

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



**FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

Master

**Spécialité : Génie des procédés
Option : Génie d'environnement**

Présenté par :

Karrout Om Elkhire

Thème

**Traitement des effluents non dégradables
dans les eaux usées par le réactif de fenton
(H_2O_2/Fe^{2+})**

Soutenu publiquement le : 10 /06/2015

Devant le jury composé de :

M^{lle} Zineb HACINI	Maitre assistant- A	Université Kasdi Merbah Ouargla	Présidente
M^{me} Soulef BEN ABEDASSLAM	Maitre assistant- A	Université Kasdi Merbah Ouargla	Examinatrice
M^{lle} Yasmina MoKHBI	Maitre assistant- A	Université Kasdi Merbah Ouargla	Promotrice

Année universitaire : 2014/2015.

Résumé:

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants. Ainsi, la problématique des micropolluants organiques apparaît aujourd'hui comme un enjeu majeur dans le traitement des eaux résiduaires industrielles.

Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques en vue de générer des espèces radicalaires très réactives vis-à-vis des polluants organiques.

L'objectif principal de ce travail est de présenter et d'argumenter par une étude de cas par l'oxydation au H_2O_2 sur le traitement des effluents industriels.

Mots clés : dépollution, Oxydation avancée POA, radicaux $\cdot OH$, photocatalyse hétérogène, photocatalyseur TiO_2 , UV .

ملخص:

التطور الكبير للأنشطة الصناعية نتيجة حتمية لزيادة النفايات في المصبات. وبالتالي يؤدي إلى ملوثات عضوية دقيقة ظهرت باعتبارها تحديا كبيرا في معالجة مياه الصرف الصناعي. المعالجة الكيميائية بطريقة فانتون هي تقنية لأكسدة المواد العضوية وتحليلها بواسطة بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) مع الأملاح المعدنية كنوع من المحفزات لتوليد الجذور الحرة لتفكيك الملوثات العضوية السامة. الهدف من دراستنا هذه هو معالجة المياه الصناعية باستعمال إحدى طرق الأكسدة المتقدمة : أسلوب فانتون. وتحديد الشروط الملائمة لذلك. **الكلمات المفتاحية :** مكافحة التلوث، POA الأكسدة المتقدمة ، OH^\cdot الجذر الحر الهيدروكسيلي ، تحفيز ضوئي غير متجانسة TiO_2 و UV الأشعة فوق البنفسجية.

Abstract

The considerable development of industrial activities to meet the needs of our society is inevitably accompanied by a significant increase in emissions. Thus, the problem of organic micro-emerged-as-a-major-challenge-in-the-treatment-of-industrial-waste-water.

Chemical treatment with Fenton's reagent is a technique that consists in initiating decomposition reactions of hydrogen peroxide (H_2O_2) with metal salts to generate highly reactive radical species vis-à-vis organic contaminants.

The main objective of this work is to present and argue a case study by the oxidation of H_2O_2 in the treatment-of-industrial-effluents.

Keywords:

pollution control, Advanced Oxidation POA, OH^\cdot radicals, heterogeneous photocatalysis, TiO_2 photocatalyst, UV

Remerciements

*Avant tout l'éloge a dieu tout puissant pour tout ce qu'il ma
donné et Accorder la force, le courage et la santé pour compléter
ce travail.*

*J'adresse aussi mes profonds remerciements à mon encadreur
M^{lle} MOKHBI yasmina pour avoir dirigé mon travail et pour
le temps qui m'a consacré pour me transmettre une partie de son
savoir.*

*Je voudrais aussi remercier tous les membres de jury ,
M^{lle} HCINI zineb , maitre assistance A a U. K.M.O
M^{me} BENABEDASSLAM soulef maitre assistance A a U. K.M.O*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements à tous les
personnes de laboratoire de génie des procédés et de laboratoire
d'Algérienne des eaux (ADE)*

*Et sans oublié de remercier M^{lle} ACHICHE zineb maitre
assistance A a U. K.M.O*

*A tous la promotion de master 2 génie de l'environnement
sans oublier, tous ceux qui ont contribué de près ou de loin a
l'élaboration de ce travail.*



Liste des abréviations

Abréviation	Signification
DBO₅	La demande biologique en oxygène
DCO	La demande chimique en oxygène
Eq	Equation de la réaction
HO[•]	Radicaux hydroxyle
POA	Procédés d'oxydations avancées.
MG	Matière grasse
MES	matière en suspension
NTU	Unité de turbidité néphélométrique
pH	Potentiel d'Hydrogène
RF	Réactif de fenton
Re %	Taux d'élimination d'huile
UV	Ultra -violet
Ve	Volume d'échantillon

Liste des Tableaux

	Titre de tableau	page
Tableau (I-1)	Classification des composés de l'effluent suivant leur taille	2
Tableau (I-2)	Classification des composés de l'effluent suivant leur nature chimique	2
Tableau (I-3)	Les normes des effluents rejetés en Algérie	5
Tableau (I-4)	Les avantages et Inconvénients	8
Tableau (III-1)	Quelques propriétés des produits chimiques utilisés	20
Tableau (IV-1)	Quelques caractéristiques de l'échantillon étudié.	27
Tableau (IV-2)	Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps (réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)).	28
Tableau (IV-3)	Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps.	29
Tableau (IV-4)	Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps.	30
Tableau (IV-5)	Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps (effet de pH).	32

Liste figures

	Titre de figure	Page
Figure (I-1)	Quelques substances dangereuses	4
Figure (I-2)	Présentation des principaux procédés avancés d'oxydation	7
Figure (I-3)	Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide	11
Figure (I-4)	Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (TiO ₂)	7
Figure (III-1)	Le montage expérimental utilisé	21
Figure (III-2)	La lampe UV (254nm-365nm)	22
Figure (III-3)	Agitateur magnétique chauffant	22
Figure (III-4)	pH mètre utilisé	23
Figure (III-5)	Turbidimètre utilisé	23
Figure (III-6)	Les étapes d'extraction de la matière grasse .	24
Figure (IV-1)	Evolution de la turbidité en fonction de temps en photolyse directe	27
Figure (IV-2)	Comparaison entre la dégradation par la le réactif de Fenton et la dégradation par le peroxyde d'hydrogène	28
Figure (IV-3)	Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas de la photocatalyse.	29
Figure (IV-4)	Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas de la photo Fenton	30
Figure (IV-5)	L'effet de température sur le réactif de fenton	31
Figure (IV- 6)	Evolution du taux d'élimination des huiles en fonction de temps	31
Figure (IV -7)	Effet de pH sur le réactif fenton	32

Sommaire

Résumé	I
Remerciement	II
Dédicace	III
Liste des abréviations	IV
Liste des tableaux	V
Liste des figures	VI
Sommaire	VIII
Introduction générale	1

Partie théorique

Chapitre I : Les effluents des eaux usées industrielle

I-1-Quelques définitions	2
I-1-a-Pollution	2
I-1-b- Eau polluée	3
I-1-c-Eau usée	3
I-2-Classification des pollutions	4
I-2-1-Pollution chimique	4
I-2-2- Pollution physique	4
I-2-3- Polluants Biologiques	4
I-3-Les normes	5
I-4-Méthodes de traitement des eaux usées	6
I-4-1- Traitement physique	6
I-4-2-Traitement biologique.	6
I-4-3-Traitement chimique	6
I-4-4-Traitement physico-chimique	6
I-5-Les procédés d'oxydations avancées (POA)	6
I-5-1- -Description et caractéristiques de OH^\bullet	8
I-5-2- -Réactivité des radicaux hydroxyles	8
I-5-3- les Procédés photochimique	9
I-5-3-A-Procédés photochimique homogène	9
I-5-3 -A-a-Photolyse	9
I-5-3-A-b -Procédé O ₃ /UV	9
I-5-3-A-c- Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV)	10

I-5-3-A- d-Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	10
I-5-3- A-e- Electro-Fenton	11
I-5-3-B -Procédés photochimiques hétérogènes	11
I-5-3-B-a- Radiolyse	11
I-5-3-B-b-La photocatalyse hétérogène TiO_2	11

