Fenton, à savoir les doses des réactifs, la température et le pH dans un milieu aqueux. Pour vérifier cela, nous avons effectué une série d'expériences de dégradation des huiles en absence de catalyseur (Fe^{2+}) une fois et une autre fois par une concentration en peroxyde d'hydrogène avec le catalyseur (Fe^{2+}).

En terme d'élimination des matières huileuses, on remarque que l'utilisation d'une concentration en peroxyde d'hydrogène avec le catalyseur (Fe^{2+}) a permis de réduire plus ces composés (53 %) que une concentration en peroxyde d'hydrogène uniquement (0.03%). Voir la figure (IV-9) :

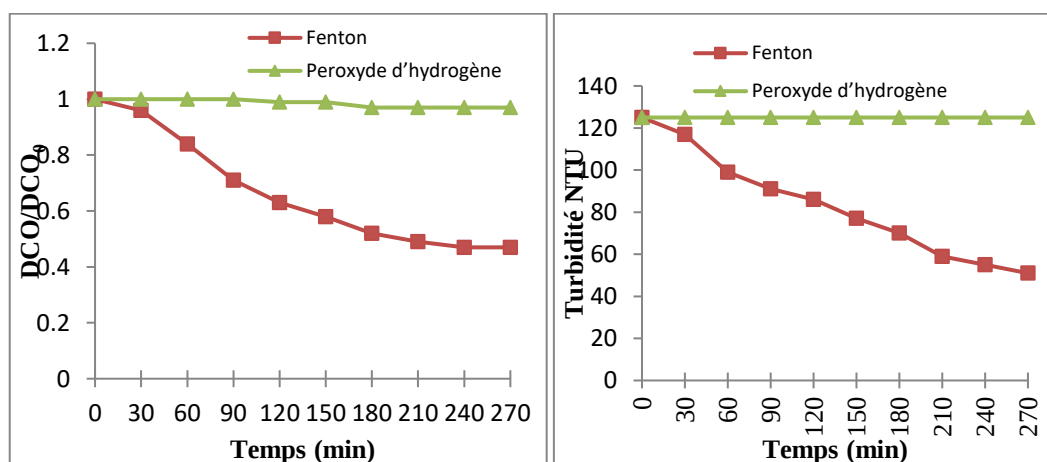


Figure (IV-9) : Evolution de la DCO/ DCO₀ (a) et de la turbidité (b) en fonction de temps en cas de la photocatalyse homogène

D'après les résultats obtenus de l'évolution de la DCO et de la turbidité en fonction du temps (figure IV-9.a et b), on peut dire que : malgré que le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort, son utilisation seule, n'est pas suffisante pour avoir une élimination appréciable de cette forte pollution. Le taux d'abattement n'est pas satisfaisant, et même la cinétique d'oxydation est lente à cause de la complexité de la composition des eaux huileuses.

IV-4-1-Oxydation par le procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



On remarque d'après la figure (IV-10), le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques (62%) et, ainsi, augmenter considérablement la production de radicaux libres. C.-à-d. l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe^{2+} sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle voir l'eq (IV-6).

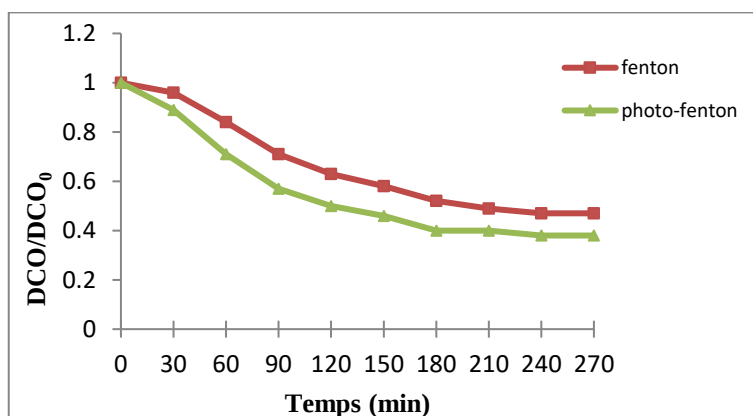


Figure (IV-10) : Comparaison entre la dégradation des polluants (huiles) par le Réactif de Fenton et sa dégradation par le photo-Fenton.

IV-4-2-Optimisation des conditions opératoires de procédé photo-Fenton

1-Effet de concentration de sel de fer

D'après les figures (IV-11) et (IV-12), on peut remarquer que la vitesse de dégradation de l'huile a nettement augmenté avec les quantités croissantes de sel de fer. Il a atteint sa valeur maximale (élimination de 62%) à 40 mg / L, après environ 240 min de temps d'irradiation. L'addition du sel de fer au-dessus de cette valeur n'a pas affecté la dégradation, elle a eu un effet négatif, elle a atteint 20% à 100 mg / L de Fe^{+2} . Cette remarque est en accord avec l'observation précédente de Tony et al. [2009].

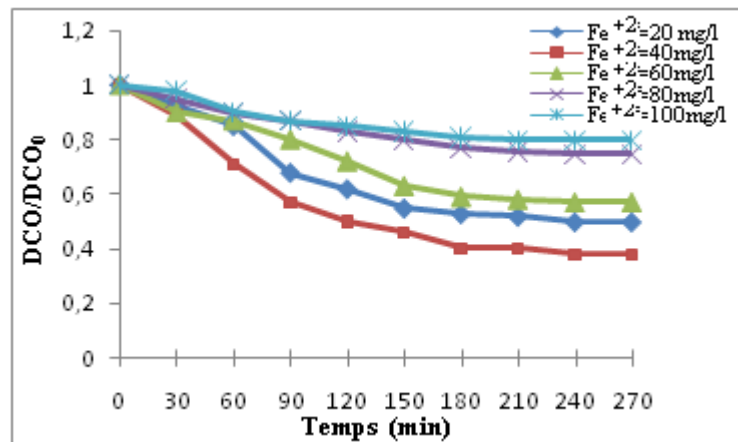


Figure (IV-11) : Dégradation de l'huile en fonction de la concentration initiale de Fe^{+2} par

Système photo Fenton à $\text{H}_2\text{O}_2 = 400 \text{ mg / L}$, $\text{pH} = 6.3$, eau huileuse 100%, Temp. = 25°C et durée d'irradiation 240 min.

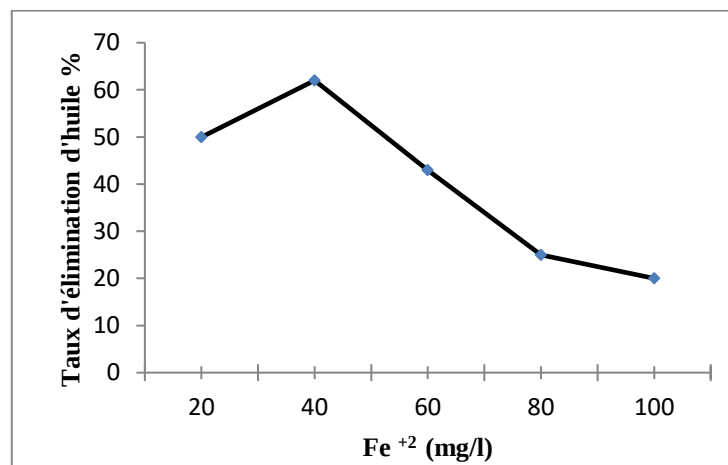


Figure (IV-12) : Effet des concentrations initiales de sel de fer (Fe^{+2}) sur la dégradation de l'huile

par photo- Fenton à $\text{H}_2\text{O}_2 = 400 \text{ mg / L}$, $\text{pH} = 6.3$, eau huileuse 100%et température =25°C.

L'effet négatif s'explique par:

- L'ajout d'ions ferreux augmente la turbidité des eaux usées pendant le photo-traitement, ce qui empêche l'absorption de la lumière UV, nécessaire pour le procédé photo-Fenton.
- L'excès d'ions ferreux peut réagir avec un composé produisant un radical $\text{OH}^\bullet$ qui inhibe la vitesse de réaction [Neyens et Baeyens, 2003].

2-Effet de la concentration de H_2O_2

Afin de déterminer la concentration optimale en H_2O_2 pour traiter les eaux huileuses en utilisant le procédé de photo Fenton, la dose de H_2O_2 variait de 100 à 800 mg / L. Comme illustre la figure (IV-13), l'élimination de la DCO a augmenté à mesure que la concentration en H_2O_2 augmentait de 100 à 400 mg / L et a diminué par la suite.

De toute évidence, la concentration en H_2O_2 est un facteur clé qui influence de manière significative la cinétique de la réaction puisque le nombre des radicaux $\text{OH}^\bullet$ générés dans la réaction photo-Fenton est directement lié à la concentration de H_2O_2 . Cependant, lorsque la concentration de H_2O_2 dépasse la valeur optimale (400 mg/l), les taux de réaction ont diminué en raison de l'effet de destruction de l'excès de H_2O_2 qui réagit avec $\text{OH}^\bullet$, ce qui diminue l' $\text{OH}^\bullet$ disponible pour dégrader les composés organiques dans les eaux huileuses.

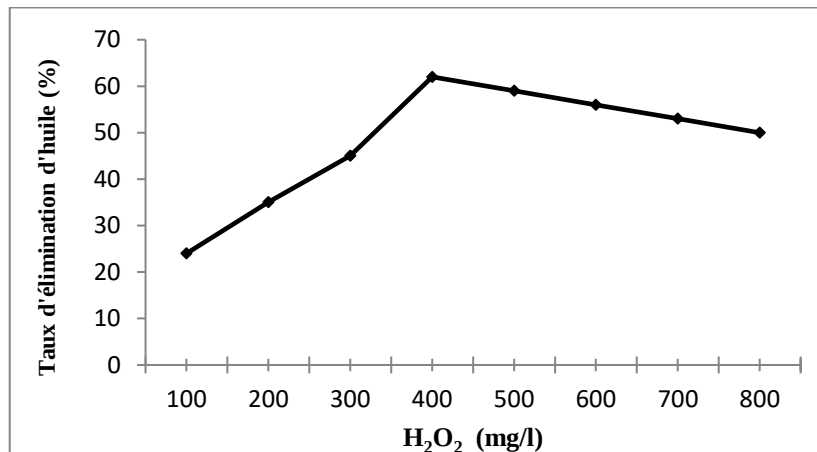


Figure (IV-13) : Effet des concentrations initiales de H_2O_2 sur la dégradation de l'huile par photo-Fenton à $(\text{Fe}^{+2}) = 40 \text{ mg / L}$, $\text{pH} = 6.3$, eau huileuse 100% et température $= 25^\circ\text{C}$.

3-Effet de la température

Un effet positif de la température sur la vitesse de réaction a été observé (figure (IV-14)), (25 à 35°C). 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. *Pérez-Moya et al.*[2002] ont montré pour l'oxydation du 2-chlorophénol que des températures plus élevées (45-65 °C) pouvaient accélérer la réaction mais aussi « remplacer » le rôle du (Fe^{2+}) en assistant le clivage de H_2O_2 et donc en participant à la formation de $\text{OH}^\bullet$, en particulier lorsque la concentration en (Fe^{2+}) est faible.

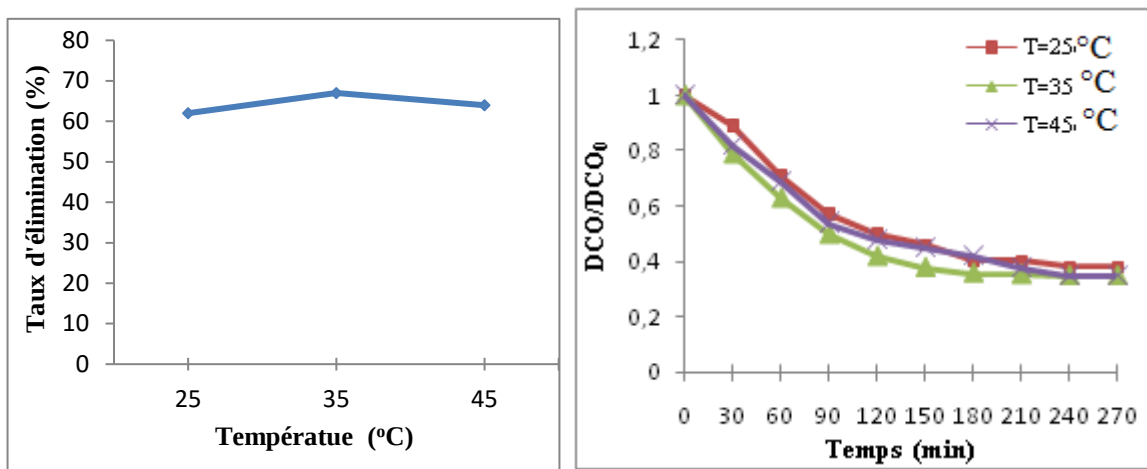


Figure (IV-14) : Effet de la température sur la dégradation de l'huile par photo-Fenton à pH = 6.3, Eau huileuse 100%, (Fe^{+2}) = 40 mg / L et H_2O_2 = 400 mg / L.

Donc la température optimale est comprise entre 25 et 35 °C et ce résultat est similaire à d'autres recherches [*Lucas et Peres, 2009*], [*Nieto et al., 2011*], [*Leong et Bashah, 2012*].

4-Effet de pH

L'effet du pH joue un rôle important dans le processus de traitement de Photo-Fenton, sa dépendance a été étudiée en faisant varier le pH initial de l'eau huileuse. Dans cette étude, le pH dans la plage de 3 à 9 a été examiné. Les résultats présents sur la figure (IV-15) :

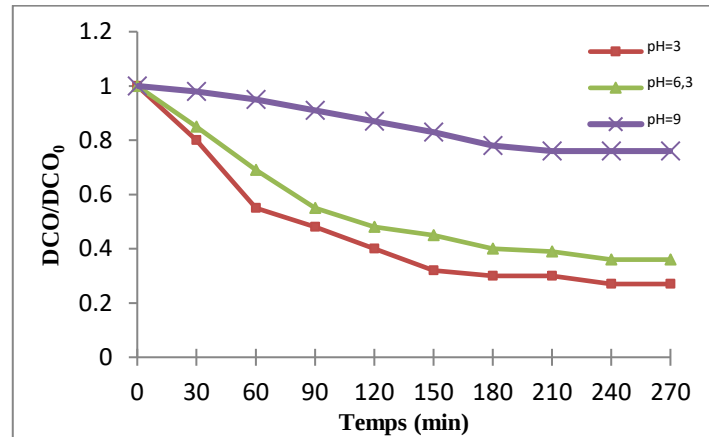


Figure (IV-15) : Effet du pH de la solution sur la dégradation de l'huile par système photo-Fenton, Eau huileuse 100%, $(Fe^{+2}) = 40 \text{ mg / L}$, $H_2O_2 = 400 \text{ mg / L}$ et température = 30°C .

Les résultats de la Fig. (IV-15) montrent que la performance du procédé Photo-Fenton dépend fortement du pH initial de l'eau huileuse. On remarque que l'efficacité de l'élimination augmente avec la diminution du pH.

Le pH optimal étant de 3. Ces observations sont conformes à celles rapportées par *Paterlini et Nogueira (2004)* pour le traitement d'une solution herbicide. De plus, *Kang et Hwang (1999)* ont également trouvé que le pH dans la gamme de 2,5 à 4 était le pH le plus efficace pour le traitement par le réactif de Fenton du lixiviat d'enfouissement.

La diminution de l'efficacité de l'élimination peut expliquer ce qui suit:

A un pH inférieur ($<2,5$), la formation du complexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ se produit plutôt que du complexe $[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$, qui réagit plus lentement avec le peroxyde d'hydrogène et, par conséquent, produit moins quantité de radicaux hydroxylés réactifs réduisant ainsi l'efficacité de la dégradation comme mentionné par *Mota et al., (2008)*. En outre, l'effet de balayage des radicaux hydroxyles par des ions hydrogène devient important à un pH très faible et la réaction de Fe^{3+} avec du peroxyde d'hydrogène est inhibée [*Pignatello et al., 2006*].