CHAPITRE II : les procédés de fenton

II -1 Historique de réactif de fenton	13
II -2-Généralité sur de réactif de fenton	13
II -2-1 Applications	13
II -2-2- le peroxyde d'hydrogène et sel fer (II)	14
II -2-2-1-Le peroxyde d'hydrogène	14
II -2-2-2-sel du fer	15
II -3- Mécanisme d'oxydation a haute température par H_2O_2	15
II -4-Le choix des conditions de mise en œuvre du system de fenton	16
II -4-1 Le choix du pH	16
II -4-2-Le choix des espèces inorganique apportées	16
II -4-3-Le choix des concentrations des réactifs	17
II -4-4-Le mode d'ajout des réactifs	17
II - 4-5-Le temps de réaction	17
II-5-Autres proceeds Fenton	17
II-5-1-Procédés Electro-Fenton	17
II-5-2-Procédés Photo-Fenton	18
II-5-3-Procédés Photo-Electro-Fenton	18
II-6 -Les avantages et les inconvénients	18

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE III : Produits et matériels utilisés

III-1- Introduction	20
III-2-Produits chimiques utilisés	20
III-3-Dispositifs expérimentaux	21
III-3-1-Système d'irradiation	21
III-3-2-Système d'agitation	22
III-4-Mode d'analyse	22
III-4-1-pH mètre	22
III-4-2-Turbidimètre	23
III-4-2-1-Rappels théoriques	23

III-4-2-2-Méthode expérimentale de dosage	23
III-5-Quelque caractéristiques de l'échantillon étudiée	24
III-5-1-Détermination des matières grasses	24
III-5-2-Mesure de la concentration des chlorures [Cl ⁻]	24
III-5-3- Détermination de la concentration de sulfate [SO ₄ ⁻²]	25
III-5-4-Détermination de la concentration de Fer [Fe ⁺² et/ou Fe ⁺³]	25
III-6-Mode opératoire	26
III-6-1-Photolyse (UV)	26
III-6- 2-Procédé de Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	26
III-6-3-Photocatalyse hétérogène (TiO ₂ /UV)	26
CHAPITRE IV : résultats et discussions	
IV-1-Caractérisation physico-chimique	27
IV-2-Oxydation par la photolyse	27
IV-3-Oxydation par le réactif de Fenton (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺).	28
V-4-Oxydation par la photocatalyse (TiO ₂ / UV)	29
IIV-5-Oxydation par le réactif de photo Fenton (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV).	29
IV-6- Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par le réactif Fenton dans un réacteur agité .	30
IV-6-1-1Effet de la température	30
IV-6-2-Effet de pH	32
Conclusion générale	33
Références bibliographiques	
Annexes	

Introduction générale

L'eau couvre les deux tiers de la terre dont elle a façonné la surface, déterminé le climat et conditionné l'évolution. Elle représente une masse colossale de $1.5 \cdot 10^{15}$ Kt dont 97.4 % se trouvent mobilisées dans les océans.

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable ; à la pollution biologique classique des cours d'eau liée pour l'essentiel aux rejets urbains, s'est ajoutée une pollution industrielle qui n'a cessé de croître et de se diversifier depuis le siècle dernier pour représenter de nos jours, un des aspects les plus déterminants de la dégradation du milieu naturel.

En Algérie, on assiste depuis la révolution industrielle des années 70 et l'urbanisation active qu'il a entraînée, à une pollution importante et croissante des cours d'eau, aggravée par l'absence de traitement des rejets urbains et industriels.

La recherche de méthodes alternatives pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle en raison de sa haute réactivité ($E^\circ = 2,73$ V).

L'objectif de ce travail est l'utilisation de réactif fenton pour l'oxydation de la matière organique toxique (huile). Les radicaux hydroxyles sont produits par la décomposition catalytique de H_2O_2 par des sels ferreux ou ferriques.

Ce mémoire est composé de deux parties principales. La première partie a été consacrée au point d'aperçu théorique. La deuxième partie présente l'étude expérimentale. Les deux parties comportent quatre chapitres.

- ✓ Le premier chapitre donne les généralités sur les effluents des eaux usées industrielle;
- ✓ Le second chapitre présente les procédés de Fenton;
- ✓ Le troisième chapitre décrit les produits et les matériels utilisée;
- ✓ Le quatrième chapitre détaille les résultats et leurs discussions.

Pour valoriser ce travail une conclusion générale englobe une interprétation générale de l'étude et des suggestions proposées afin d'améliorer le procédé.

Partie théorique

Chapitre I

*Les effluents Les eaux usées
industrielles*

I-1- Quelques définitions

I-1-a-Pollution

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité. En générale la pollution est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et de déchets industriels.

Les polluants sous forme particulaire provoquent entre autre une augmentation de la turbidité de l'eau et un envasement. La classification la plus immédiate de ces composés est de les répertorier en fonction de leur taille (tableau I-1) :

Tableau (I-1): Classification des polluants particulaires suivant leur taille [8]

classification	Diamètre des particules (μm)	Caractéristique	Exemple de composé
Soluble	<0.08		Carbohydrates simples, acides aminés, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose),...
Colloïdale	0.08 - 1	Limite entre phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires,....
Supra - colloïdale	1 – 100	Matières fines en suspension, visibles à l'œil nu, Contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, floes bactériens, macroprotéines...
Particule	>100	Composés grossiers	

Une autre classification très importante est fondée sur la capacité des polluants à être dégradés. On distingue deux classes principales : Matières organiques et Matières inorganiques ou minérales.

Tableau (I-2): Classification des composés de l'effluent suivant leur nature chimique.[8]

Classification	Caractérisation	Exemple de composé
Matière organique	Possède au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène	Hydrates de carbone, protéines, matière grasses, huiles, pesticides, phénols, azote organique....
Matière inorganique ou minérale	Ne contient pas de carbone	Métaux lourds, azote ammoniacal, nitrates et nitrites, phosphates, sulfates, chlorures,...

I-1-b- Eau polluée

Est une eau qui a subi, du fait de l'activité humaine, directement ou indirectement ou sous l'action d'un effet biologique ou géologique, une modification de son état ou de sa composition.

I-1-c-Eau usée

Est définie comme étant une eau qui a subi une modification de sa composition ou de son état de son utilisation.

On distingue différents types d'effluents selon leur origine :

- ✓ eaux domestiques usées : eaux vannes, eaux ménagères (présence de lessives, matières organiques et minérales)
- ✓ eaux pluviales qui peuvent être souillées par ruissellement (chaussées grasses, lessivage des fumées,...)
- ✓ eaux industrielles qui sont extrêmement variables et directement liées aux types d'industries,

Ce chapitre aborde dans un premier temps la problématique des eaux résiduaires industrielles (ERI) en faisant un état des lieux des pollutions et en présentant les principaux procédés utilisés dans les filières de traitement. L'accent est mis sur les effluents contenant une forte pollution organique dissoute mais qui ne sont pas traitables par des procédés biologiques classiques.

Les eaux usées industrielles ; contiennent également des matières organiques et produits toxiques, des hydrocarbures, des métaux lourds, des micropolluants...

I-2-Classification des pollutions

Il existe plusieurs manières de classer la pollution, selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories

I-2-1-Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriel apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont dégradables.

I-2-2- Pollution physique

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

I-2-3- Polluants Biologiques

La pollution micro-biologique qui se développe conjointement à la pollution organique par une prolifération de germes d'origines humaine ou animale dont certains sont éminemment pathogènes, et les micro-organismes: bactéries fécales, virus, parasites. [4]

Les contaminants ou les micropolluants de caractère chimique peuvent être divisés selon le schéma illustré dans la Figure (I-1).

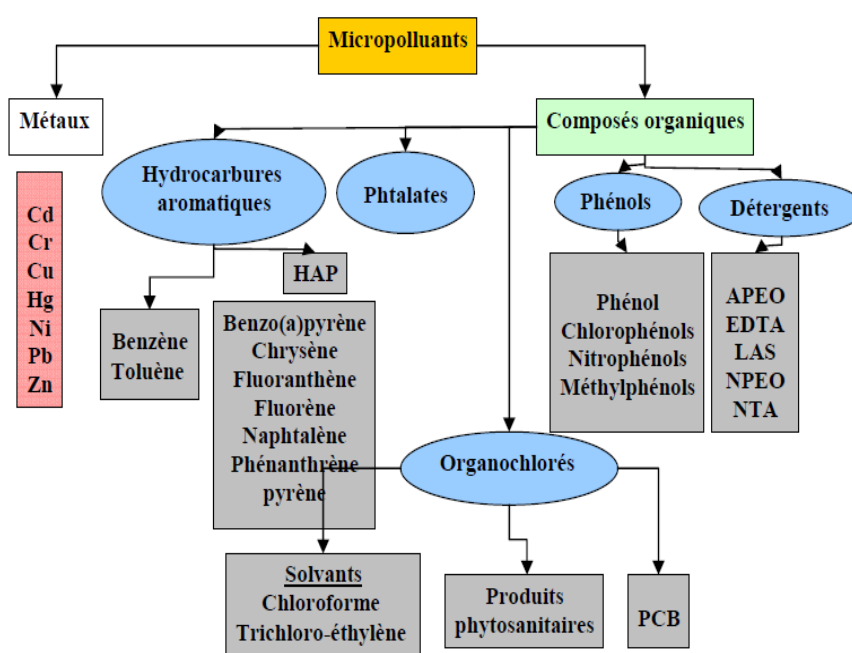


Figure (I-1): quelques substance dangereuses

La législation algérienne précise les valeurs limites, pour les rejets industriels, a ne pas les dépasser pour un grand nombre de paramètres.

Tableau (I-3) : Les normes des effluents rejetés en Algérie [6]

Paramètres	Unité	Valeurs maximales
température	C ⁰	30
pH	-	5.5-8.5
MES	mg/l	30
DBO ₅	mg/l	40
DCO	mg/l	120
Azote kjeldahl	mg/l	40
phosphates	mg/l	2
cyanures	mg/l	0.1
aluminiums	mg/l	5
cadmium	mg/l	0.2
Chrome III	mg/l	0.3
Chrome VI	mg/l	0.1
Fer	mg/l	5
manganèse	mg/l	1
mercure	mg/l	0.01
nickel	mg/l	5
plomb	mg/l	1
cuivre	mg/l	3
zinc	mg/l	5
Huile et graisse	mg/l	20
Hydrocarbure	mg/l	20
Phénol	mg/l	0.5
Solvant organique	mg/l	20
détergeant	mg/l	2
Tensioactif anionique	mg/l	10

I-4-Méthodes de traitement des eaux usées**I-4-1- Traitement physique**

Les méthodes les plus anciennes d'élimination des polluants de l'eau sont des méthodes physiques de transfert de masse, citons la simple décantation, la filtration ou encore l'osmose inverse ou même par changement de l'état physique du polluant ou de l'eau le contenant [5].

I-4-2-Traitement biologique

Son principe de fonctionnement est la digestion des composés organiques par des micro-organismes avec, pour conséquences, la production de CO₂, de CH₄ et /ou un accroissement de la population de micro-organismes. Ce procédé nécessite que les contaminants de l'eau soient biodégradables [5].

I-4-3- Traitement chimique

Dans le cas des polluants non –biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complexation ou par adsorption sur des matériaux minéraux. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes chimiques de traitement [5].

I-4-4-Traitement physico-chimique

Il devient nécessaire de passer des méthodes physiques à des méthodes de destruction chimique des contaminants de l'eau. Ces méthodes vont toutes dans le sens d'une oxydation complète de la matière organique avec pour produit final le CO₂. Citons, entre autres, les méthodes d'oxydations purement chimiques, les procédés électrochimiques, ou les procédés photochimiques; l'utilisation de la lumière pour le traitement de l'eau est généralement combinée avec différents oxydants. En effet, l'utilisation de l'irradiation dans l'ultra –violet (UV) seule n'est jusqu'à maintenant pas considérée comme un moyen d'oxydation, de même que, un oxydant utilisé seul ne produit qu'une décontamination partielle, donc nous combinons ces deux méthodes pour une dépollution totale ce qui est un procédé d'oxydation nouveau et intéressant parmi les procédés de traitement des eaux usées [5]

I-5-Les procédés d'oxydations avancées (POA)

Les procédés d'oxydation avancés sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique, biologique, électrochimique, etc. Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou sur la rupture de

doubles liaisons (addition électrophile). Les molécules organiques sont soit transformées en sous produits d'état d'oxydation plus avancé que les composés d'origine ou soit complètement minéralisées en CO_2 et H_2O . Compte tenu de la forte réactivité du radical OH^\bullet sur de nombreuses classes de composés organiques, celui-ci se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène. Toutefois, cela peut aussi représenter un inconvénient au niveau de certaines applications nécessitant une oxydation ciblée des substances à éliminer. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu.

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

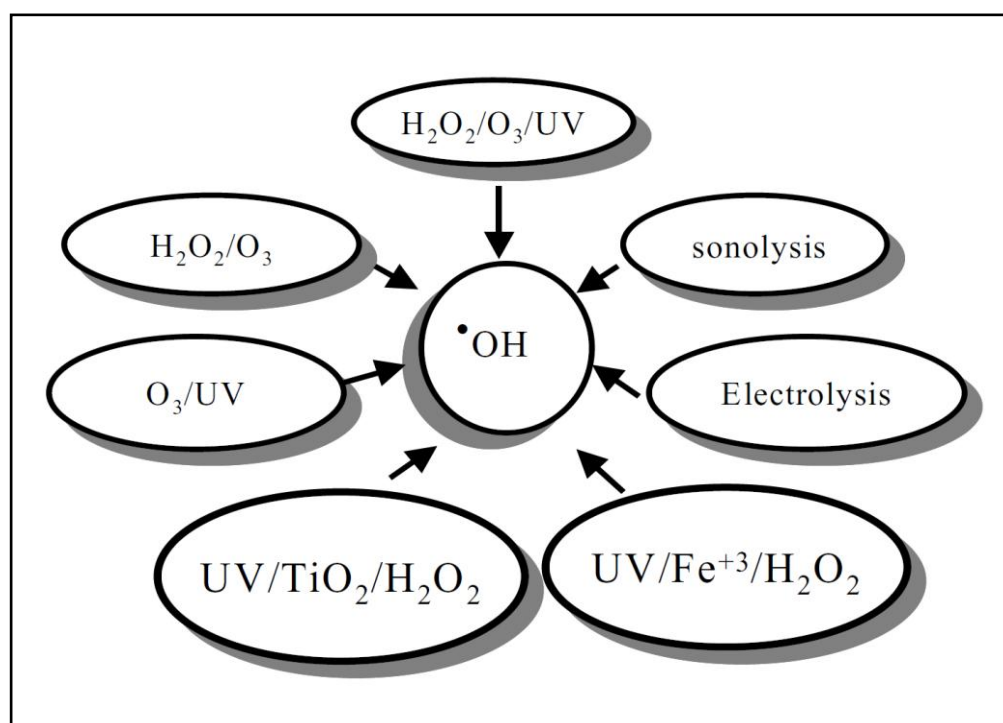


Figure (I-2) : présentation des principaux procédés avancés d'oxydation[9]

L'utilisation des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la dépollution des eaux contaminées est justifiée par un certain nombre d'avantages dont certains sont consignés dans le tableau (I-4).

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

Tableau (I-4) : les avantages et les inconvénients de la méthode

I-5-1- Description et caractéristiques de $\text{OH}\cdot$

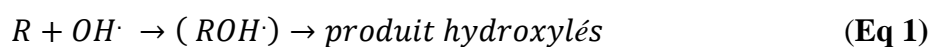
Le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, 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.[09].

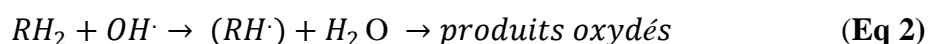
I-5-2- Réactivité des radicaux hydroxyles

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 pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

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



2^{em} 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).

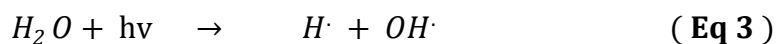
En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO_2^\bullet , O_2^{2-} , O^\bullet , etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [9].

I-5-3-les Procédés photochimique

A- Procédés photochimique homogène

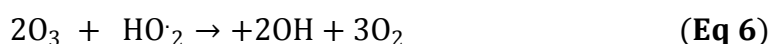
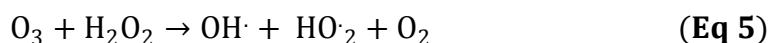
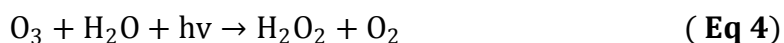
a-Photolyse

Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle. [7]



b - Photolyse de l'ozone (UV / O_3)

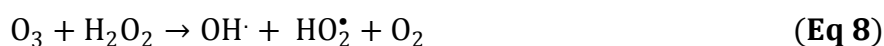
L'ozone (O_3) réagit très lentement avec beaucoup de polluants. Pour surmonter ses difficultés. Le procédé O_3/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus. Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux OH^\bullet sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels [7] :



Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. A cause de son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée. Les OH^\bullet produits par les Équations I.16 et I.17 réagissent avec la pollution organique selon l'Équation I.14 pour donner d'autres sous produits de poids moléculaires plus faibles.[7]

c-Photo-peroxonation (UV / H₂O₂/ O₃)

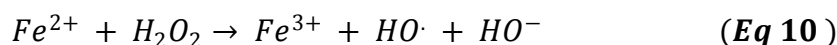
Le système O₃/H₂O₂/UV, s'apparente au procédé O₃/UV, ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H₂O₂. La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H₂O₂, (Équation I.18), qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux HO•, (Équation I.19). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande, (Équation 7) [7].