Au $pH > 4$, le fer réagit avec les ions hydroxyle (HO^-), précipitant l'hydroxyde de fer ($Fe(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$), qui ne réagit pas avec H_2O_2 , empêchant la réaction de Fenton. En outre, on sait que le potentiel d'oxydation du radical $OH^\bullet$ diminue avec une augmentation du pH [*Kwon et al., 1999*].

Par conséquent, le pH optimal pour le traitement des eaux usées huileuses est de 3,0 à laquelle la production de radicaux $\text{OH}^\bullet$ est maximisée, ce qui entraîne une réduction de la DCO des eaux usées huileuses d'environ 71%.

Donc, il est raisonnable de conclure que le pH optimal pour le traitement des eaux huileuses de Photo-Fenton dépend beaucoup de la composition des eaux huileuses.

5-Effet de la concentration initiale du polluant

Nous avons procédé à l'oxydation du polluant par le procédé photo-Fenton en faisant varier la concentration initiale de l'eau huileuse de 30 à 100 % d'eau huileuse, dans des conditions opératoires fixes. La figure (IV-19) montre que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de taux d'élimination d'huile. En effet, une eau huileuse 100%, traduisant une concentration élevée, engendre le plus souvent un phénomène d'écran constitué par les molécules huileuses à la surface de la solution.

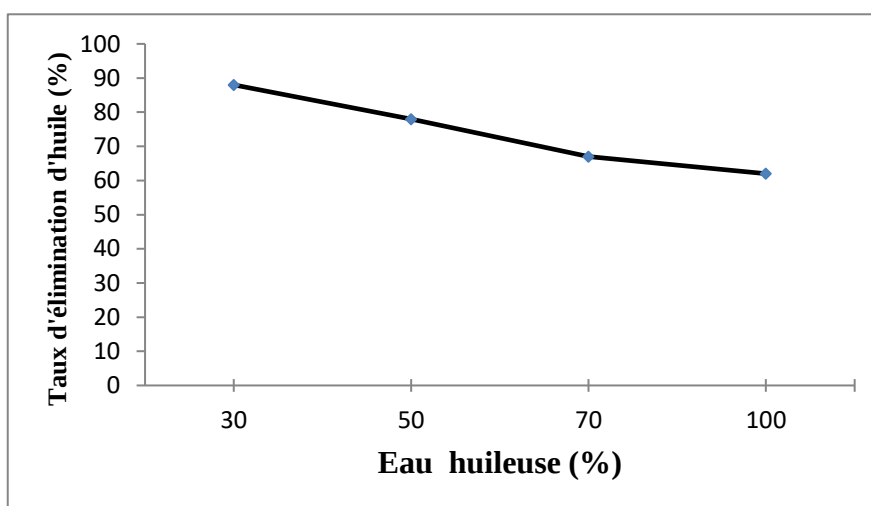


Figure (IV-16) : Effet de la concentration initiale du polluant sur la dégradation de l'huile par photo- Fenton à pH = 6.3, Eau huileuse 100%, (Fe^{+2}) = 40 mg / L et H_2O_2 = 400 mg / L, et température= 30°C.

En résumé cette partie ; L'efficacité de l'enlèvement de la DCO a été fortement affectée par beaucoup de facteurs comme la concentration de H_2O_2 , le Fe^{+2} , la température et la quantité de matière huileuse, et le pH de solution aux réactifs de Fenton. Les conditions opérationnelles optimum du processus de Fenton impliquent 400 mg.l⁻¹ de H_2O_2 , 40 mg.l⁻¹ de Fe^{+2} , de DCO initiale 1280 ±10 mg.l⁻¹ et 210 minutes de durée du traitement. Sous ces conditions, l'efficacité de l'enlèvement de DCO a été observée pour

être 53 %. En revanche Les conditions optimum des opérations pour l'oxydation par la photo Fenton dans les même conditions opérationnelles a permis un enlèvement de 62% d'élimination de la DCO.

IV-5-Résultat de traitement des eaux huileuses 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, la vitesse d'agitation, 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 des eaux huileuses par l'adsorption sur charbon actif.

1-Temps de contact d'équilibre

La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou en multicouches.

La figure (IV-17) montre l'influence du temps de contact sur le pourcentage d'abattement en DCO. Pour ces expériences réalisées à température ambiante, la masse de CA est maintenue constante.

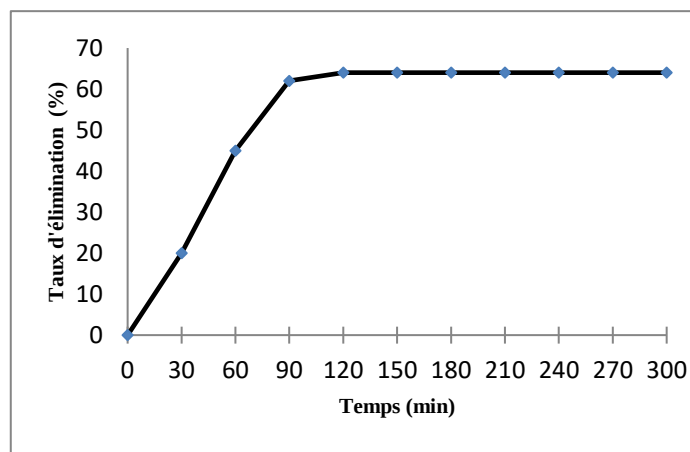


Figure (IV-17) : Cinétique d'adsorption des molécules d'huile sur charbon actif. Eau huileuse 100%, masse d'adsorbant =0,5g, $V_{\text{eau huileuse}}=500$ mL, vitesse d'agitation=500 tr/min, pH =6.3 et température = 25 ± 2 °C.

Les résultats de cette figure montrent que l'adsorption est rapide et uniforme, et le pourcentage augmente rapidement avec le temps, ce qui confirme la présence d'interactions fortes entre l'huile et le CA présent dans les solutions. Le maximum d'abattement est obtenu à partir de 90 minutes de contact. Au delà de cette durée, la concentration résiduelle en DCO reste constante.

Nous pouvons remarquer aussi que, le taux d'élimination ne dépasse pas 65 % mais doit être interprété par rapport à la forte charge polluante présente dans les eaux huileuses.

Nous pouvons considérer selon les résultats obtenus que la rétention des molécules d'huile consiste en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide et transitoire, ensuite elle devient stable au bout de 90 minutes où le régime permanent est atteint. Un temps de contact d'une heure et demie a été choisi pour les expériences suivantes.

2-Masse du charbon actif

L'adsorption d'huile sur l'adsorbant CA a été étudiée en changeant la quantité d'adsorbant présente dans le réacteur batch tout en maintenant le volume de solution, Les essais ont été réalisés en fixant le temps d'agitation à une heure et demie.

Les résultats, décrits dans la figure (IV-18), montrent que le pourcentage d'abattement augmente avec la masse d'adsorbant utilisée pour atteindre une valeur d'équilibre à partir de 0.5g d'adsorbant dans un volume 500ml d'eau huileuse. On peut estimer que l'accroissement de la masse de CA permet d'assurer un nombre de sites assez suffisant pour la fixation des huiles et MES sur la surface de CA. 1g/l d'adsorbant (charbon actif) sont donc suffisants pour atteindre l'équilibre, et cette quantité a été choisie pour les expériences suivantes.

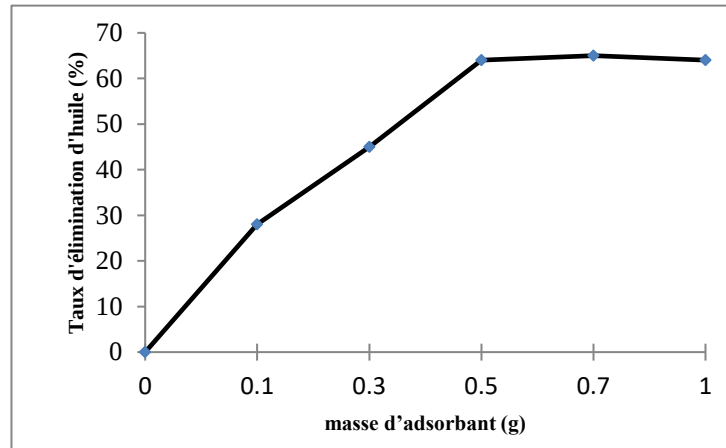


Figure (IV-18) : Evolution du rendement d'élimination d'huile en fonction de la dose du charbon actif. Temps d'agitation = 90 minutes, eau huileuse 100%, $V_{\text{eau huileuse}} = 500 \text{ mL}$, vitesse d'agitation=500 tr/min, pH =6.3 et température = $25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3-Effet de la concentration initiale

D'après la revue bibliographique la concentration initiale du polluant a une influence importante sur l'élimination des polluants par l'adsorption sur support solide. Dans le but d'étudier son effet nous avons considéré les valeurs suivantes : 30%, 60% et 100% d'eaux huileuses. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV-19) suivante.

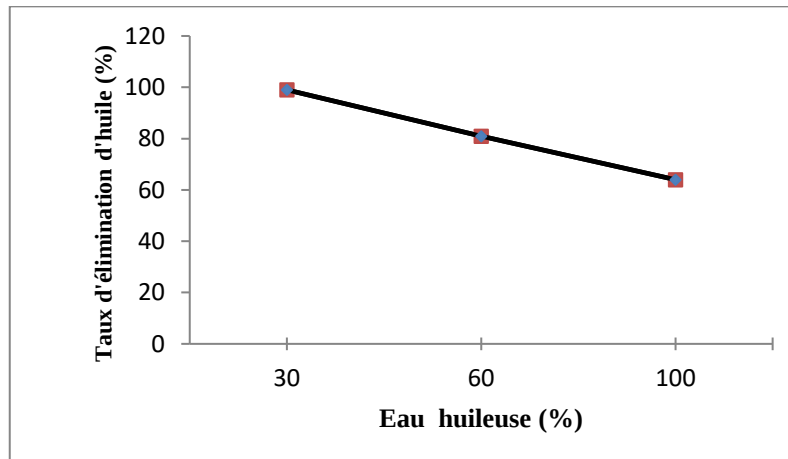


Figure (IV-19) : Effet de la concentration initiale des polluants (huiles) sur l'adsorption des molécules d'huile. pH=6.3, masse d'adsorbant =0,5g, Volume d'eau=500 mL, vitesse d'agitation=500 tr/min, temps de contact = 90 min et de la température ; 25 ± 2 .

Le processus d'élimination est réellement influencé par la concentration initiale. L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la quantité adsorbée du

polluant. D'après la figure précédente, nous remarquons que le taux d'élimination est important pour les faibles concentrations c.-à-d. le processus d'adsorption est efficace pour des eaux huileuses diluées où l'abattement de la DCO est de 96% pour des concentrations initiales de 30 % en volume d'eau huileuse, ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de CA mais pour des systèmes très concentrés en huile (100 % d'eau huileuse) l'abattement de la DCO est de 66% à cause de phénomène d'écran constitué par les molécules huileuses à la surface de la solution d'eaux huileuses concentrées.

4-Vitesse d'agitation

D'après les résultats donnés par la figure (IV-20), nous remarquons que la vitesse d'agitation optimale obtenue est de 500 tr/mn. Cette vitesse facilite la répartition du CA dans le milieu et par conséquent favorise l'adsorption des polluants.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support (la turbulence), et par la diminution de l'épaisseur de couche de limite autour des particules d'adsorbants en raison d'augmentation du degré de mélange. Weber et *al.*, (1991 , 1996), favorisant ainsi le processus d'adsorption. Ces résultats sont en accord avec ceux de *Ho et al.*, (2001) pour l'adsorption des colorants sur de l'argile activé.

Dans le cas des vitesses d'agitation très élevées, les particules du support vont s'agglomérer et les molécules d'huile ne disposeront pas d'assez de temps pour se fixer sur la surface.

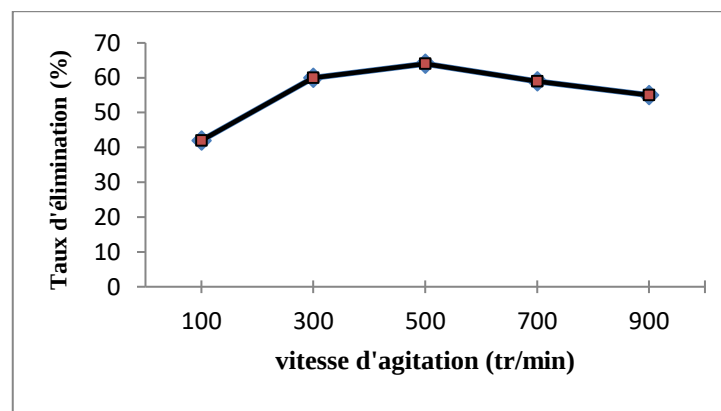


Figure (IV-20) : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des molécules d'huile. Eau huileuse 100%, masse d'adsorbant =0,5g, $V_{\text{eau huileuse}}=500 \text{ mL}$, , pH =6.3 et température = $25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

5- Effet de la température

Les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par augmentation de la température jusqu'à 35 °C d'où un taux d'adsorption égale à 70,61% (figure IV-21). Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique des molécules d'huile et par conséquent leur diffusion vers la surface du charbon. En revanche une augmentation de la température au delà de cette valeur cause une chute dans l'adsorption, ce phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, s'appelle la désorption.

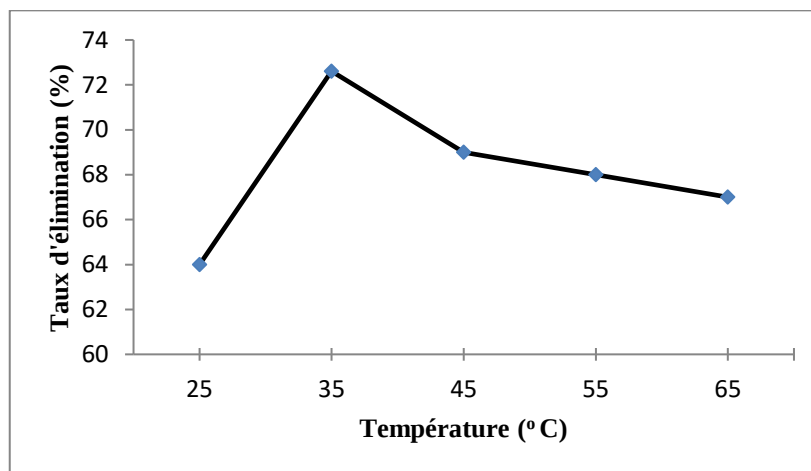


Figure (IV-21) : Effet de la température sur l'adsorption des molécules d'huile. 100% d'eau huileuse, masse d'adsorbant =0,5g, Volume d'eau=500 mL, vitesse d'agitation=500 tr/min, temps de contact=90 min et pH =6.3.

6-Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est le raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible.

Dans cette expérience, nous avons varié le pH de 4 jusqu'à 10 en passant par 6.3, et 8, toutes les autres conditions opératoires demeurent constantes.

On remarque d'après la figure (IV-22) qu'à pH acide pH=4, le rendement de l'élimination est relativement élevé, il est à son maximum (68.5%). En augmentant le pH, le taux d'élimination d'huile diminue graduellement. Il atteint son minimum (47%) à pH basique (pH=10).

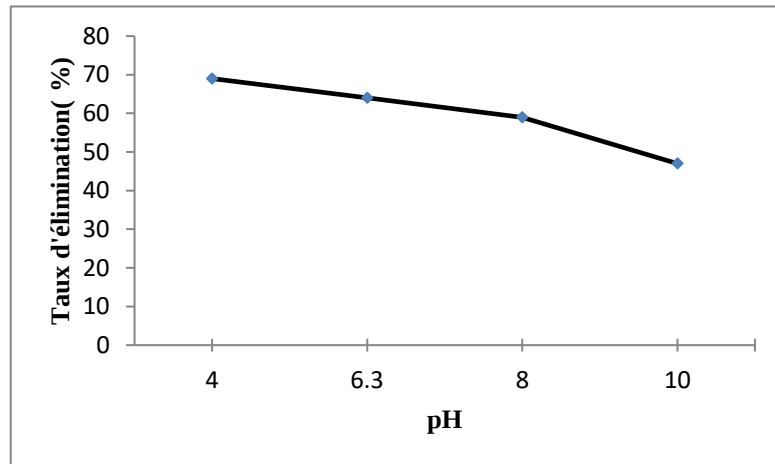


Figure (IV-22): Effet de pH sur l'adsorption des molécules d'huile. 100% d'eau huileuse, masse d'adsorbant = 0,5g, Volume d'eau = 500 mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 90 min et de la température ; 25 ± 2 .