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est ainsi renforcée par le radical hydroxyle HO• (voir Équation 9) [7]

d- Procédé de Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂)

Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H₂O₂ catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou « Fenton like »)



En effet la réaction de Fenton constitue un système assez complexe. De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires. La figure (I-3) schématise la formation des radicaux hydroxyles à partir du réactif de Fenton (1), sa réaction avec les composés organiques et minéraux mais aussi la régénération du Fe²⁺ (3) et du radical hydro-peroxyde à partir du complexe ferrique (FeOH₂)²⁺ issu de la réaction entre le fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène (2). Cette complexité provient de la réaction entre le Fe³⁺ et le H₂O₂ d'une part et la réaction des radicaux formés avec les réactifs Fe²⁺ et H₂O₂ d'autre part. Les ions Fe²⁺ et le Fe³⁺ peuvent également se lier à des ligands (A) pour former d'autres complexes dans le milieu.[7]

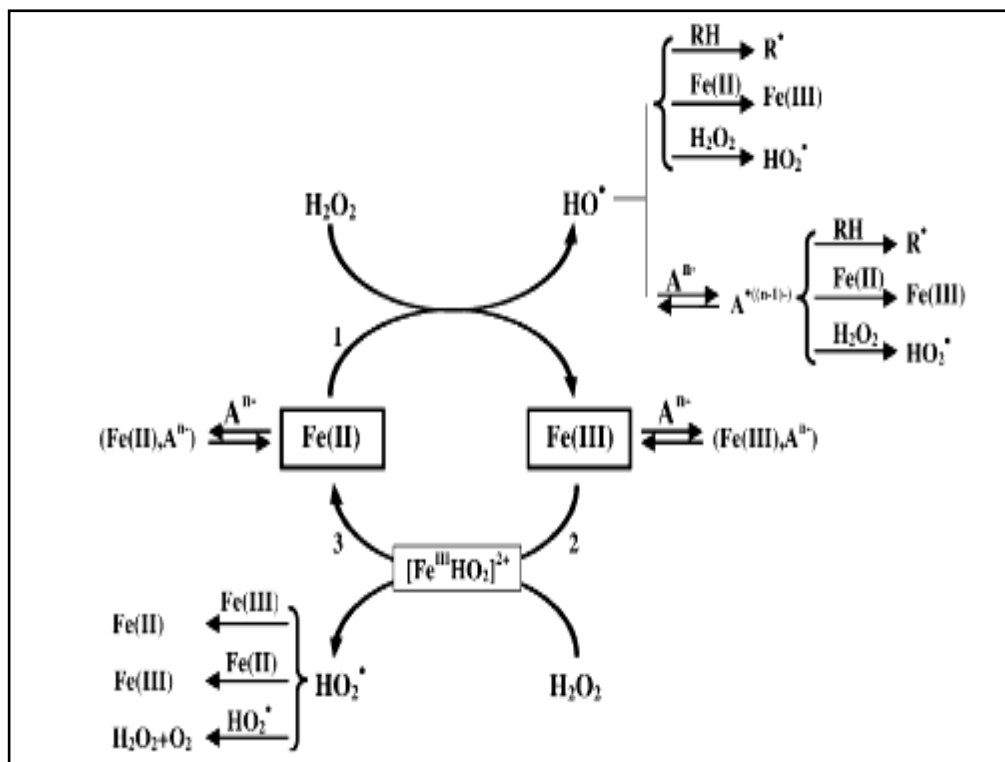


Figure (I-3): Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide

e- Electro-Fenton

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

B- Procédés photochimiques hétérogène

a- Radiolyse

Le phénomène de radiolyse concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. A l'échelle microscopique, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très hétérogène, et localement intense entraînant des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse » [7].

b- Photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV)

Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur (appelé photocatalyseur) tel que le TiO₂ ou ZnO. 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. La figure (I-4) reprend en détail l'ensemble des processus exposés au niveau de la particule de TiO₂

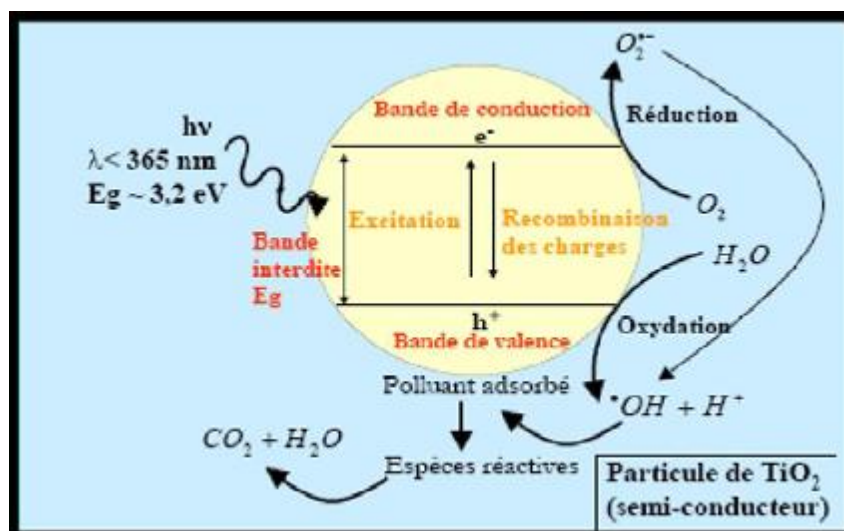


Figure (I-4): Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (TiO_2) [3]

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

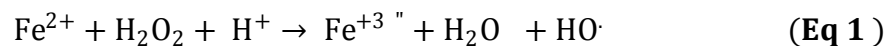
Chapitre II

Les procédés de fenton

II -1-Historique de réactif de fenton

En avril 1876, Fenton a observé la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du H₂O₂ et du fer ferreux en faible concentration. Il a noté, par ailleurs, que l'ajout du fer ferrique à la place du fer ferreux ne conduit à aucun composé coloré. Cette coloration était due à un complexe entre le fer (III) et un produit d'oxydation de l'acide tartrique .

A la fin du 19^{ème} siècle (1894), H.J.H Fenton a déduit que de fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux nommé ' Réactif de Fenton (RF) ' était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment, des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et aromatiques polycycliques. Quarante ans plus tard, ont identifié le radical hydroxyle OH[•] Comme étant l'espèce oxydante de la réaction suivante communément appelée « réaction Fenton » [2]:



L'application de RF pour détruire les toxiques organiques n'a pas été utilisée quand 1960.

II -2-Généralités sur le réactif de fenton

De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles OH[•] en milieu acide et en conditions ambiantes. [2]

II-2-1- Applications

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 [2] :

- Coagulation/RF : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des herbicides, et pour le traitement des lixiviats de décharge sanitaire.
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologique combiné à la coagulation ;

- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile, pharmaceutique (comme un prétraitement), teinture, les colorants, des huileries d'olive, pétrolière et cosmétique ;
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires et traitement des saumures
- Traitement des eaux usées de traitement de surface ;
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation ;
- La dégradation de biphénols ;
- Traitement des lixiviats de décharge ;
- Oxydation du phénol ;
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc ;
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols.

II-2-2- Peroxyde d'hydrogène et le sel du fer

II-2-2- 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 $HO \cdot$.

Le peroxyde d'hydrogène peut réagir directement ou après sa première ionisation ou dissociation en radical libre $HO \cdot$ En oxydation forte, le peroxyde d'hydrogène réagit comme un réducteur en présence d'autres oxydants plus puissants (chlore, permanganate de potassium, dichromate de potassium).

Malgré son pouvoir oxydant élevé, il réagit très lentement et son emploi seul n'est pas intéressant dans le traitement des effluents, contenant des concentrations élevées de certains contaminants réfractaires. Son activation peut se faire selon les voies suivantes [2]:

➤ **Activation par hypochlorite** : consiste à la production de l'oxygène singulier.