Lorsque le pH est faible il y a une libération des ions H^+ . La concentration des ions hydrogène H^+ affecte le degré d'ionisation de l'adsorbat et les propriétés de surface de l'adsorbant. Ceci mène à leur tour aux changements du comportement cinétique du processus d'adsorption. Donc il apparaît clairement que le taux d'élimination d'huile varie avec le pH.

Ceci peut être expliqué sur la base de la formation d'une surface positivement chargée et des oxydes négativement chargés sur la surface des oxydes hydroxylés actuels sur la surface de l'adsorbant.

En résumé cette partie, les résultats de ces études d'optimisation (temps de contact et masse d'adsorbant utilisés, du pH, et influence de la température.....) ont montré que l'adsorption sur CA est rapide, uniforme et efficace, ce qui confirme la présence de fortes interactions adsorbant/adsorbat. De plus, nous avons observé un fort abattement des huiles (65%), malgré les concentrations élevées, après adsorption.

Les conditions optimales d'utilisation déterminées (les plus importantes) sont les suivantes : Temps de contact = 90 min et masse de l'adsorbant = 1 g. l⁻¹.

IV-6-Estimation de taux d'élimination d'huile

Dans le tableau (IV-4), nous avons représenté le taux d'élimination de trois procédés proposées pour le traitement des eaux huileuses au bout de 5 heures, nous avons obtenu un taux d'élimination d'huile de 58%, 62%, et 65% pour la photocatalyse hétérogène, le photo-fenton et l'adsorption sur charbon actif respectivement.

Tableau (IV-4) : Evaluation de taux d'élimination d'huile en fonction du temps pour les trois procédés.

Temps (min)	X (%) Photocatalyse hétérogène	X (%) Photo-Fenton	X (%) Adsorption sur CA
0	0	0	0
30	0.02	0.15	0.20
60	0.1	0.31	0.45
90	0.15	0.45	0.65
120	0.28	0.54	/
150	0.47	0.59	/
180	0.53	0.61	/
210	0.58	0.62	/
240	0.58	0.62	/
270	0.58	0.62	/
300	0.58	0.62	/

On peut dire que il est très difficile de commencer une simple étude cinétique pour comparer l'efficacité des 3 types d'expériences misent en jeu. En effet, même si (comme nous le verrons par la suite (chapitre VI)) les ordres de grandeur des vitesses de réactions sont comparables, nous avons affaire à des phénomènes très différents : physi- et chimisorption dans un cas et enchainement de réactions photochimiques dans l'autre, conduisant à éliminer ou à extraire l'huile de l'eau.

IV-7-Conclusion

Nos recherches ont porté sur l'élimination d'huile en solution aqueuse. Trois méthodes ont été étudiées, il s'agit de la dégradation photocatalytique en présence de TiO_2 poudre sous irradiation artificielle, de la dégradation par Réactif de Fenton, et de l'adsorption sur charbon actif en poudre.

Au cours de ce travail, nous avons démontré que le traitement des eaux huileuses par les procédés proposés est possible. Ces techniques permettent une élimination des gouttelettes d'huile dispersées dans la phase aqueuse. Ces procédés ont permis une réduction effective de la turbidité et de la DCO, cette réduction augmente avec la diminution de la concentration du polluant (huile) dans l'eau huileuse et l'augmentation de la dose de catalyseur.

Concernant la photocatalyse hétérogène on peut dire qu'elle est une technique efficace de la dépollution des eaux huileuses. Le catalyseur commercial en poudre utilisé a montré une activité photocatalytique vis-à-vis de la matière organique (huile) (58% d'élimination) pendant trois heures et demie de traitement qui est connu pour être un composé difficilement biodégradable. Nous avons plus particulièrement mis en évidence l'importance des conditions d'oxygénation pendant l'étape de dégradation pour le procédé photocatalytique.

Dans le cas du procédé photo-Fenton, la dégradation du polluant (huile) a pu être atteinte en moins de deux heures et demie lorsque les conditions d'oxygénation étaient satisfaisantes.

Il convient de noter que le charbon actif utilisé présente de grande surface spécifique et une bonne porosité. Il présente dans notre travail le meilleur procédé par rapport tous les procédés utilisés dans ce chapitre permettent une élimination d'huile en solution d'eaux huileuses.

Comme vu d'après les résultats de cette étude, chaque traitement présente des avantages et des limites. Donc, un traitement unique peut être insuffisant pour dépolluer les eaux huileuses totalement. L'hybridation entre ces procédés permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients. Cela pourrait se faire en combinant la photocatalyse hétérogène avec une technique supplémentaire comme l'adsorption sur charbon actif ou l'oxydation par Réactif de Fenton (l'un des objectifs de cette thèse). Cette approche sera étudiée dans le chapitre suivant.

Chapitre V

***Traitement des eaux huileuses par
action combinée de la photocatalyse
hétérogène et d'autre procédé***

V-1-Introduction

Nous avons vu dans le chapitre II, que la photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 est une technique d'oxydation avancée très utilisée pour le traitement des eaux. Il est possible d'utiliser le rayonnement artificiel ou solaire comme source d'énergie pour la dépollution des eaux résiduaires d'origine industrielle, agricoles ou domestiques, avant leur rejet dans la nature. Cependant, la photocatalyse ne peut être utilisée seule comme procédé de traitement de l'eau (lixiviats, effluents domestiques, agricoles et industriels). Elle est peu adaptée aux effluents ayant une Demande Chimique en Oxygène (DCO) élevée.

D'après les résultats obtenus dans le chapitre IV, nous avons montré que pour éliminer 60% d'huile contenue dans une solution d'eau huileuse par le système photocatalyse hétérogène, il fallait irradier pendant trois heures et demie. Alors que pour les quarante derniers pourcents il faut un traitement supplémentaire. L'idée est de trouver une méthode complémentaire à la photocatalyse hétérogène qui éliminera ces quarante derniers pourcents dans une durée acceptable et avec un coût relativement faible.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier la combinaison des deux procédés : la photocatalyse hétérogène et le Réactif de Fenton ou l'adsorption complémentaire sur charbons actifs, de montrer les avantages éventuels (notamment par rapport à la photocatalyse seule) et enfin de proposer une méthode à l'échelle du laboratoire qui permettra de traiter plusieurs litres d'une solution contenant des huiles.

V-2- Résultat du traitement combiné des eaux huileuses

V-2-1- Combinaison photocatalyse hétérogène / Réactif de Fenton

Dans ce cas, une copulation entre les deux méthodes photocatalyse hétérogène (TiO_2 / UV) et le Réactif de Fenton (H_2O_2 / Fe^{+2}).

La figure (V-1) compare le taux d'abattement de la DCO, pour les trois expériences ; après traitement 3 heures, 58% de taux d'élimination d'huile lors de la photocatalyse hétérogène, 60% lors de la photo Fenton et 80% lors du couplage. L'étude montre que le taux d'abattement de la DCO dans le cas du couplage est plus élevé que lors de la photocatalyse ou du le photo-Fenton chacun pris séparément.

Ces observations suggèrent que le couplage entre les deux méthodes permet d'oxyder plus rapidement l'huile et les produits huileux que lors de la photocatalyse hétérogène ou bien l'oxydation par photo Fenton chacun séparément. En peut expliqué par le fait que la combinaison de ces deux procédés permet de produire davantage d'espèces actives dans la solution d'eau huileuse, notamment, le peroxyde d'hydrogène, qui en présence des ions ferreux, génère d'autant plus de radicaux hydroxyles ce qui améliore l'oxydation du polluant.

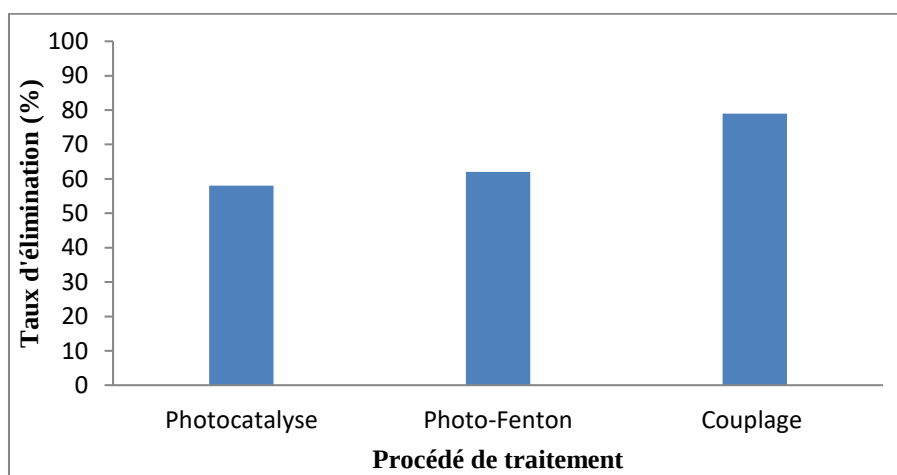


Figure (V-1) : Comparaison de taux d'abattement de la DCO durant la photocatalyse hétérogène, l'oxydation par Photo Fenton et le couplage entre les deux

Globalement, le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation UV et un photocatalyseur TiO_2 permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques huileux.

V-2-1-1-Optimisation des conditions opératoires sur le traitement couplée (TiO_2 / UV/ H_2O_2 / Fe^{+2})

1-Effet de la concentration de TiO_2

À partir de la figure (V-2), on peut remarquer que l'efficacité d'élimination d'huile augmente pour atteindre un maximum de 81% à 0.5 g / L de TiO_2 , il tend à diminuer pour atteindre 40% à 1.5g / L de TiO_2 .

L'augmentation de l'efficacité de traitement peut être expliquée par l'augmentation du nombre de molécules d'huile qui ont été absorbés par le TiO_2 . En outre, lorsque le

TiO₂ est exposé à une lumière UV, l'induction de lumière génère un trou dans la bande de valence et un électron dans la bande de conduction. L'oxydation des ions de l'eau ou hydroxyle adsorbés par des trous dans la bande de valence à la surface excitée produit des radicaux hydroxyles. Les radicaux résultants se dégradent les molécules d'huile qui augmente l'efficacité d'élimination. Cependant, l'augmentation de la dose de TiO₂ au-delà d'une valeur optimale à un effet négatif sur le processus de dégradation.

Ceci est dû au fait que les particules de TiO₂ en excès augmentent l'opacité de la suspension, il n'y en réduisant la pénétration de la lumière dans la solution, ce qui entraîne une réduction du nombre de radicaux hydroxyle d'où la diminution de l'efficacité, ces explications ont également été mentionnées par Saïen [Saïen, *et al*, 2007].

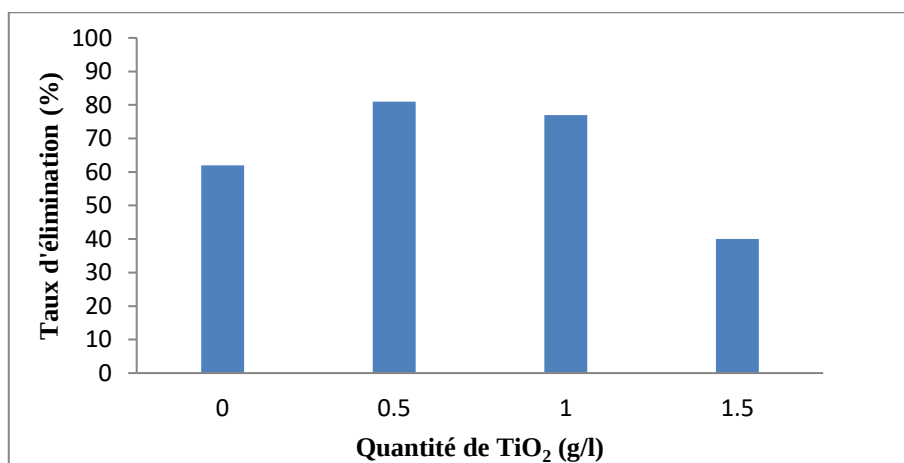


Figure (V-2) : Effet des concentrations initiales de TiO₂ sur la dégradation de l'huile par l'étude couplée (photocatalyse hétérogène/ photo Fenton) à H₂O₂ = 400 mg / L, Fe⁺²=40, pH = 6.3, eau huileuse 100% et température =30°C.

2-Effet de la concentration de Fe²⁺

La figure (V-3) illustre l'effet de l'augmentation de la concentration de Fe²⁺ sur la vitesse de réaction en présence de TiO₂ et H₂O₂.

La dose optimale de la concentration de fer est d'environ 40 mg / L et l'augmentation au-dessus de cette concentration à un effet négatif sur la dégradation d'huile se traduit par une détérioration de l'efficacité d'élimination de la DCO. Cette observation est très probablement due au fait que l'excès de fer réagit avec les radicaux OH[•] produisant des composés qui inhibent les vitesses de réaction.

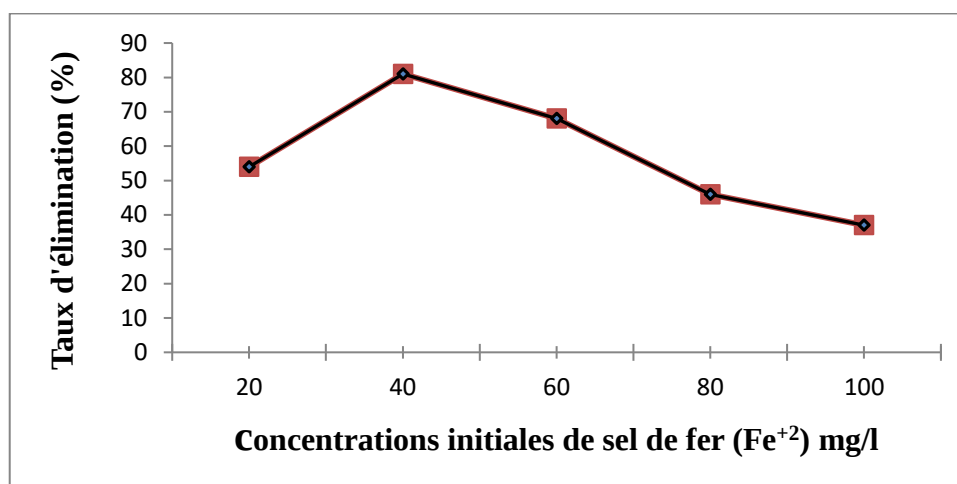


Figure (V-3) : Effet des concentrations initiales de sel de fer (Fe²⁺) sur la dégradation de l'huile par l'étude couplée (photocatalyse hétérogène/ photo Fenton) à H₂O₂ = 400 mg / L, TiO₂ =0.5g/l, pH = 6.3, eau huileuse 100% et température =30°C.

3-Effet de pH

Le pH est un paramètre important pour les processus d'oxydation avancées. Le pH de la solution contrôle le taux de production de la concentration de radicaux hydroxyle et la nature des espèces de fer en solution.

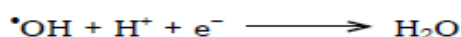
L'effet du pH sur la dégradation d'huile est représenté sur la figure (V-4). Les résultats indiquent que le processus combiné est efficace au pH 6.3.

L'augmentation du pH de 1 à 6.3 augmente la dégradation de 76.2% à 81% au moment de 240 minutes. Au-dessus du pH (6.3), la dégradation diminue dans le processus.

Le pH optimal de 6.3 obtenu pour ce processus montre que les conditions des processus TiO₂ / UV (chapitre IV) sont prédominantes par rapport au processus photo-Fenton (chapitre IV) dans ce processus combiné (photo-Fenton/ photocatalyse hétérogène).

Dans ce processus, la diminution de la dégradation au pH au-dessus de 6.3 est due à la coagulation du complexe hydro de Fe³⁺ formé pendant la réaction.