➤ **Activation par catalyseur métallique** : en phase homogène, l'utilisation du catalyseur peut catalyser la vitesse de l'oxydation des composés organiques. De nombreux travaux ont été publiés dans la littérature sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, et montrent que beaucoup d'éléments peuvent catalyser cette décomposition. Le couple : H_2O_2 /Fer a une importance particulière.

➤ **Activation par O₃ et /ou UV** : l'utilisation des radiations UV seul, et de l'ozone seul ou combinés (UV/H₂O₂), (O₃/H₂O₂), (O₃ /H₂O₂/UV) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène. [2]

II-2-2- 2- Sel du fer

Le catalyseur est une 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.

Le fer est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser à l'état de trace, la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène. Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse homogène et hétérogène. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme Fe(II) (FeSO₄ ,7H₂O), Fe (III) (Fe(SO₄)₃, 9 H₂O ou Fe(NO₃)₃ ,9 H₂O) ou sous forme de fer Fe. Les deux premières formes ont donné de bons résultats en terme de réduction du COT. En phase hétérogène, le Fe(III) peut être supporté sur des résines,[2]

II-3- Mécanisme d'oxydation à haute température par H₂O₂

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

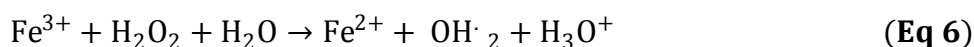
- Formation du radical hydroxyle :



Activité oxydante d'*OH*· sur les composés organiques :



- Régénération des espèces métalliques:



- Décomposition parasite:

Une fraction des radicaux $OH\cdot$ peut aussi conduire à la formation d'oxygène moléculaire inactif selon la réaction :



II-4- le choix des conditions de mise en œuvre du système fenton

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres : les concentrations initiales des réactifs et de la matière organique ($[Fe^{2+}]^0, [H_2O_2]^0, [MO]^0$), le pH, la température, le temps réactionnel, la présence d'oxygène moléculaire dissous et la quantité de composé inorganique dans le milieu (SO_4^{2-}, CL) la vitesse de la réaction est généralement, limitée par la vitesse de génération des $HO\cdot$ et d'un degré moins selon la spécificité de l'eau usée à traiter. Pour une concentration initiale de substrat organique, une température ambiante et une pression donnée, les trois principaux paramètres qui peuvent influencer l'efficacité du réactif de Fenton sont : $[Fe^{2+}]^0, [H_2O_2]^0$ et le pH de la solution aqueuse, donc, il est nécessaire de déterminer les paramètres optimales par des tests de traitabilité dans le laboratoire.[2]

II- 4-1- Le choix du pH

La forte sensibilité de la décomposition de peroxyde d'hydrogène au pH a déjà été signalée en absence de composés organiques. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour limiter la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants.

Si la concentration en protons est trop élevée, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction Redox suivante :



Il a été constaté en présence de plusieurs types de composés que, l'optimum de pH se situe entre 3 et 3,5. Un pH compris entre 2 et 4 est un optimal pour favoriser la formation du produit initial d'oxydation du phénol. Le pH optimal de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5 et 3,5. D'après certaines études, il a été montré que les pH acides proches de 3 sont toujours optimaux pour l'oxydation et la présence de Fe^{2+} actif et dans le quel peu d'intermédiaires sont formés et rapidement dégradés.[2]

II-4-2-Le choix des espèces inorganiques apportées

Le choix des espèces inorganiques apportées se fait d'une part sur le choix de la nature du sel de fer (II) et, d'autre part, sur la nature de l'acide utilisé pour acidifier le milieu si

nécessaire. Le fer peut être apporté sous forme de : chlorures, sulfates, nitrates ou perchlorates. De la même manière, on peut acidifier le milieu par l'ajout de l'acide correspondant à l'un des sels. Pour éviter la formation des composés complexes, il paraît judicieux d'ajouter dans les deux cas les mêmes espèces inorganiques (chlorures, sulfates, nitrates ou perchlorates). L'ajout de sulfate semble être intéressant.[2]

II-4-3-Le 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 HO^\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 optimale est celui qui assure d'atteindre le maximum de dégradation sans que les deux réagissent avec les radicaux HO^\bullet .

II-4-4-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 dans la consommation en HO^\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. [2]

II-4-5-Le temps de réaction

Le temps nécessaire pour que la réaction de Fenton soit complète, dépend de différentes variables citées avant, et surtout la dose de Fe^{2+} .

II-5-Autres procédés Fenton

II-5-1-Procédés 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 électrochimiquement les deux réactifs *in situ*.

Pour générer le Fe^{2+} et H_2O_2 les réactions sont les suivantes :



II-5-2-Procédés Photo-Fenton

La réaction Photo-Fenton est à lieu en présence de peroxyde d'hydrogène et d'ions de fer(III) couplée à l'irradiation UV/visible

Lorsque le pH de la solution augmente (entre 2 et 5), le fer (III) s'hydrolyse pour donner principalement, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. De même manière celui-ci assure la formation de fer (III) et les ions $\text{HO}\cdot$ sous l'effet de UV :



Ce procédé présente l'avantage d'utiliser un oxydant économique et un système catalytique, constituant un système de décontamination rapide, efficace et propre en ajoutant des faibles quantités de Fe^{3+} . En plus, dans ce cas les réactions de compétition sont limitées. Ce procédé a été appliqué pour l'oxydation des pesticides, de 4- chlorophénol, des lixiviats de décharge, des colorants (indigo-carminé). [2]

II-5-3-Procédés Photo-Electro-Fenton

Les capacités de traitement des composés organiques par procédé Electro-Fenton peuvent être accrues par couplage avec la photochimie. Les vitesses ainsi que les rendements de minéralisation augmentent lorsqu'une lampe UV est incorporée dans le système électrochimique. La photolyse de complexes de Fe^{3+} peut être accélérée sous irradiation UV et par l'amélioration de la régénération de Fe^{2+} due à la photo-réduction des espèces Fe^{3+} , via la réaction Eq13 qui prend place dans l'intervalle de longueur d'onde de 320- 480 nm. La limitation principale de ce procédé réside dans la faible distance de pénétration des radiations UV et l'encrassement rapide des systèmes de lampes. [2]

II-6 -Les avantages et les inconvénients

En plus de la génération des radicaux $\text{HO}\cdot$, les avantages majeurs du RF sont :

- les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer, sont non toxiques et disponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'utilisateur et l'environnement ;

- absence de limitation de transfert de masse dû à l'homogénéité de la réaction catalytique ;
- ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse ;
- le processus est technologiquement simple ;
- le fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants ;
- les réactifs sont faciles à manipuler ;
- ne nécessite pas un matériel spécifique.

Les seuls inconvénients sont : la nécessité d'ajuster le pH entre 2 et 4, ce qui consomme beaucoup d'acide et la production d'un rejet qui contient le fer et la nécessité de le récupérer ou l'éliminer, ce qui augmente le coût opérationnel. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène. [2]

Partie pratique

Chapitre III

Produits et matériels utilisés

III-1- Introduction

Pour réaliser ce travail, nous avons pris des échantillons d'eau fraîche à l'entrée de la station de déshuilage Haoud Berkaoui, cette eau sera ensuite testée par la méthode d'oxydation avancée proposée pour la dégradation des matières grasses (hydrocarbure, huile) dans l'eau puis analysée par méthode spectroscopique afin de déterminer la turbidité de l'eau ainsi que les matières en suspension dans l'eau.

Afin de réaliser la dégradation de la matière organique dans l'eau par cette méthode, on a tout d'abord étudié les paramètres opératoires suivants sur l'efficacité de la méthode étudiée:

1. Effet de la température;
2. Effet de pH;

III-2-Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés durant cette étude (tableau III-1) sont de qualité analytique, ils ont été utilisés sans purification préalable, les solutions ont été préparées avec de 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	
Formule brute	H ₂ O ₂	FeCl ₃	HCl	C ₆ H ₁₄	C ₃ H ₆ O	TiO ₂	AgNO ₃
La masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	34,0147	162,2	36,46	86,18	58,08	79,866	169,87
Point d'ébullition (°C)	150,2 °C	306 °C	-85,05 °C	68,73	56,05 °C	1 843 °C	444
Point de fusion (°C)	-0,43 °C	315 °C	-114,2 °C	-95,3 °C	-94,6 °C	2 972 °C	212
Solubilité dans l'eau	Soluble	Peu soluble	Soluble	Non soluble	Soluble	Non soluble	soluble

III-3-Dispositifs expérimentaux

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à cette étude:

Le réacteur, système d'irradiation, et système d'agitation. On donnera ensuite un aperçu sur les techniques d'analyse utilisées.