À faible pH, le taux d'élimination est limité en raison de l'effet de balayage des radicaux hydroxyles de l'ion H⁺.



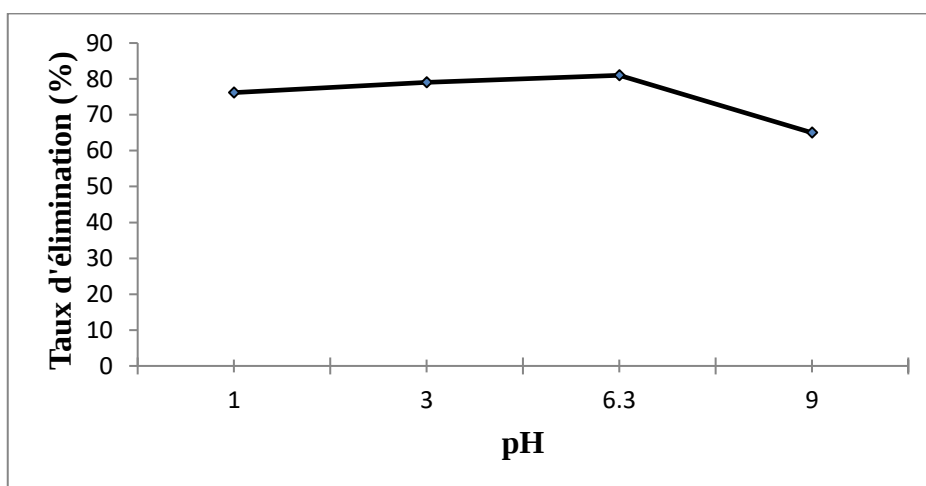


Figure (V-4) : Effet de pH sur la dégradation de l'huile par l'étude couplée (photocatalyse hétérogène/ photo Fenton) à $H_2O_2 = 400 \text{ mg / L}$, $TiO_2 = 0.5 \text{ g/l}$, $Fe^{+2} = 40 \text{ mg / L}$, eau huileuse 100% et température $= 30^\circ\text{C}$.

4-Effet de la bulle d'air et du papier d'aluminium

On a étudié la performance de l'induction de bulles d'air dans le réacteur et l'utilisation d'un film d'aluminium couvrant autour du réacteur sur l'efficacité d'élimination de l'huile. On peut remarquer à partir de la figure (V-5) que l'efficacité de l'élimination augmente de 81% à 84% lors de l'utilisation d'un couvercle en aluminium et atteint 88% lors de l'utilisation de bulles d'air et de papier d'aluminium.

Le revêtement en aluminium peut améliorer l'efficacité de la dégradation car il reflète l'irradiation exercée par la paroi extérieure du récipient de réaction.

Lorsque de l'air est bouillonné en solution, l' O_2 peut nettoyer les électrons produits par photons sur la surface TiO_2 , ce qui améliore le taux de réaction global. En outre, la présence d' O_2 dans l'air fonctionne de manière visible comme un agent oxydant pour les molécules organiques présentes dans la solution [Barakat, 2005].

Ces résultats soulignent l'importance du rôle de l'oxygène dans les procédés d'oxydation et de dégradation. Il semble que l'oxygène dissous en solution joue le rôle d'accepteur d'électrons et remplace le peroxyde d'hydrogène lorsque ce dernier n'est pas présent en concentration suffisante.

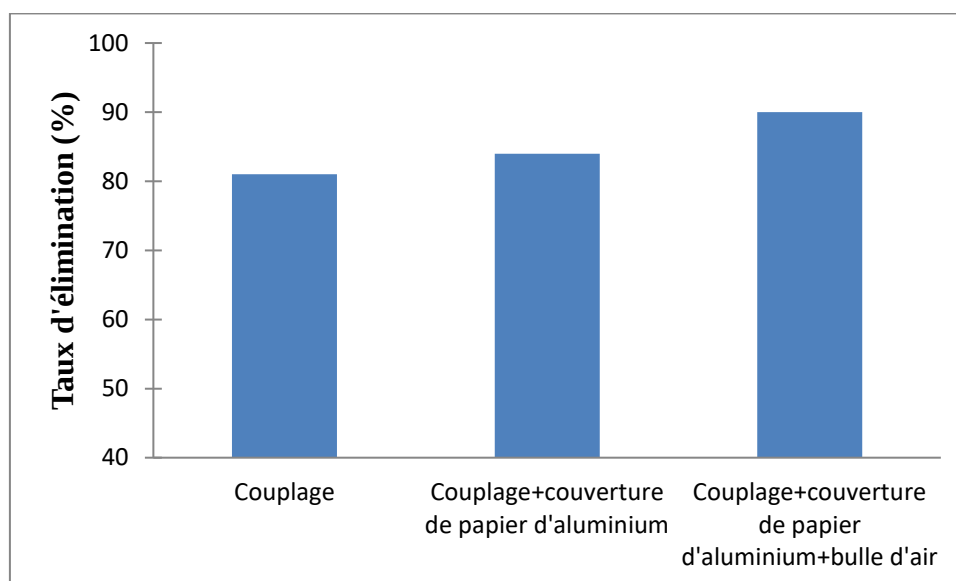


Figure (V-5): Effet de la bulle d'air et du papier d'aluminium sur la dégradation de l'huile par l'étude couplée (photocatalyse hétérogène/ photo Fenton) à $\text{H}_2\text{O}_2 = 400 \text{ mg / L}$, $\text{TiO}_2 = 0.5\text{g/l}$, $\text{Fe}^{+2}=40 \text{ mg / L}$, eau huileuse 100%, $\text{pH}=6.3$ et température = 30°C .

V-2-1-2-Efficacité du traitement combiné (photocatalyse hétérogène/Réactif de Fenton) et l'effet synergie

Le traitement combiné Réactif de Fenton + rayonnement ultraviolet (UV) + photocatalyseur (TiO_2) est appelé photo-Fenton /photocatalyse. L'avantage d'un tel procédé est de minimiser les inconvénients d'une méthode par les avantages de l'autre : le réactif Fenton ne permet pas d'atteindre une vitesse de dégradation satisfaisante comme nous avons vu dans le chapitre IV, alors que l'efficacité photocatalytique est souvent limitée à terme par la désactivation du semi conducteur (adsorption irréversible de composés, etc.). De plus, la photocatalyse et la photo fenton sont connue pour être des procédés particulièrement intéressants dans le cas du traitement des composés non polaires et permet de dégrader rapidement ces composés.

Un des objectifs souvent visés par photocatalyse / photo-Fenton est également une production accrue de radicaux hydroxyles.

L'effet synergie qui peut alors être observé dans certains cas est ainsi dû principalement à ces deux phénomènes à savoir la production accrue d'espèces radicalaires (comparativement à la somme de radicaux qui seraient générés par chacun des

procédés considérés séparément) et la préservation de la surface du photocatalyseur (notamment des nombreux intermédiaires qui peuvent être produits par la photocatalyse).

V-2-2-Combinaison photocatalyse hétérogène / adsorption sur charbon actif

L'objectif de cette partie est donc d'étudier la combinaison des deux procédés : photocatalyse hétérogène et adsorption sur charbon actif pour traiter des eaux huileuses, de montrer les avantages éventuels (notamment par rapport à la photocatalyse hétérogène seule).

Les tests d'adsorption effectués (chapitre IV) ont montré qu'il serait possible de traiter les eaux usées huileuses uniquement par adsorption sur charbons actifs. Mais, ce procédé qui est un phénomène de transfert, nécessite une grande quantité de charbon actif et déplace la pollution (ce qui pose le problème du devenir de charbon actif saturé de polluant).

Le couplage des techniques de photocatalyse hétérogène et d'adsorption sur charbon actif peut également être abordé de façon séparée. La photocatalyse d'huile peut être suivie de son adsorption sur charbon actif, dans les conditions expérimentales définies. Il serait intéressant de combiner les deux techniques complémentaires mais avec deux réacteurs séparés pour obtenir un effet synergique conduisant à la réduction de la matière organique huileuse, et donc de la pollution.

Les conditions expérimentales sont décrites comme suit :

1-Traitement par photocatalyse hétérogène

La combinaison $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CA}$ a pour but d'effectuer un abattement plus efficace du DCO en solution d'eau huileuse. D'après les études menées dans le chapitre IV paragraphe (IV-3), il faut environ 3 heures et demie pour atteindre un taux maximum.

Nous n'effectuerons que deux prélèvements (temps initial et final), pour calculer le taux d'abattement et utiliser la solution résiduelle pour la suite du traitement.

2- Traitement final sur charbon actif.

La solution résiduelle est ensuite traitée par adsorption sur charbon actif. Les composés organiques restants (huile et sous produits de dégradation) sont ensuite éliminés, ainsi que les éventuels ions (Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ ,...). Le mode opératoire a été décrit au paragraphe (IV-5).

Nous avons comparés les résultats après 90, 180 et 240 minutes de traitement de la solution d'eau huileuse (Tableau (V-1)).

Tableau (V-1) : Résultats obtenus pour les trois procédés.

	Procédés		
Durée du traitement	Photocatalyse	Charbon actif	Photocatalyse + Charbon actif
0- 90 min.	32%	64%	32%
90- 180 min.	26%	/	26%
180-240 min.	/	/	39%
TOTAL	58%	64%	97%

En étudiant les résultats du tableau (V-1), on s'aperçoit que dans la période de traitement (0-240 min.) les pourcentages d'élimination d'huile pour les trois expériences. Le procédé combiné (Photocatalyse hétérogène/ Charbon actif) beaucoup plus intéressant puisqu'il permet d'éliminer la totalité du polluant présent dans la solution (aucune trace d'huile).

Dans ce cas, 58 % d'huile est éliminé par dégradation photocatalytique ensuite la solution est envoyé sur l'adsorption sur charbon actif (0.5/l) qui va adsorber les 40 % restant.

Le suivi de la DCO contenu dans la solution d'eau huileuse en fonction du temps de traitement est le critère le plus pertinent pour mesurer l'état de pollution d'une eau. La courbe de la DCO résiduelle de l'eau huileuse en fonction du temps de traitement est présentée à la figure (V-6).

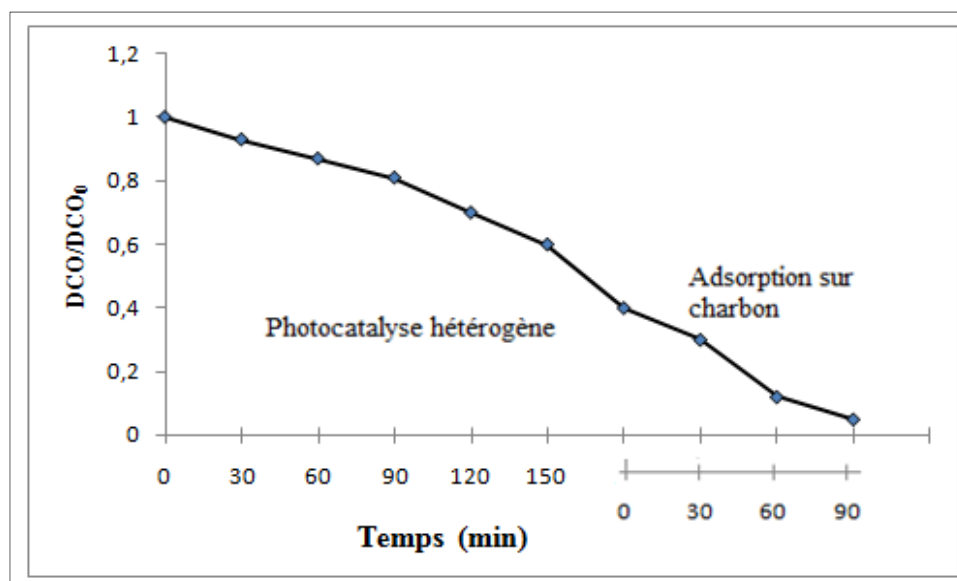


Figure (V-6) : Cinétiques d'adsorption d'huile sur le charbon actif, après photocatalyse (60% d'huile dégradé).

Les résultats de l'expérience effectuée montrent que la dégradation des huiles par la photocatalyse est insuffisant (seulement 58 % du DCO de la solution de départ a été éliminé après trois heures et demie d'irradiation) c'est un des points faibles de la photocatalyse hétérogène. Néanmoins, ce point faible peut être grandement amélioré en combinant les deux techniques comme on le voit dans la figure (V-6). Ainsi presque 97% du DCO est éliminé après quatre heures de traitement; 58% par photocatalyse en présence d'O₂ dans le milieu hétérogène (TiO₂/UV) au cours des 180 premières minutes et 38 % par adsorption sur charbon actif pendant les 60 minutes suivantes.

En conclusion, pour éliminer la totalité d'huile et des produits huileux de la photodégradation. La méthode convient mieux au traitement combiné photocatalyse hétérogène /adsorption sur charbon actif. Cette méthode permettra donc d'utiliser moins de charbon actif. En effet, l'utilisation en "affinage" du charbon actif diminue le risque d'atteindre le point de saturation trop rapidement, ce qui permettra de traiter de plus grands volumes considérables de solution.

Il s'agit en fait d'élaborer un système efficace et peu coûteux, facile à utiliser avec peu de maintenance et peu gourmand en énergie. Dans ce système l'adsorption viendra en complément de la photocatalyse hétérogène pour traiter les eaux huileuses.

V-3-Conclusion

Nous pouvons conclure d'après l'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre les points suivants:

Premièrement, Ce travail a montré l'efficacité du processus ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) vis-à-vis de l'élimination d'huile. L'effet synergétique obtenu en appliquant ce processus est attribué à la combinaison entre le cycle du fer et les réactions photocatalytiques sur la surface du TiO_2 engendrant un système photorédox efficace.

L'étude de l'effet de quelques paramètres montre que: l'effet du pH sur le rendement d'élimination montre que le processus est plus efficace dans les milieux neutre (pH = 6.3) où 81% d'élimination d'huile a été obtenue. Finalement, l'ajout de l' O_2 augmente fortement la cinétique d'élimination d'huile (84% d'élimination). Globalement, la présente étude démontre une stratégie économique et efficace pour éliminer à la fois une large partie des polluants organiques huileux et les huiles qui généralement coexistent dans les eaux usées industrielles en tant qu'alternative aux plusieurs procédés du traitement successif.

Deuxièmement, Nous avons montré qu'il est possible d'utiliser séquentiellement la photocatalyse hétérogène et l'adsorption sur charbon actif. En effet, l'adsorption d'huile et ses sous produits de dégradation a été effectuée grâce au charbon actif utilisé en complément. Cela nous a permis d'obtenir un taux d'élimination d'huile plus élevé (environ 97% en 4 heures par rapport à 58% en 3 heures et demie pour la photocatalyse seule). Le processus global de ce procédé comporte deux principales étapes. La première vise à traiter une eau huileuse par contact avec un photocatalyseur TiO_2 et l'UV approprié. Au cours de l'étape suivante l'adsorbant est mis en contact avec un faible volume d'adsorbant ce qui donne lieu au couplage réaction photochimique / adsorption sur CA. La dégradation des polluants peut être soit totale ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) soit partielle si les intermédiaires de la dégradation sont biodégradables. Le procédé sera d'autant plus efficace que l'oxydation photochimique portera sur une solution concentrée, comme le montre précédent dans chapitre.

Troisièmement, les résultats de l'expérience effectuée en couplage (photocatalyse hétérogène / adsorption sur charbon actif) sont meilleurs (97% d'élimination d'huile) que

ceux effectués en couplage (photocatalyse hétérogène/Réactif de Fenton) (84% d'élimination d'huile).

Finalement, les deux méthodes de couplage mises en œuvre sont capables d'augmenter les vitesses d'élimination de la DCO en solution d'eaux huileuses.

Le couplage de techniques physico-chimiques, visant à traiter les eaux huileuses par la photocatalyse hétérogène, avec d'autre procédé (oxydation par réactif de Fenton ou adsorption sur charbon actif) peut rendre le procédé global plus efficace suite à l'évolution des réactions chimiques dans des solutions plus concentrées.