III-3-1- Réacteur

Nous avons utilisé le montage expérimental présenté sur la figure (III-1). Ce réacteur est constitué d'une cuve agitatrice dans laquelle la solution initiale est inchangée. Un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur.

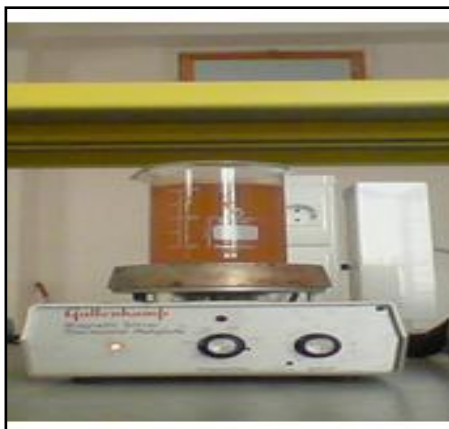


Figure (III-1) : Le montage expérimental utilisé

Le taux d'élimination d'huile Re est exprimé par l'équation:

$$Re\% = \frac{y_0 - y}{y_0} \times 100$$

Où : y_0 et y sont les turbidités de l'émulsion à l'état initial et à l'état final respectivement.

III-3-1-Système d'irradiation

La lampe UV utilisée dans ce travail est présentée sur la figure (III-2). 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.



Figure (III-2) : la lampe UV (254nm-365nm)

III-3-2-Système d'agitation

L'homogénéité du milieu est assurée par un agitateur magnétique chauffant à 370 °C, (voir la figure (III-3))



Figure (III-3) : Agitateur magnétique chauffant.

III-4-Mode d'analyse

III-4-1-pH mètre

Nous avons réalisé les mesures du pH des différentes solutions du polluant à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA, HI 8521 » (voir la figure (III-4)). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4. 7. 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 mol.L⁻¹ suivant le pH désiré.

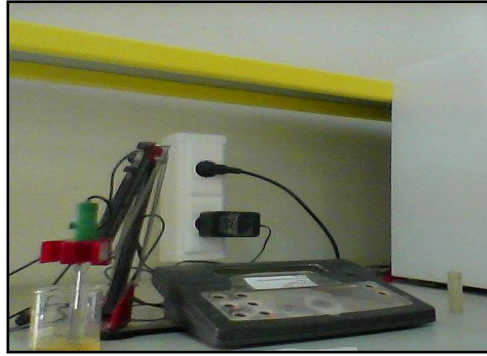


Figure (III-4) : pH mètre utilisé

III-4-2-Turbidimètre

III-4-2-1-Rappels théoriques

La turbidité d'eau résiduaire se définit comme expression de la propriété optique qui fait que la lumière est dispersée et absorbée plutôt que transmise en ligne droite à travers un échantillon. La dispersion est provoquée par l'interaction de lumière avec les particules en suspension et traduit la réduction de transparence due à la présence de ces particules. Le degré de turbidité mesurée dépend de plusieurs variables telles que la taille, la forme et les propriétés de réfraction des particules.

III-4-2-2-Méthode expérimentale de dosage

Le turbidimètre que nous avons utilisé est de type (HACH 21000 AN IS TURBIDIMETER) présenté sur la figure (III-5).

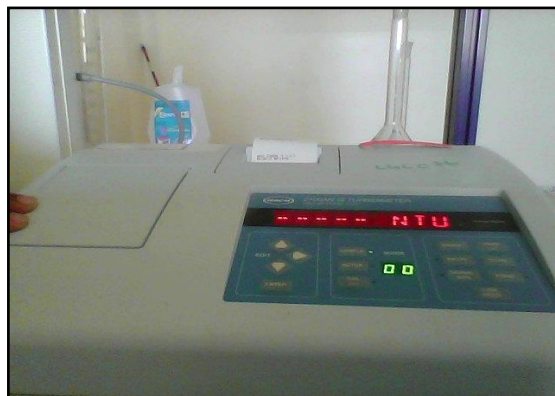


Figure (III-5) : Turbidimètre utilisé

Nous avons réalisé les mesures dans des cellules spéciales.

- Remplir la cellule à la ligne (environ 15 ml).
- Essuyer la cellule avec le morceau tissu pour enlever les traces d'eau et les empreintes.
- Presser le bouton I/O pour allumer le turbidimètre et placer la cellule.
- Presser le bouton « READ»
- La turbidité est exprimée en NUT, lire la valeur après l'extinction du symbole de la lampe.

III-5-Quelle que caractéristiques de l'échantillon étudiée

III-5-1-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**). La teneur en matières grasses est exprimée par la formule suivante:

$$[MG] \text{ (mg/l)} = (P2 - P1) \times 1000/V. [2]$$



Etape 01

Etape 02

Etape 03

Figure (III-6): les étapes d'extraction de la matière grasse.

III-5-2-Mesure de la concentration des chlorures [cl⁻]

On met dans une erlenne mayer 1ml de la solution d'eau huileuse diluée (échantillon synthétisée 1%) et on ajoute 1ml chromate de potassium K_2CrO_4 puis on à titrer par une

solution de nitrate argent et détermine le volume V_a .

La concentration des chlorures est exprimée par la formule suivante:

$$[Cl^-] = [(V_a - V_b)/100] F D C / V_s$$

- V_a : volume $AgNO_3$ nécessaire pour le dosage d'échantillon
- V_s : volume $AgNO_3$ nécessaire pour le dosage de traiter
- V_b : volume $AgNO_3$ nécessaire pour le dosage de blanc
- D : facture de dilutions.
- F : facteur de correction du traiter de $AgNO_3 = 35,453$.
- C : concentration réel de $AgNO_3 = 0.0282 mg/l$

III-5-3- Détermination la concentration de sulfate $[SO_4^{-2}]$

On Prépare la solution d'étalonnage (blanc), par 100ml l'eau distillée, 1ml de $BaCl_2$ et 5ml de réactif de sulfate (voir l'annexe).

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

La concentration de sulfate SO_4^{-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-5-4- Détermination de la concentration de Fer $[Fe^{2+}$ et/ou $Fe^{3+}]$

On ajoute 40ml d'eau distillée à une solution contenant 0.1ml d'échantillon, 2ml du mélange d'acétate ammonium et acide acétique (CH_3COONH_4 , CH_3COOH), 2ml chlorhydrate d'hydroxylamine ($NH_2OH \cdot HO$) et 1ml de phénthroline ($C_{12}H_8N_2H_2O$) et complété par l'eau distillée jusqu'à 50ml. On laisse le mélange pendant 10 min puis on prend 10ml dans la cellule, afin de mesurer la concentration de Fer.

III-6-Mode opératoire de dégradation

La littérature montre que le POA par le peroxyde d'hydrogène présente une efficacité très importante dans le traitement des effluents aqueux industriels contenant des matières organiques non biodégradables. Pour vérifier les potentialités de ce procédé, des tests d'oxydation de la matière grasse ont été réalisés; des échantillons de type réel et préparée ont alors été utilisés. La quantité de composés organiques de l'huile alors dissous dans l'eau est ainsi fonction du rapport volumique initial.

III-6-1- Photolyse (UV)

On met dans un bécher 500 ml d'une solution d'eau huileuse (échantillon) sous agitation par agitateur magnétique et on utilise la lampe UV. Le test de dégradation photolytique est réalisé à température ambiante $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Les échantillons prélevés sont analysés par le turbidimètre. A l'instant $t = 0$, on fait le premier prélèvement. Ensuite, des échantillons sont prélevés à la seringue à 1, 2, 3, 4, 5 et à 6 heures. Le pH est contrôlé au début et à la fin de chaque expérience.

III-6-2- Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)

On met dans un bécher 500 ml d'une solution d'eau huileuse (échantillon réel). L'acidité de la solution est assurée par l'ajout de l'HCl (0.1 mol/l). La quantité de sulfate ferreux utilisé comme catalyseur de la réaction d'oxydation est de 70 mg/l. après avoir atteint la température opératoire (71°C); l'injection de peroxyde d'hydrogène (0.02 N) se fait en continu sous agitation durant 60 minutes (50 ml). Chaque 15 minutes, on prélève une certaine quantité de la solution et on détermine la turbidité.