Donc, le travail a clairement établi l'utilité des procédés photocatalytiques en présence de photocatalyseur TiO_2 en poudre intensifs de processus ou en combinaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés ou bien d'adsorption sur charbon actif pour l'élimination des polluants huileux présents dans les eaux usées huileuses.

Chapitre VI

***Modélisation cinétique de
dégradation photocatalytique et
d'adsorption***

VI-1-Introduction

Dans ce chapitre nous étudierons les cinétique de dégradation et d'adsorption des polluants organiques (huileux) afin de voir la faisabilité et pertinence d'un couplage photocatalytique avec un d'autre traitement. Durant l'oxydation photocatalytique, de nombreux paramètres tels que la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et la turbidité ont été suivis, afin d'évaluer la cinétique des réactions. Ces mesures (DCO et turbidité) donnent des informations respectivement sur l'état d'oxydation d'huile et son degré de turbulence dans l'eau huileuse. Le paramètre clé de l'étape de photocatalyse est la durée de l'irradiation.

VI-2- Étude de la cinétique

VI-2-1-Photocatalyse (hétérogène /homogène)

La détermination des cinétiques des réactions est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes photocatalytiques. Nous avons réalisé dans ce travail l'étude des cinétiques des réactions photocatalytiques (milieu hétérogène (TiO_2/UV) et homogène ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)) des polluants en fonction des concentrations initiales en polluants dans un intervalle de 30%, 50%, 70%, 100% d'eau huileuse.

La cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques à été étudié dans plusieurs travaux de recherche, ce qui nous a permis de comparer les résultats de ce travail avec les données de la littérature, et cette cinétique est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$r = -\frac{d\text{DCO}}{dt} = k_{ap}\text{DCO} \quad \text{Eq. (VI-1)}$$

Où

r : Vitesse d'abattement de la DCO (mg/L min);

k_{ap} : Constante cinétique apparente de dégradation (min^{-1});

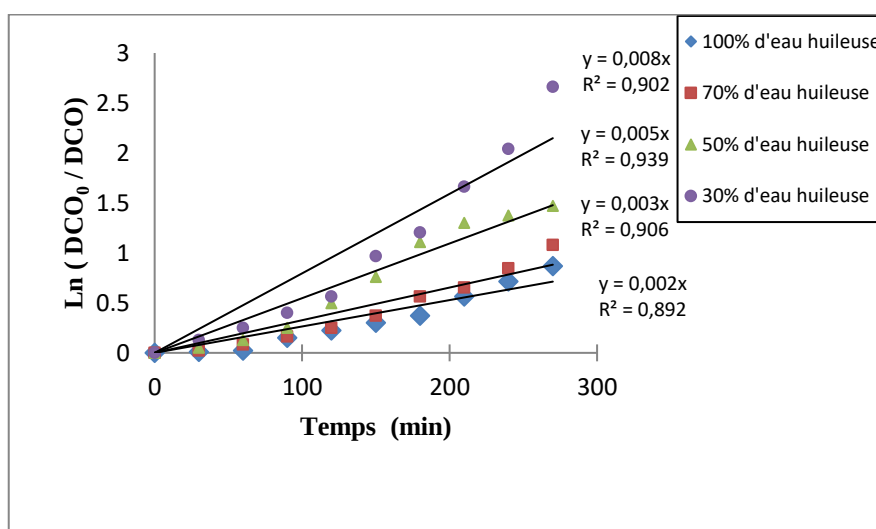
DCO: Demande chimique en oxygène (mg/L);

t : Temps d'irradiation (min).

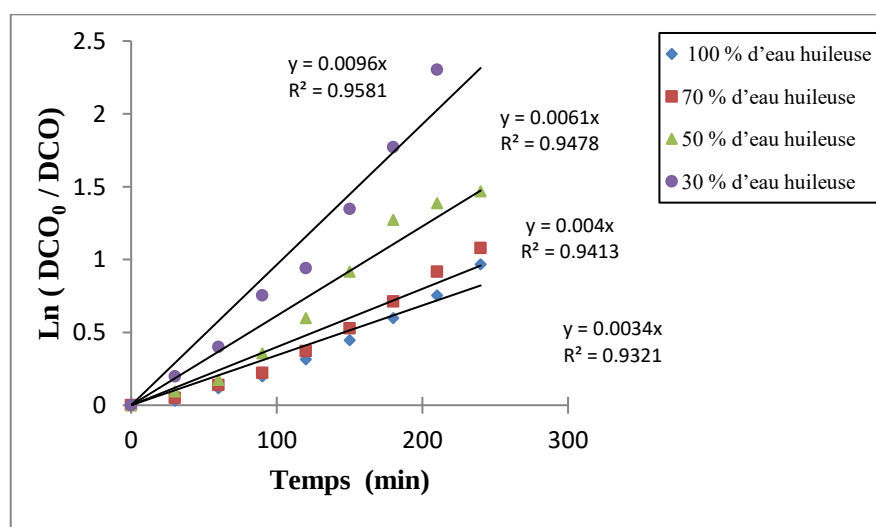
L'intégration de cette équation (avec la limitation: $DCO = DCO_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation (VI-2) :

$$\ln \frac{DCO_0}{DCO} = k_{ap} \cdot t \quad \text{Eq. (VI-2)}$$

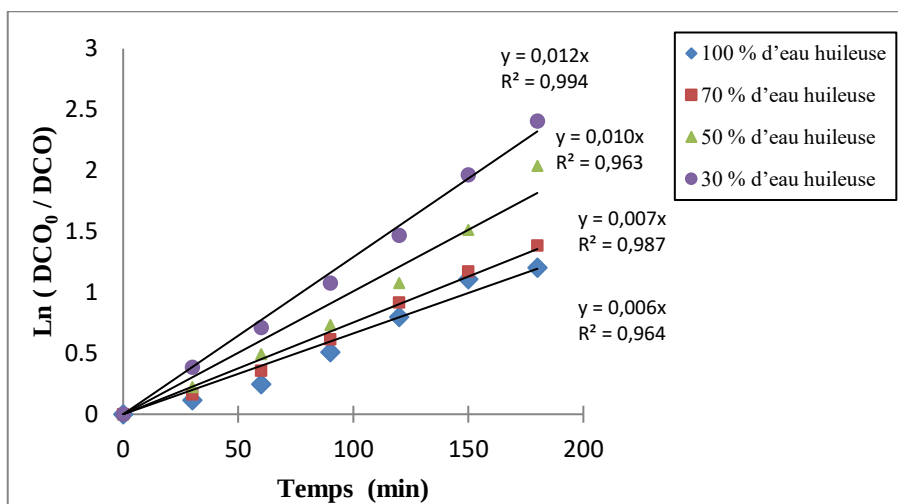
Le tracé de $\ln (DCO_0/DCO)$ en fonction du temps (t) (voir les figures (VI-1-a-b-c)) de polluant donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{ap} pour différentes concentrations ce qui confirme une cinétique du premier ordre pour les trois méthodes (photocatalyse hétérogène, réactif de Fenton et le couplage entre les deux).



a- Photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV)



b- Photo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)



c- **Couplage (Photocatalyse hétérogène/ réactif de Fenton).**

Figure (VI -1) : Représentation de $\ln(DCO_0/DCO)$ en fonction du temps d'irradiation.

Le tableau (VI-1) présente les constantes cinétiques apparentes obtenues par les trois méthodes pour différentes concentrations, avec les coefficients de corrélation qui sont tous sensiblement égaux presque 1. Elles sont plus élevées dans le cas du couplage ($TiO_2/UV / Fe^{+2}/H_2O_2$). Cela montre davantage que le couplage est meilleur procédé que la photocatalyse ou le photo-Fenton chacun pris séparément.

Tableau (VI-1): Constantes cinétiques apparentes d'huile par la photocatalyse hétérogène et homogène à 365nm.

Méthode		Photocatalyse (TiO_2/UV)		Photo- Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)		Couplage ($TiO_2/UV/Fe^{2+}/H_2O_2$)	
Eau huileuse (%)	DCO (mg/l)	Constante apparente k_{app} (min^{-1})	R^2	Constante apparente k_{app} (min^{-1})	R^2	Constante apparente k_{app} (min^{-1})	R^2
30	310	0.008	0.902	0.009	0.958	0.012	0.994
50	656	0.005	0.939	0.006	0.947	0.010	0.963
70	984	0.003	0.906	0.004	0.941	0.007	0.987
100	1280	0.002	0.892	0.003	0.932	0.006	0.964

D'après les courbes de la figure (VI-1-a, b, c) et le tableau (VI-1)), nous remarquons que la constante de vitesse (k_{app}) diminue à mesure que la concentration du substrat (huile) augmente. Ce fait s'explique par une plus faible participation des photons à mesure que la concentration de la solution devient plus forte (c'est-à-dire plus concentré) et donc par une faible production des radicaux $OH^\bullet$.

VI-2-1-1-Modélisation de la cinétique de dégradation d'huile par la loi de Langmuir-Hinshelwood

La photocatalyse hétérogène est une des formes de la catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle est largement admis pour décrire la cinétique de la réaction de l'oxydation photocatalytique 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 (VI-3) :

$$r = -\frac{dDCO_A}{dt} \quad \text{Eq. (VI-3)}$$

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 CO_2 généré s'exprime selon la formule :

$$r_0 = \frac{k_r \cdot K \cdot DCO_A^0}{1 + K \cdot DCO_A^0} \quad \text{Eq. (VI-4)}$$

L'inverse de l'équation (VI-4) conduit à :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K} \cdot \frac{1}{DCO_A^0} \quad \text{Eq. (VI-5)}$$

r_0 étant vitesse initiale de dégradation photocatalytique

La vitesse initiale est déterminée en modélisant la courbe de concentration en fonction du temps (l'expression (VI-3)) :

$$r_0 = k_{ap} \cdot DCO_A^0 \quad \text{Eq. (VI-6)}$$

L'analyse des courbes qui représente l'évolution de la vitesse initiale pour diverses concentrations initiales de la solution huileuse (voir la figure (VI-2) et le tableau (VI-2)) montre que la vitesse initiale de dégradation d'huile croît avec la concentration initiale. L'allure de courbe est similaire à celle obtenue, dans l'hypothèse du modèle de Langmuir–Hinshelwood ($Q_e = f(C_e)$) [Huchon., 2006], ce qui indique que l'efficacité du processus augmente lorsque la concentration initiale augmente en favorisant le contact des molécules du substrat avec les espèces photogénérées, permettant ainsi à une plus grande fraction de ces dernières à réagir avec le substrat.

Tableau (VI-2) : Vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en polluant (DCO).

Eau huileuse (%)	DCO (mg/l)	Photocatalyse (TiO ₂ /UV)	Couplage (TiO ₂ /UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
		r_0 (mg.l ⁻¹ .min ⁻¹)	r_0 (mg.l ⁻¹ .min ⁻¹)
30	310	2.48	3.76
50	656	2.70	6.56
70	984	2.88	6.88
100	1280	2.92	7.01

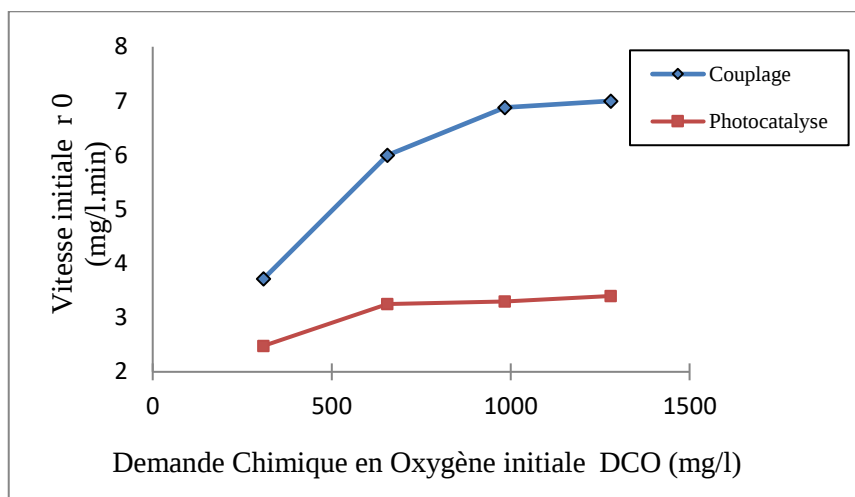


Figure (VI-2) : Variation de la vitesse initiale de dégradation d'huile en fonction de la DCO initiale.

La linéarité du tracé de $\left(\frac{1}{r_0}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{DCO_0}\right)$ (voir la figure (VI-3)) pour toutes les concentrations initiales, permet de vérifier le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

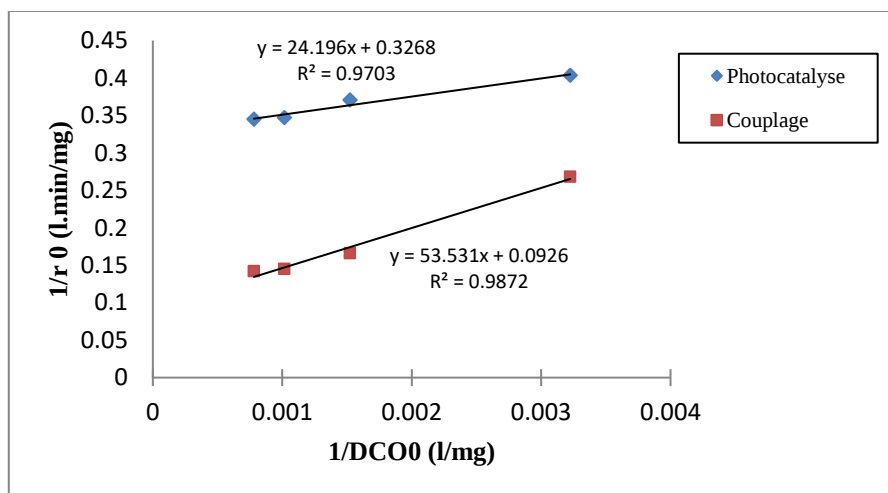


Figure (VI-3) : Modélisation de la cinétique de dégradation d'huile (Modèle Langmuir-Hinshelwood).

Les valeurs de la constante de vitesse de réaction (k_r et K) sont regroupées dans le tableau (VI-3).

Tableau (VI-3) : Constantes du model de Langmuir- Hinshelwood (L-H).

Méthode	Photocatalyse (TiO ₂ /UV)	Couplage (TiO ₂ /UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
k _r (mg .l ⁻¹ . min ⁻¹)	3.067	10.869
K (l. mg ⁻¹)	0.0134	0.0017
K _r .K (min ⁻¹)	0.0413	0.0186
R ²	0.970	0.987

Les courbes de la figure (VI-3) montrent une relation linéaire entre $\frac{1}{r_0}$ et $\frac{1}{DCO_A^0}$, et aussi les coefficients de corrélation R² sont satisfaisants, ce qui confirme les hypothèses faites et la validité du modèle pour les deux cas de traitement.

Le rapport entre la vitesse initiale et la concentration initiale du polluant rapporté également par d'autres auteurs, [Doong et al., 2000, Barka et al., 2008, Atheba., 2009], indique que l'adsorption pourrait jouer un rôle dans les réactions photocatalytiques, comme nous l'avons montré dans notre étude.

La connaissance de ces constantes permet de modéliser la vitesse et le taux de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant.

VI-2-1-2-Détermination du temps de demi-réaction

L'une des indications les plus utiles pour évaluer la vitesse d'une réaction chimique d'ordre un est le temps de demi-réaction, l'intégration de l'équation (IV-4) durant le temps de réaction nous donne :

$$t = \frac{1}{k_r \cdot K} \ln \left(\frac{DCO_0}{DCO} \right) - \frac{1}{k_r} (DCO - DCO_0) \quad \text{Eq. (VI-7)}$$

Pour $DCO = \frac{DCO_0}{2}$, le temps de demi-réaction estimé par la théorie de Langmuir-Hinshelwood est :

$$t_{\frac{1}{2}}^0 = \frac{0.5 DCO_0}{k_r} + \frac{\ln 2}{k_r K} \quad \text{Eq. (VI-8)}$$

Cette équation indique que le tracé de $t_{1/2}^0$ en fonction de la concentration initiale du polluant devrait être linéaire. Alors que le temps de la demi-réaction d'une réaction d'ordre 1 peut également être calculé par l'équation (VI-9) :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad \text{Eq. (VI-9)}$$

En substituant les constantes de vitesse et d'adsorption par leurs valeurs expérimentales dans les équations (VI-8) et (VI-9), le temps de demi-réaction estimé et apparent sont rapportés dans le tableau (VI-4).