III-6-3- Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)

On pose dans un bécher 500 ml d'une solution d'eau huileuse (échantillon réel). L'acidité de la solution est assurée par l'ajout de l'HCl. La quantité de dioxyde de titane utilisé comme catalyseur de la réaction d'oxydation est de 0.4g. La source lampe UV est externe au réacteur et permet une activation optimale du TiO_2 . 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. Chaque 15 minutes, on prélève une certaine quantité de la solution et on détermine la turbidité.

Chapitre VI

Résultats et discussions

IV-1- Caractérisation physico-chimique

Le tableau suivant résume quelques caractéristiques de l'échantillon étudié:

Tableau (IV-1): quelques caractéristiques de l'échantillon étudié.

Paramètres	Le teneur	Unité
matière grasse	0.000032	mg/l
Sulfate	125	mg/l
Chlorure	3.86	mg/l
Fer	249 mg/l	mg/l
pH	5.07	/
Turbidité	Très chargée	NTU
Conductivité	42.1	ms

D'après les résultats analytiques résumés dans le tableau précédent, on peut remarquer que cette échantillon est un effluent caractérisé par:

- ✓ Une acidité,
- ✓ Une conductivité élevée.
- ✓ 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

IV-2- l'oxydation par la photolyse (UV)

Nous avons réalisé l'essai avec la lampe UV uniquement, La courbes de la figure (IV-1) donne l'évolution de la turbidité en fonction de temps.

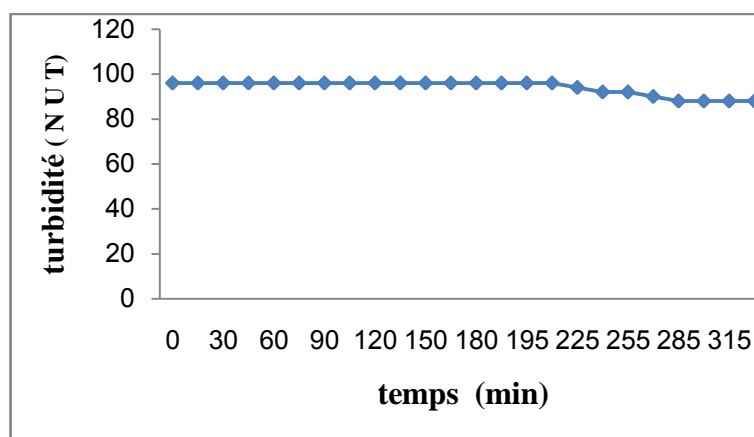


Figure (IV-1): Evolution de la turbidité en fonction de temps en photolyse directe

Les résultats obtenus sur la figure (IV-1) montrent que, la dégradation des polluants se produit d'une manière très lente.

IV-3-Oxydation par le réactif de Fenton (H₂O₂/ Fe²⁺).

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 Fe²⁺, ceci va donc nous permettre de bien situer l'efficacité propre du système [H₂O₂]/ [Fe²⁺].

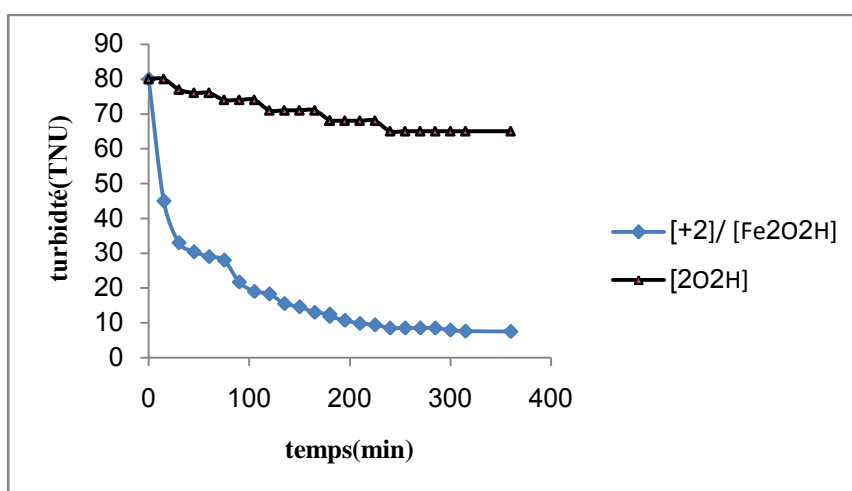


Figure (IV-2):Evolution de la turbidité en fonction de temps dans les deux cas:

- a- (Fe⁺³ /H₂O₂) (Ve=500ml, 50mlH₂O₂, [Fe⁺³]=70mg/l, pH=2.5 , T=71°C)
- b- [H₂O₂] (Ve=500ml, 50mlH₂O₂,pH=2.5T,T=71°C)

Les résultats obtenus sur le tableau (IV-2) montrent que le taux d'élimination d'huile dans le cas de réactif de fenton peut atteindre 81.84% au bout de 330 min de traitement par contre dans le cas d'utilisation de peroxyde d'hydrogène seul il est possible d'éliminer seulement 15 % d'huile pour la même durée de traitement.

tempe (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Re %	0	14.70	42.07	44.38	46.11	35.45	35.16	52.45	66.28	73.20	78.39	81.84

Tableau (IV-2) : Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps (réactif de Fenton (H₂O₂/ Fe²⁺)).

IV-4- oxydation par la photocatalyse (TiO₂/ UV)

Nous avons réalisé dans ce cas la dégradation de la matière organique en présence de catalyseur TiO₂ (0.4g) et l'UV. Les résultats de l'évolution de la turbidité et le taux d'élimination d'huile sont données sur la figure (IV-3) et le tableau (IV-3):

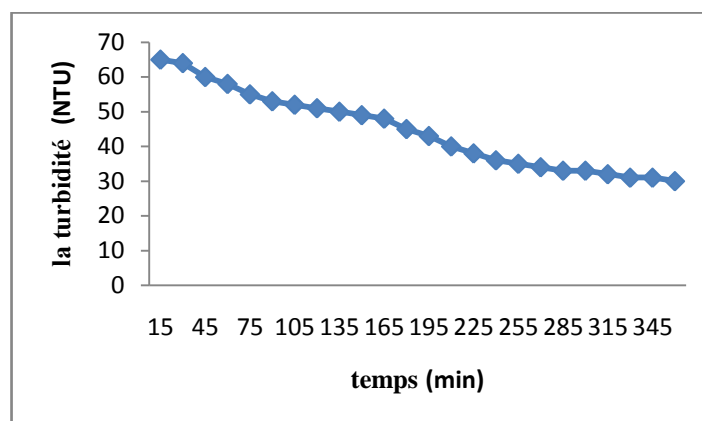


Figure (IV-3): Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas de la photocatalyse.

(Ve=500ml, TiO₂=0.4 g , UV)

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Re %	0	29	49	94	50	69	69	69	69	69	69	69

Tableau (IV-3) : Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps.

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

IV-5 oxydation par le réactif de photo Fenton (H₂O₂/ Fe²⁺/ UV).

Dans ce cas on à copulé entre les deux méthodes la photocatalyse (Fe²⁺/UV) et le réactif de fenton (H₂O₂,Fe⁺²) dans les conditions suivants (T=71°C , H₂O₂=50ml , pH=2.5 [Fe+2]=70mg/l) les résultat présent sur la figure suivant :

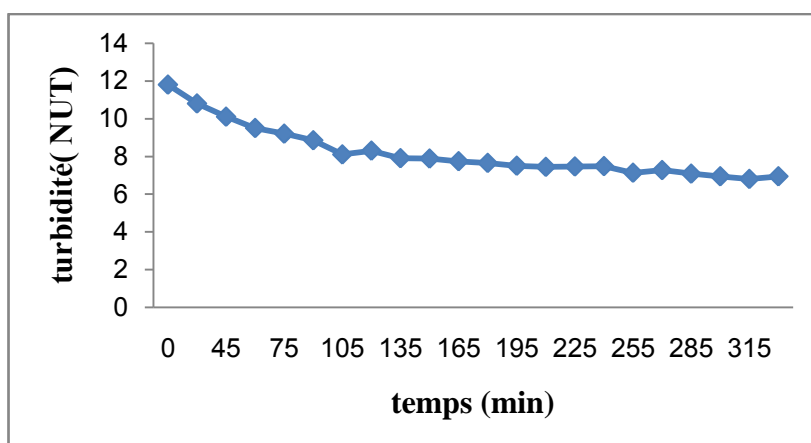


Figure (IV-4): Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas de la photo Fenton

($V_e=500\text{ml}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 50\text{ml}$, $[\text{Fe}^{+2}]=70\text{mg/l}$, UV, $\text{pH}=2.5$)

Les résultats obtenus sur le tableau (IV-4) montrent que le taux d'élimination d'huile dans ce cas peut atteindre 43% au bout de 330 min de traitement

tempe (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Re %	0	14	22	31	33	35	36	39	41	42	42	43

Tableau (IV-4) : Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps.