Tableau (VI-4) : Le temps de demi-réaction estimé et apparent pour la dégradation d'huile par photocatalyse hétérogène.

DCO ₀ (mg/l)	$t_{1/2}^0$		$t_{1/2}$	
	Photocatalyse	Couplage	Photocatalyse	Couplage
310	67.32	51.52	86.64	57.76
656	123.72	67.44	138.62	69.31
984	177.20	82.53	231.04	99.02
1280	225.45	174.40	346.57	115.52

$t_{1/2}^0$: Le temps de demi-réaction estimé.

$t_{1/2}$: Le temps de demi-réaction apparent.

Le tableau (VI-4) montre l'effet de la DCO initiale sur $t_{1/2}^0$ et $t_{1/2}$ dans les deux cas. L'écart observé entre le temps de demi-réaction estimé et apparent devient de plus en plus grand avec l'augmentation de la DCO. Cela est probablement dû aux composés intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur, entraînant un écart des temps de demi-réaction.

VI-2-2-Cinétique d'adsorption sur charbon actif

La cinétique d'adsorption d'huile sur le CA a été réalisée à pH initial de la solution huileuse pour une concentration initiale de 100% d'eau huileuse, avec de masse de charbon actif de 1 g/l. Le temps d'équilibre d'adsorption d'huile sur le CA est : 90min (Chapitre IV paragraphe (IV-5-1) par contre la masse de charbon actif de 0.5g/l, et le temps d'équilibre d'adsorption d'huile sur le CA est : 60 min dans le cas de couplage photocatalyse puis adsorption sur charbon actif.

VI-2-2-1-Ordre cinétique de l'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette partie, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

L'équation du modèle cinétique du premier ordre (modèle Lagrangien) est de la forme:

$$\text{Log}_{10}(Q_e - Q) = \text{Log}_{10} Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{Eq. (VI-10)}$$

Avec Q_e et Q (mg/g) respectivement les quantités d'huile adsorbées à l'équilibre et a un temps 't', et k_1 (min^{-1}) constant cinétique de la réaction d'adsorption. Le tracé de $\log_{10}(Q_e - Q)$ en fonction du temps (t) pour l'huile donne une forme linéaire (figure (VI-5)).

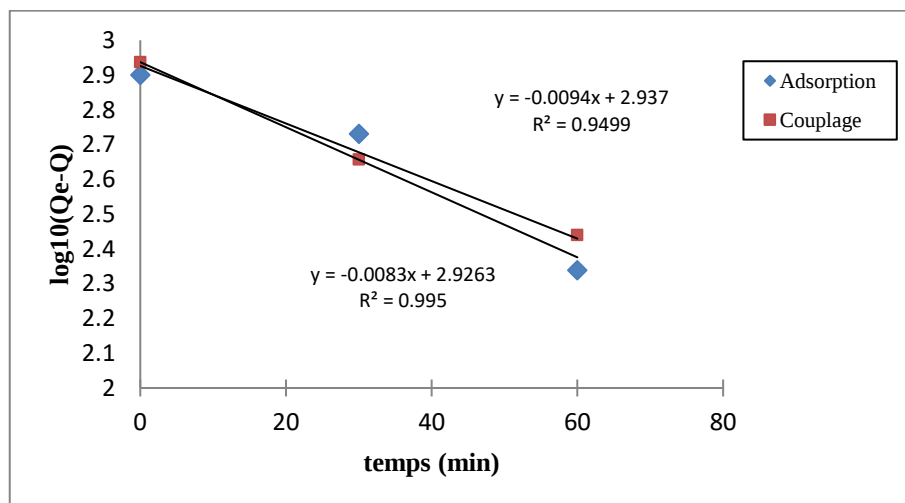


Figure (VI-5) : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre.

Les valeurs de k_1 ont été calculées à partir de la pente de ces droites dans les deux cas.

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme:

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q)^2 \quad \text{Eq. (VI-11)}$$

Avec k_2 (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\frac{1}{(Q_e - Q)} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad \text{Eq. (VI-12)}$$

La constante k_2 peut être déterminée à partir de la pente de la droite $1/(Q_e - Q)$ en fonction du temps (figure VI-6).

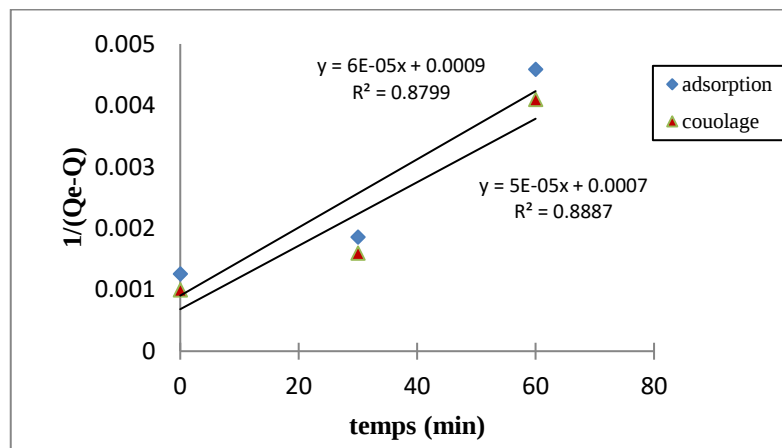


Figure (VI-6) : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites sont rassemblés dans le tableau (VI-5). Ce tableau indique que la valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du premier ordre était plus proche de 1 que ceux du modèle du deuxième ordre. Le modèle du premier ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du deuxième ordre dans les deux cas.

Tableau (VI-5) : Constantes cinétiques d'adsorption de l'huile pour les deux modèles.

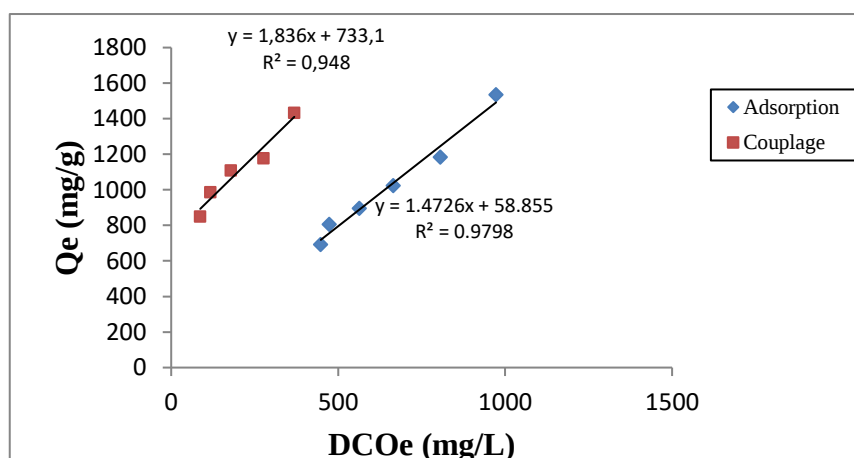
Modèle	Premier ordre		Deuxième ordre	
	K ₁	R ²	K ₂	R ²
Adsorption sur CA	0.0207	0.949	6E-05	0.879
Couplage	0.0184	0.995	5E-05	0.888

VI-2-2-2-Isothermes d'adsorption

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. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(DCO_e)$ (Figure (VI-7)).

L'exploitation de la formule $Q_e = f(DCO_e)$ sous sa forme linéaire de Langmuir (Figure (VI-8)) et également celle de Freundlich (Figure (VI-9)) nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (VI-6).


Figure (VI-7) : Isothermes d'adsorption d'huile sur CA

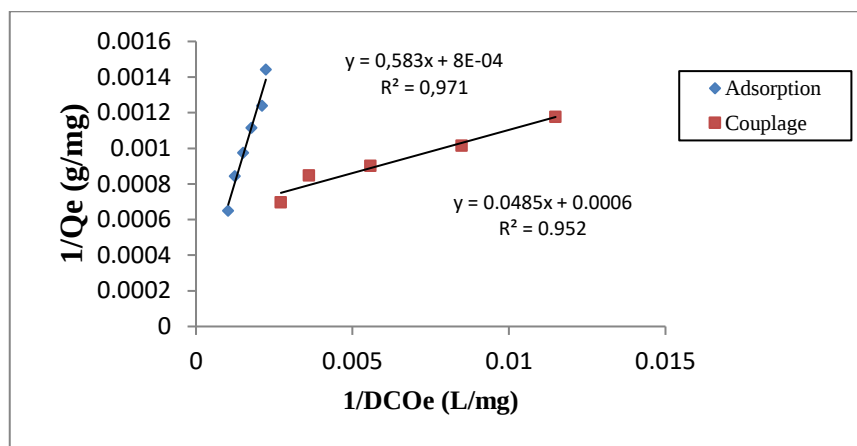


Figure (VI-8) : Modèle linéaire de Langmuir pour l'huile.

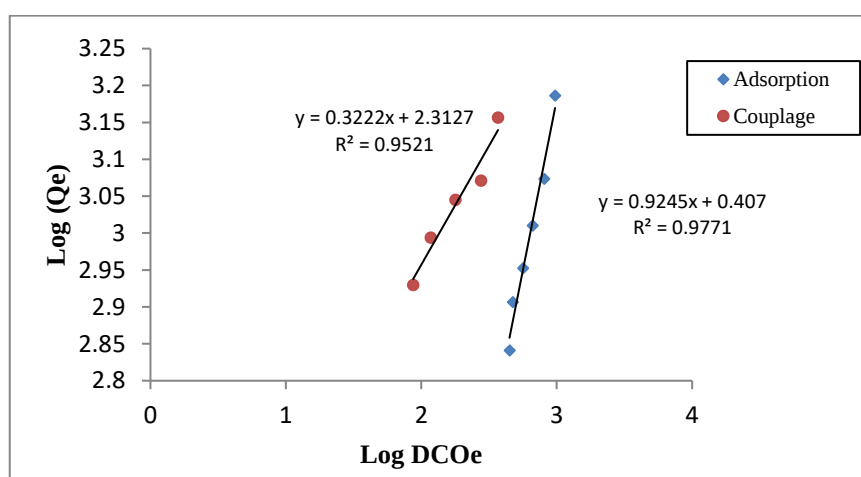


Figure (VI-9) : Modèle linéaire de Freundlich pour l'huile.

Tableau (VI-6) : Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption d'huile sur le CA.

Isothermes	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\max}(\text{mg/g})$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Adsorption	1250	0.0013	0.971	205.1	0.322	0.977
Couplage	1618.12	0.0127	0.952	2.552	0.924	0.952

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'huile sur le CA suit deux étapes. La première consiste en un recouvrement de la monocouche et la seconde, concernerait l'adsorption multicouche.

VI -3-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'adsorption.

- ❖ Concernons l'étude cinétique de dégradation photocatalytique ((TiO₂/UV) et (TiO₂/UV/Fe²⁺/H₂O₂) des huiles réalisée dans ce travail est décrite de façon satisfaisante par le modèle Langmuir- Hinshelwood. La connaissance de ces paramètres permet de modéliser la vitesse et le taux de dégradation en fonction de la concentration initiale d'huile (DCO).
- ❖ L'étude et la modélisation des cinétiques d'adsorption d'huile par les deux cas (l'adsorption sur CA seule et l'adsorption sur CA après le traitement par la photocatalyse) a permis de dégager plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir la cinétique d'adsorption :
 - La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo premier ordre.
 - La capacité d'adsorption de l'huile s'est avérée plus importante.
 - L'isotherme d'adsorption est de type: Langmuir (L) ou Freundlich.

Conclusions Générale et Perspectives

Comme nous l'avons rappelé tout au long de ce manuscrit, la dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Les rejets huileux posent un problème environnemental car ils peuvent être toxiques, non biodégradables et résistants à une destruction par les méthodes de traitement physicochimiques classiques. Pour ce type de polluants, il faut donc trouver une méthode efficace en vue de leur élimination des huiles provenant des effluents d'industries. Parmi les procédés de dépollution, la photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV) apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application et apparaît comme une alternative technologique; en effet, elle permet une destruction et l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques parmi eux les huiles.

Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique. Par sa stabilité, son activité photocatalytique ainsi que son prix abordable, le TiO_2 est pris comme solide photo actif de référence

Cette étude a pour objet un nouveau procédé de traitement des eaux usées industriels chargés en matière organique huileux et difficilement traitables uniquement par voie photocatalytique. Ce procédé couple l'oxydation photocatalytique par le Réactif de Fenton ou / et avec l'adsorption sur charbon actif.

Le procédé couplé dans ce travail configuré selon deux méthodes : une méthode dans laquelle l'effluent aqueux et les catalyseurs ($\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sont introduits simultanément et on utilise l'UV artificiel au sein d'un unique réacteur, et une méthode séquentielle comportant une phase d'oxydation par photocatalyseur TiO_2 suivie d'une phase d'adsorption sur CA.

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.

Aussi pour éliminer les polluants réfractaires aux traitements classiques, l'adsorption est le procédé économiquement le plus intéressant. Le principal inconvénient de cette technique est que les polluants sont déplacés d'une phase liquide vers une phase solide sans être détruits. L'élimination complète de ces polluants ne peut être obtenue

qu'en utilisant une technique destructrice d'oxydation qui s'avère généralement beaucoup plus couteuse.

Une combinaison de ces deux types de techniques a alors été envisagée sous la forme d'un procédé séquentiel. Ce procédé enchaîne des cycles constitués d'une première étape d'oxydation photocatalytique et une seconde étape d'adsorption.

Dans cette étude, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la pollution / dépollution des eaux usées et du procédé photocatalytique. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant deux grandes parties : Le système étudié et les outils expérimentaux utilisés, et les études de la dégradation photocatalytique des eaux huileuses dans un photoréacteur de laboratoire.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de la qualité des eaux usées huileuses, Au terme de cette analyse, nous avons montré que les eaux huileuses choisies sont des effluents liquides acides extrêmement polluants à cause de leur teneur élevée en DCO, DBO₅ et MES dont les valeurs sont supérieures aux normes.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur des échantillons des eaux huileuses sans dilution avec une DCO initiale d'environ de ± 1280 mg d'O₂/l à pH libre. Le processus de dégradation d'huile a été suivi par la demande chimique en oxygène (DCO) afin d'évaluer le taux d'élimination d'huile et le temps nécessaire pour leur dégradation.

D'après l'étude expérimentale, nous pouvons conclure les résultats suivants :

La photolyse des huiles a montré que l'oxydation est négligeable en absence de photocatalyseur, puisque la diminution de la concentration d'huile est après cinq heures est de 4% de la DCO.

Les résultats obtenus montrent que les procédés d'oxydation avancée (la photocatalyse hétérogène ou le Réactif de Fenton) et le procédé classique (adsorption sur charbon actif) permettent de déconcentrer les eaux huileuses.

Dans la première partie des études expérimentales, on montre que le taux d'abattement de la DCO est sensible à la concentration d'huile et du pH de la solution d'eau huileuse. Vu la concentration et la complexité de la composition des eaux huileuses, l'influence de ces paramètres sur l'élimination d'huile semble être limitée. Et aussi Nous

avons montré qu'il existe une quantité optimale de catalyseur (TiO_2). Cette quantité est généralement fonction de la surface et du volume irradié du réacteur. La photocatalyse serait plus un phénomène de surface qu'une quantité massique de catalyseur à irradier. La réalisation d'un réacteur pour traiter de grands volumes d'eau reviendrait donc à agrandir la surface exposée à la lumière de ce réacteur. Le meilleur taux d'élimination obtenu pour une concentration de TiO_2 égale à 0.8 g/l et un pH égal à 6 ± 5 , correspondant à un taux d'élimination de 58% de la DCO.

Concernant la mise en œuvre de la réaction d'oxydation par Réactif de Fenton des eaux huileuses, les résultats obtenus montrent que les paramètres expérimentaux ;

(Concentration de Fe^{+2} , de H_2O_2 , la température, la quantité de matière huileuse, et le pH) ont un effet sensible sur l'amélioration de la réduction de la DCO (62%).

L'adsorption d'huile en régime statique, sur le charbon actif et l'influence de certains paramètres (pH, température, vitesse d'agitation, ...) sur l'adsorbât ont été étudiées et discutées. Cette étude prouve que le charbon actif peut éliminer l'huile des solutions aqueuses huileuses (65% de la DCO).

Dans la deuxième partie d'étude ; le couplage photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV) et d'autre procédé à savoir le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ou avec l'adsorption sur charbon actif (CA) a montré une nette amélioration de la qualité de l'eau en terme couleur, turbidité et DCO par rapport au processus de photocatalyse hétérogène individuel dans des conditions optimisées

Le couplage photocatalyse et le Réactif de Fenton constitue un processus très efficace pour le traitement d'eaux huileuses avec une concentration de substances difficilement biodégradables.

Le couplage photocatalyse et adsorption sur charbon actif serait un processus vraiment innovant pour la dépollution de l'eau huileuse. En effet la technologie d'adsorptions pour la séparation, grâce à leurs propriétés a déjà montré qu'elle était compétitive sur le plan des temps, de la facilité d'utilisation, de la réduction de l'impact sur l'environnement et du positionnement dans les procédés intégrés pour le retrait de certains composés indésirables.

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de dégradation et d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique), nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Plusieurs modèles comme le modèle de Langmuir-Hinshelwood sur surface hétérogène, les modèles d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sont appliqués en système batch dans le but de décrire le phénomène de dégradation et de transport de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant ;

La cinétique d'oxydation photocatalytique hétérogène est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour les deux cas de traitement ((TiO₂/UV) et (TiO₂/UV/Fe²⁺/H₂O₂)).

Le modèle du premier ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption sur charbon actif par rapport au modèle du deuxième ordre dans les deux cas. Et les résultats obtenus montrent qu'en générale les isothermes d'adsorption sont conformes aux deux modèles Freundlich et Langmuir.

Perspectives d'avenir

L'étude de la dégradation photocatalytique d'huile dans les eaux huileuses a été réalisée en présence de photocatalyseur commercial (TiO₂) en suspension. Elle a montré qu'il était tout à fait efficace pour éliminer l'huile. L'utilisation de catalyseur supporté est une solution alternative aux surcoûts qu'occasionnerait l'étape de filtration des particules de TiO₂ en vue d'une utilisation industrielle du procédé.

Nous avons montré aussi qu'il était possible de traiter de l'eau contenant l'huile par photocatalyse hétérogène couplée avec d'autres méthodes. Cependant, nous avons utilisé la lumière artificielle et de petits volumes de solution (500 mL). Le traitement des eaux usées nécessite des volumes beaucoup plus grands et par conséquent l'utilisation de la lumière artificielle pourrait entraîner un surcoût trop important pour les pays en voie de développement, d'où l'idée d'utiliser la lumière naturelle (le soleil) comme source lumineuse. Cette énergie gratuite est accessible à tous et particulièrement abondante dans les régions du sud de l'Algérie. Nous rappelons que des études de photocatalyse ont déjà montré l'efficacité de la lumière naturelle, il est possible d'imaginer un développement de ce procédé en utilisant le rayonnement solaire.

Enfin, les méthodes étudiées dans ce travail du traitement d'eau huileuse et sa mise en œuvre ont donné d'excellents résultats à plusieurs égards où les objectifs visés ont été atteints et dépassés en termes de qualité des eaux traitées et rejetées, et la méthodologie pourrait aisément être déployée avec succès dans les installations de traitement d'eau de différentes filières industrielles du raffinage pétrolier dans les régions telles que Hassi Messaoud, HaoudBerkaoui et Gassi Touil (Algérie).

***Références
bibliographiques***

A

- Abouzlam Manhal, *Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique*. Thèse de doctorat, 2006.
- Andreozzi R., V Caprio Insola A., MarottR., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today 53: 51-59. 1999.
- Arslan Alaton I., Teksoy S., *Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity*. Dyes and Pigments 73, 31- 39. 2007.
- Asselin M.; P. Drogui; S. K. Brar; H. Benmoussa et J. F. Blais. *Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process*. Journal of Hazardous Materials, 151 (2- 3): 446-455, 2008.
- Atheba G.P., *Traitement des eaux par action combine de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé*, Thèse de doctorat de université Paul Verlaine Metz, 2009.

B

- Bahnemann, D.W. *Photocatalytic detoxification of polluted waters*. In: The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, 285-351, 1999.
- Barakat, M.A, Tseng, J.M. and Huang, C. P., "*Hydrogen Peroxide - Assisted Photocatalytic Oxidation of Phenolic Compounds*", Appl. Catal., B., Vol. 59, p. 99–104. 2005.
- Bauer R., Hofstadler K., Novalic S., Heisler G., Environ. Sci. Technol. 28, 670-674, 1994.
- Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P. *The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments*, Catal. Today, 53, 131–144, 1999.
- Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconi A. *Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France*. Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile-de-France, 2005.
- Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., *Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment*. Journal of Hazardous Materials 143, 128-134, 2007.

- Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., *Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water*. Water Air Soil Pollut 105, 685–700.1998.
- Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez JR., Tierno JC., *Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment*. Water Sci Technol 44; 103-8.2001.
- Benatti C.T., Granhen Tavares C.R., Guedes T.A., *Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology*.Journal of Environmental Management 80, 66-74. 2006.
- Brillas E., Casado J., *Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment*. Chemosphere 47, 241-248. 2002.
- Brisset J.L., Roussy J., Pétrier C., Gondrexon N., Evstratov A., *Coordinateur Eugen Hnatuic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants*. Tec et Doc, 159- 217.2002.
- Brunauer. S, Emmett. P.H, Teller. E, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society 60, 309–319, 1938.
- Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.C et Ross A.B.,*Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O-) in aqueous solution*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 513-759.1988.

C

- Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe*. Water Research 39, 3891-3899.2005.
- Cerniglia, C.E., *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons*, in: Rosenberg, E. (Ed.), *Microorganisms to Combat Pollution*. Springer Netherlands, 227–244. 1992.
- CHEBLI Derradji, *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*, Thèse de Doctorat, 2012.

- Chen S., Sun D., Chung J.S., *Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment*. Journal of Hazardous Materials 144, 577-784.2007.
- Chergui S., Bouafia et Alloune R., *Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications*, Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen pp.163 – 170, 2007.
- Chromostat N., J. De laet, M. Doré, H. Sutty et M. Pouillot, *Étude de la dégradation de triazine par O_3/H_2O_2 et O_3 . Cinétique et sous-produits de dégradation*. Water Supply, 11, 149-157.1993.
- Crini G., *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*. Progress in Polymer Science 30, 38-70. 2005.
- Crissot F. *Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, 1996.

D

- De Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., J.A., *Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent*, Chemosphere, Kidlington, 85-90.2001.
- Debellefontaine H., Striolo Ph., Chakchouk M., Foussard J-N., Besombes-Vailhe J., *Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets queux phénolés*. Revue des sciences de l'eau 5, 555-572. 1992.
- Drogué Patrick, Zavisla F., G. Mercier and J.F. Blais.. *In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents*. J Appl Electrochem 39:2397-2408. 2009.
- Dincer A.R., Karakaya N., Gunes E., Gunes Y. *Removal of COD from oil recovery industry wastewater by the advanced oxidation processes (AOP) based on H_2O_2* , Journal Global NEST, Vol 10, No 1, 31-38, 2008.
- Doré M.. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. TEC. DOC. LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, 505,1989.

E

- ENSPM, Revue de Protection de l'Environnement, *Amélioration De la Qualité Des Eaux*, École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, Formation Industrie - IFP Training, 2005.

F

- Fenton H J H, Journal of Chemical Society, 65, 1894.
- Flotron V, *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles*. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.2004.
- Franca A.S., Oliveira L.S., *Fixed-Bed Adsorption Studies. In: Sorption Processes and Pollution. Ed.*, Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 3, 79-106.2010.
- Franken R.O.G., Baars A.J., Crommentuijn G.H., Otte P. *Proposal for revised intervention values for petroleum hydrocarbons on base of fractions of petroleum hydrocarbons*. Rapport RIVM 711701015. RIVM, Bilthoven, NL. 1999.
- Fujishima A. et K. Honda. *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature, 238 (5358), 37-38, 1970.
- Furman M., *Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air*. Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine E.N.S.I.C.-NANCY.2006.

G

- Gao Y., Yang M., Hu J., Zhang Y., *Fenton's process for simultaneous removal of TOC and Fe^{2+} from acidic waste liquor*. Desalination 160, 123-130. 2004.
- Georgi A., Scierz A., Trommler U., Horwitz C.P., Collins T.J., Kopinke F.-D, *Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range*. Applied Catalysis B: Environmental 72, 26-36. 2006.
- Gerischer H. et A. Heller. *The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles*. The Journal of Physical Chemistry, 95 (13): 5261-5267, 1991.
- Gernjak W., Fuerhacker M., Fernandez-Ibanez P., Blanco J., Malato S., *Solar photo-Fenton treatment—process parameters and process control*. Appl. Catal. B: Environ. 64, pp. 121-130, 2006.
- Gryta M.; K. Karakulski et A. W. Morawski. *Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD*. Water Research, 35 (15): 3665-3669, 2001.

- Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., Maldonado M. I., Herrmann J.-M., *Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications*, Appl. Catal. B : Environ., 46, 319, 2003.
- Guivarch E. Z., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques*. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., *Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater*. Journal of hazardous materials B136, 763-769, 2006.

H

- Haddou M., *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France, 2010.
- Harir M., *phototransformation de l'imazamox en milieu aqueux par excitation directe et indirecte : étude cinétique et caractérisation des photoproduits*, Thèse de doctorat d'université 4 Avenue Ibn Battouta, Rabat – Maroc, 2008.
- Hermann J.M., Guillard C., Disdier J., *Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry 3. 417-422.2000.
- Hernandez R., M. Zappi, J. Colluci et R. Jones. *Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water*. Journal Hazard. Mater., 92, 33-50. 2002.
- Herrmann M., Monnet C., Dussaud S., Malato J., et Blanco M., *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today 53 115-129, 1999.
- Ho Y.S., Chiang C.C., *Sorption studies of acid dye by mixed sorbents*, Adsorption, 7, 139, 14. 2001.
- Huchon R., *Évaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports Application à la conception d'un photoréacteur pilote*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1. 2006.

I

- Ioan I., Wilson S., Lundanes E., Neculai A., *Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation*. Journal of hazardous materials 142, 559-563. 2007.
- Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., *Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system*. Bioresource Technology 61, 163-170.1997.

J

- J. R. Portela, J. Lopez, E. Nebot, E. Martinez de la Ossa, *Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation*. J. Hazard. Mater, B88, 95-106. 2001.
- Journal officiel de la république Algérienne N° :26 .23/.4/2006

K

- Kang Y.W., Cho M-J., Hwang K-Y., *Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test*. Wat. Res. 33 No 5, pp 1247-1251.1999.
- Karakulski K.; W. A. Morawski et J. Grzechulska. *Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic processes*. Separation and Purification Technology, 14 (1-3): 163-173.1998.
- Klamklang Songsak, *Restaurant wastewater treatment by electrochemical oxidation in continuous process*. These de l' INP Toulouse; France, 2007.
- Koller E, Génie chimique. L'usine nouvelle, Dunod-Paris, pp : 38.2001.
- Kurt U., Avsar Y., Gonullu M.T., *Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types*. Chemosphere 64, 1536-1540.2006.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J., *Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent*, Water Res., Vol. 33, p. 2110, 1999.

L

- Lair A. *Etude de la dégradation des hydrocarbures par photocatalyse: application au traitement des eaux de cales*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- Larpent C. *Tensioactifs*. Techniques de l'ingénieur, traité constantes physicochimiques K342 : 1-14. 1995.
- Lee, H.S.; Hur, T.; Kim, S.; Kim, J.H.; Lee, H.I. *Effects of pH and surface modification of TiO₂ with SiO_x on the photocatalytic degradation of a pyrimidine derivative*. Catal. Today, 84, 173–180, 2003.

- Leong, Soo Kwan and Bashah, NurAlwani Ali. *Kinetic Study on COD Removal of Palm Oil Refinery Effluent by UV-Fenton*. APCBEE Procedia 3, Vol. 6 – 10. 2012.
- Lijzen J.P.A., Baars A.J., Otte P.F., Rikken M.G.J., Swartjes F.A., Verbruggen E.M.J. and van Wezel A.P. *Technical evaluation of the intervention values for soil/sediment and groundwater*. RIVM rapport 711701023. RIVM, Bilthoven, NL. 2001.
- Linsebigler A., Lug L., Yatesj T., *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, Vol.95, pp 735-758, 1995.
- Liu R., Chiu H.M., Shiau C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., *Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes*. Dyes and Pigments 73, 1-6. 2007.
- Lucas, M. S., Peres, J. A. *Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study*. Journal of Hazardous Materials, 168(2-3), 1253-1259. 2009.

M

- Malato S., Blanco J., Campos A., Caceres J., Herrmann J.M., Fernandez-Alba R., *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 42, pp 349-357, 2003.
- Martins A.F., Vasconcelos T.G., Wilde M.L., *Influence of variables of the combined coagulation–Fenton-sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent*. Journal of Hazardous Materials B127, 111–119. 2005.
- Matthews R., Pelizzetti E., Schiavello M., Eds. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer: Dordrech, 1991.
- McKay G., *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, 186 p. 1996.
- Mokhbi. Y, Korichi. M, S.H. Mohammed, C. Khaoula, *Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂*, Energy Procedia 50- 559–566, 2014.
- Molina R., Martínez F., Melero J.A., Bremner D.H., Chakinala A.G., *Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H₂O₂ process: Multivariate study by factorial design of experiments*. Applied Catalysis B: Environmental 66,198-207.2006.
- Mota A. L. N., Albuquerque L. F., Beltrame L. T. C., Chiavone-Filho O., Machulek Jr.A., Nascimento C. A. O., *Advanced oxidation processes and their*

application in the petroleum industry , Brazilian Journal of Petroleum and Gas, Vol. 2, n. 3, p. 122- 142, 2008.

- Mukherji A.; C. H. Sun; S. C. Smith; G. Q. Lu et L. Z. Wang. *Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba5Ta4O15 under solar irradiation*. Journal of Physical Chemistry C, 115 (31): 15674-15678.2011.

N

- Neyens, E.; Baeyens, J.; Weemaes, M.; Deheyder, B. *Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge*. J. Hazard. Mater. B 98, 91–106. 2003.
- Nieto, LM, Hodaifa, G, RodrÃguez, S, GimÃcnez, JA, &Ochando, J. *Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction*. Chemical Engineering Journal, 173(2), 503-510. 2011.
- Nogueira, R.F.P. Paterlini,;Trovo, A.G.; W.C. *Evaluation of the combined solar TiO₂/photo- Fenton process using multivariate analysis*. Water Sci. and Technol. 49 (4), 195–200. 2004.
- Nozik A. J. et R. Memming. *Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces*. Journal of Physical Chemistry, 100 (31): 13061-13078. 1996.

O

- Ollis D. F., Pelizzeti E., Serpone N., *Environmental. Sciences & Technologie*, Vol. 25, p. 87, 1984.

P

- Paillard H. *Étude de la minéralisation de la matière organique dissoute en milieu aqueux dilué par ozonation, oxydation avancée O₃/H₂O₂ et ozonation catalytique hétérogène*. Thèse de Doctorat de l'université de Poitiers, Poitiers, France,1994.
- Parsons S. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p. 2004.
- Pelizzetti E., Schiavello M., Kluwer R.W., *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Dortdrech, 1991.
- Peller J.; O. Wiest et P. V. Kamat. *Synergy of combining sonolysis and photocatalysis in the degradation and mineralization of chlorinated aromatic compounds*. Environmental Science & Technology, 37 (9): 1926-1932. 2003.
- Perez, M.; Torrades, F.; Garcia-Hortal, J. A.; Domenech, X.; Peral J. *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. Appl. Catal., B36 (1), 63- 74, 2002.

- Pichat P., Disdier J., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C., Catal. Today, Vol. 63, pp 363, 2000.
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36, 1-84, 2006.
- Pore J. , *Les dispersions aqueuses, Suspensions, Emulsions, Mousses*, Le Cuire, Paris, 1978.
- Pramauro E. and Vincenti M. *Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions*. Environ. Sci. Technol. 27. 1993.

Q

- Qamar M., Saquib M., Muneer M., Desalination 171 pp185-193, 2006.
- Qiang Z., Chang J.H., Huang C.P., *Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes*. Wat. Res 37, 1308-1319. 2003.
- Queffeuilou A., *Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatile (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides*, Thèse de doctorat d'université Nancy ,2009.

R

- Rachu Srayut, *Contribution a la mise au point d'un logiciel de calcul de procédés et filières de traitement d'eaux résiduaires huileuses*, Thèse de Doctorat, I.N.S.A. Toulouse, 2005.
- Rajeshwar K. *Photoelectrochemistry and the environment*. Journal of Applied Electrochemistry, 25 (12). 1995.
- Rejesk F. *Analyse des eaux Aspects règlementaires et techniques*. Édition CRDP. Paris. 785p. 2005.
- Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O., *Stabilized leachates:sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process*. J. Hazard Mater. 116, 95–102. 2004.
- Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., *Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines*, J. Hazard. Mater, 96, 277–290.2003.
- Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., *Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent*.J.Agric. Food Chem 49, 1873-1880.2001.

- Rodier J., Legube B., Merlet N., Brunet R. *L'analyse de l'eau*, 9^{ème} Edition Dunod, Paris, France. 2009.

S

- Saïen, J. and Nejati, H., *Enhanced Photocatalytic Degradation of Pollutants in Petroleum Refinery Wastewater under Mild Condition*", Journal of Hazardous Materials, Vol. 148, Pp. 491–495. 2007.
- San Sebastián Martínez N., Fíguls Fernández J., Font Segura X., Sánchez Ferrer A., *Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent*. Journal of Hazardous Materials B101, 315–322.2003.
- Sawyer C., Mccarty P., Parkin G. *Chemistry for environmental engineering and science Book*, 5th edition, Mcgraw-Hill, 2003.
- Simon J., Dauby C., Nonet B.S., *Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)*, Revue Scientifique des ISILF n°22, 2008.
- Srijaroonrat P. *Nouvelles techniques de traitement des émulsions hydrocarbure-eau non stabilisée: ultrafiltration et couplage coalesceur-hydrocyclone*. Thèse de doctorat, INSA-Toulouse, 1998.
- Striolo P. *Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O.* Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.1992.
- Syed Nabeel A. et Waseem H., *Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review*, Nanotechnology, 29-342001 (30pp) 2018.
- Sun D., Nakajima A., Watanabe I., Watanabe T., Hashimoto K., *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 136, 111-116, 2009.

T

- Talini, I., Anderson, G.K. *Interference of Hydrogen Peroxide on the Standard COD Test*. Water Research, Vol. 26, No. 1, pp. 107- 110, ISSN 0043-1354.1992.
- Tanaka K., Capule M. F. V., Hisanaga T. *Effect of Crystallinity of TiO₂ on Its Photocatalytic Action*. Chem. Phys. Letters, 187 (1-2), 73-76. 1991.
- Tony, Maha A.; Zhao, Y. Q.; Purcell, Patrick J.; El-Sherbiny, M.F. *Evaluating the photo-catalytic application of Fenton's reagent augmented with TiO₂ and*

ZnO for the mineralization of an oil water emulsion. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 44 (5): 488-493.2009.

- Trinh T, Tri Dang, S. T. T. Le, D. Channei, W. Khanitchaidecha, A. Nakaruk, *Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process*, Res Chem Intermed 42:5961–5974, 2016.

V

- Vanina Flotron, *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires*, Thèse de Doctorat, 2004.

W

- Wang N., Li X., Mele G., Wang Y., Quan X., Chen G., *Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂nanotube fabricated by anodic oxidation method*, Chemical Engineering Journal, Vol. 146, pp 30-35, 2009.
- Wang S, *A Comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater.* Dyes and Pigments 76, 714-720.2008.
- Weber. W.J, P. Mc Ginlet, L. E.KTZ. *Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport*, Water Research, 499-528. 1991.
- Weber WJ., Morris J., *Kinetics of adsorption on carbon from solution*, *Journal of the Sanitary Engineering, Division*, Proceedings of the American Society of Civil Engineers 31, 59, 1996.
- Woo O. T.; W. K. Chung; K. H. Wong; A. T. Chow et P. K. Wong. *Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Intermediates identification and toxicity testing.* Journal of Hazardous Materials, 168. 1192-1199. 2009.

Z

- Zaviska François, Drogui Patrick, Mercier Guy et Jean-François Blais. *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 / Journal of Water Science, Vol. 22, n° 4, p. 535-564. 2009.
- Zhang R. B.; L. Gao et Q. H. Zhang. *Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO₂ prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium.* Chemosphere, 54 (3): 405-411.2004.

Annexes

ANNEXE A

Chimie du Fe(II) en solution aqueuse

Les ions ferreux en solution acide se présentent sous différentes formes acido-basiques. A des pH inférieurs à 1, Fe^{2+} se présente principalement sous la forme du complexe aqueux $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

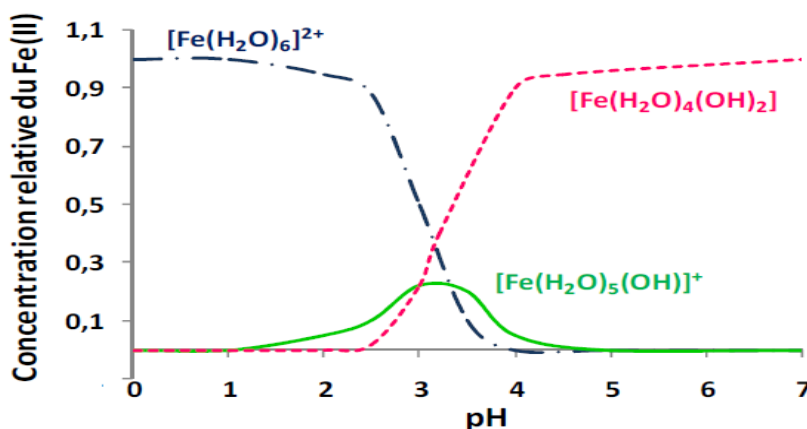
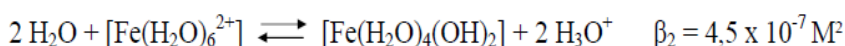
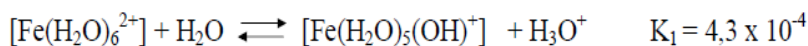
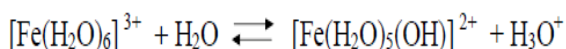


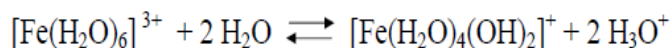
Figure (A-1) : Spéciation du Fe(II) en solution aqueuse en fonction du pH. $[\text{Fe}(\text{II})]_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$, température = 25 °C.

Chimie du Fe(III) en solution aqueuse

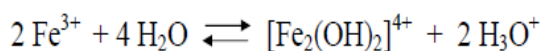
La chimie du Fe(III) en solution aqueuse est comme celle du Fe(II) très dépendante du pH. A pH acide, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ représente l'espèce prédominante mais lorsque le pH augmente, il y a hydrolyse (Eqs. Suivantes).



$$K_1 = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$



$$K_2 = 1,3 \times 10^{-8} (\text{mol L}^{-1})^2$$



$$K_3 = 1,3 \times 10^{-3}$$

La Figure (A-2) représente la fraction molaire relative des espèces ferriques dans l'eau en fonction du pH, pour une concentration totale de Fe(III) de 1 mM.

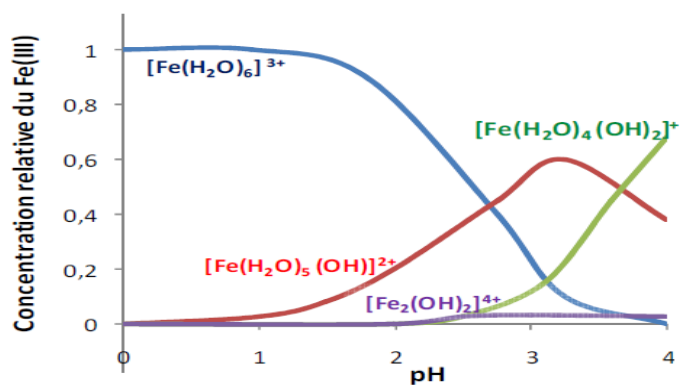


Figure (A-2) : Spéciation du Fe(III) en solution aqueuse. $[\text{Fe(III)}]_{\text{totale}} = 1 \text{ mM}$; $I = 0,1$;
Température = 25 °C.

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- 1) la surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène)
- 2) les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées),
- 3) toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- 4) à adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées,
- 5) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- 6) un site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- 7) la réaction d'adsorption est réversible.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

$$Q_e = \frac{K Q_{\max} C_e}{1 + K C_e}$$

Où (Q_e) est la quantité de substrat adsorbée à l'équilibre sur l'adsorbent (mg/ g), (C_e) est la concentration en polluant d'équilibre en solution (mg /L), $Q_{\max}$ est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg /g), et K est la constante d'adsorption de Langmuir (L /mg)

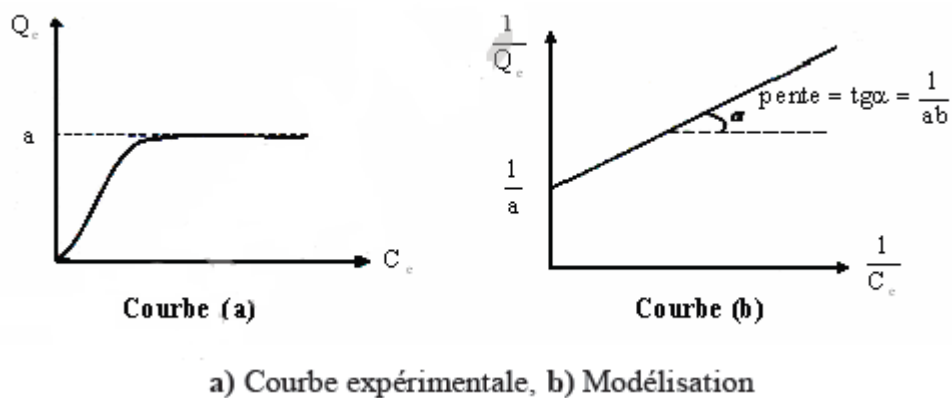


Figure (B-1) : Isothermes d'adsorption de modèle Langmuir.

Si les hypothèses de Langmuir sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique r est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur, notée Q , ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté θ

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k_r \frac{Q_e}{Q_{\max}}$$

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale r_{L-H} comme fonction de la concentration C .

$$r_{L-H} = \frac{k_r K C}{1 + K C}$$

ANNEXE C Méthode colorimétrique de mesure de la DCO (Méthode Hach 8000)

Cette méthode (appelée aussi Méthode de Digestion par réacteur) est en particulier utilisée pour l'analyse de l'eau de mer et des eaux résiduaires. L'oxydation s'effectue à chaud, en milieu acide et en présence d'un excès d'oxydant puissant, le dichromate de potassium. Les composés organiques oxydables réduisent l'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en ion chrome (Cr^{3+}) de couleur verte.

Les tubes à DCO (Hach) contiennent les réactifs en quantité nécessaire selon la gamme utilisée. Le réactif DCO comprend aussi des sels d'argent et de mercure : L'argent est un catalyseur et le sel de mercure est utilisé pour empêcher, en le complexant, l'interférence de l'ion chlorure. La gamme $0\text{-}1500\text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ a été choisie pour notre étude. Dans la méthode colorimétrique et pour la gamme considérée, la quantité de Cr^{+3} produite est mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV à une longueur d'onde de 620 nm qui affiche directement la valeur de la DCO (Standard Méthodes, 1997). Pour déterminer la DCO par cette méthode, certains échantillons ont dû être dilués pour obtenir une concentration en DCO correspondant à la gamme des tubes standards.



Figure (C-1) : Four Thermostat DRB 200 et spectrophotomètre DR/900

Le four Thermostat DRB 200 (Figure C-1) est préchauffé à 150°C . 2 ml d'échantillon, dilué ou non, sont introduits dans le tube DCO. Une fois refermé, le tube est retourné plusieurs fois pour mélanger son contenu, puis placé dans le four à 150°C pendant 2 heures. Généralement, plusieurs échantillons différents sont préparés en même temps car

nous avons un four disposant de 15 emplacements, un blanc a l'eau déminéralisée est toujours préparé dans les mêmes conditions.

Après les 2 heures, on laisse refroidir les tubes pendant 20 minutes dans le four jusqu'à 120°C environ. Puis les tubes sont retirés, retournés encore plusieurs fois, laissés refroidir a température ambiante et décantés.

Après avoir fait le réglage du zéro de l'appareil avec le blanc, les tubes sont placés dans le spectrophotomètre DR/900 un a un : la valeur de la DCO correspondant a l'échantillon analyse est directement lue sur l'afficheur numérique (en mg.L^{-1}). Pour vérifier la précision de la méthode, nous avons analysé des solutions standards de concentrations connues.

ANNEXE D Eau huileuse : avant, pendant et après le traitement par traitement couplé (photocatalyse hétérogène / Réactif de Fenton).



Instruments de mesure utilisés



Turbidité-mètre



pH mètre



Dessiccateur



Etuve

Communications et publications

Communications

1. Y. MOKHBI, M. KORICHI, R. MOKHNACHE et S. SAOULI, (*Evaluation de l'Efficacité de l'Oxydation Avancée par la Photocatalyse Hétérogène UV/TiO₂ pour la Dépollution des Eaux Usées*) Participation au Première Colloque International Procédés & Environnement de génie des procédés, (CIPRENV'11), **12-13/4/2011 ; Ouargla.**
2. Yasmina MOKHBI, Mourad KORICHI, Salah SAOULI, (*Dégradation photocatalytique d'acide benzoïque et du phénol dans un réacteur fermé parfaitement agité*) Participation aux 1^{ères} Journées Internationales de Chimie Organométallique et Catalyse (JICOC).**06-09/2/2012 ; Ouargla,**
3. Yasmina MOKHBI, Mourad KORICHI, Khadra MOKADEM, Salah SAOULI (*Dégradation de polluants organiques en solution aqueuse*) Participation au Séminaire International sur l'énergie (SEN2012). **25-27/3/ 2012 ; Alger**
4. Yasmina MOKHBI, Mourad KORICHI, Khaoula CHAOUICHE (*Application de la catalyse hétérogène pour l'élimination des polluants organiques non biodégradables*) Participation aux 2^{èmes} Journées Internationales de Chimie Organométallique et Catalyse (JICOC) **17-18/2/2014 ; Ouargla**
5. Yasmina MOKHBI, Mourad KORICHI, Hadj Mohammed SIDROUHOU, Khaoula CHAOUICHE, (*Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂*), Participation à la Conférence Internationale des Technologies et matériaux pour l'environnement des énergies renouvelables et la durabilité (TMREES14) **10-13 / 04 / 2014 ; Beyrouth Liban.**
6. Yasmina MOKHBI, Mourad KORICHI, Zineb AKCHICHE, *Combining Fenton's reagent with heterogeneous photocatalytic oxidation: in the treatment of oily industrial wastewater.* Participation in the 4th International Conference on Green Energy and Environmental Engineering **22 - 24 / 04 / 2017 – Sousse, Tunisia**

Publications

- 1- *Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂*; **Energy Procedia 50 (2014) 559 – 566.**
- 2- *Combined photocatalytic and Fenton oxidation for oily wastewater treatment*; **Applied Water Science (2019) 9:35**