IV-6- Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par le réactif Fenton dans un réacteur agité

IV-6-1-1 Effet de la température

On préparée trois réacteurs et on met dans chaque un :

500 ml d'une solution d'eau huileuse 4%, ajoute 50ml H_2O_2 et 35 mg/l de FeCl_3 . Le pH de solution ajuste à $\text{pH} = 2$, par l'ajout de l'acide HCl. L'homogénéité des milieux est assurée par des agitateurs magnétiques chauffants.

On prend les températures suivantes ($T_1= 25^\circ \text{C}$, $T_2= 71^\circ \text{C}$, $T_3= 91^\circ \text{C}$) pour chaque réacteur.

Chaque 15 minute, on prélève une certaine quantité de la solution et on détermine la turbidité. Les résultats présentés sur la figure (IV-5).

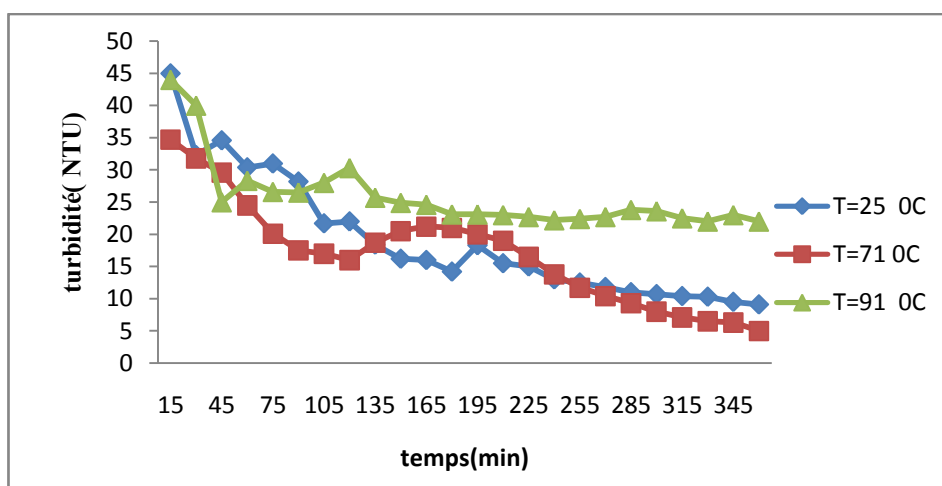


Figure (IV-5): l'effet de température sur le réactif de fenton

($V_e=500\text{ml}$, $\text{H}_2\text{O}_2=50\text{ml}$, $[\text{Fe}^{+2}]=70\text{mg/l}$, $\text{pH}=2.5$)

Donc les résultats montrent une diminution notable de la turbidité en fonction du temps pour différentes température. Une valeur minimale de la turbidité est observe après 75 minutes de traitement pour une température de 71°C.

Les taux d'élimination des huiles sont représentés sur la figure (IV-6) :

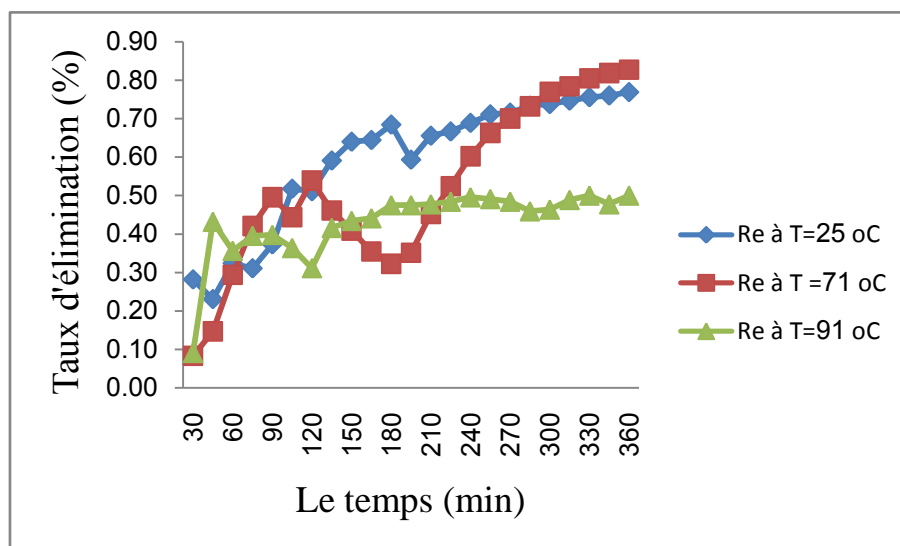


Figure (IV-6): Evolution du taux d'élimination des huiles en fonction du temps

Pour connaître l'effet du pH sur l'oxydation par le réactif Fenton, nous avons étudié l'oxydation dans le pH 2.5 et 5.07 par l'ajout de HCl (0.1) (1M), sous agitation. Les résultats d'analyse, représentés sur la figure (IV-6) et le tableau (IV-6) montrent que la dégradation est meilleure pour des pH acides.

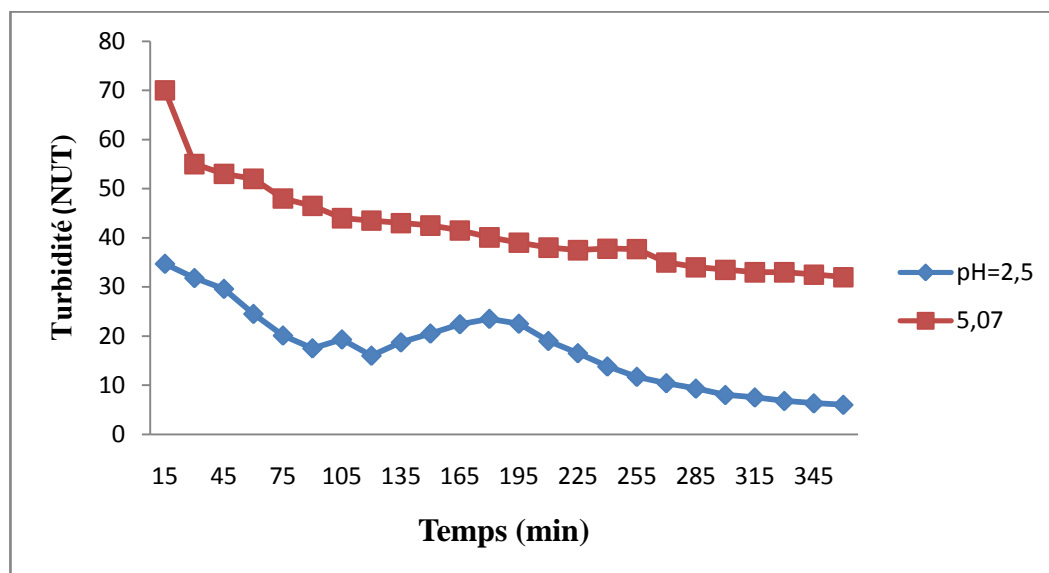


Figure (IV-7): Effet de pH sur la méthode de fenton

(Ve=500ml, H₂O₂=50ml, [Fe²⁺]=70mg/l, T=71°C)

Les résultats obtenus sur le tableau (IV-5) montrent que le taux d'élimination d'huile par l'effet de milieu PH entre deux cas pH=2.5 et pH=6.5.

tempe (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Re % à pH=2.5	0	8	49	49	53	40	33	45	60	70	78	81
Re % à pH=6.5	0	25	33	37	33	37	37	36	30	36	51	53

Tableau (IV-5) : Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps (effet de pH).

Le pH du milieu réactionnel joue un rôle dans le mécanisme de production des HO[•]. Pour oxyder les composées organiques et affect le comportement des réactif (H₂O₂/ Fe²⁺). Donc c'est un facteur important pour l'oxydation par le réactif de fenton.

Conclusion générale

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancés, en particulier le réactif de fenton en milieu aqueuse.

Les procédés d'oxydation avancées sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants on utilise cette méthode pour le traitement des eaux et des effluents industriels.

Il ya plusieurs type des méthodes dans procédés oxydation avance on choisie Ce sujet dans l'étude de quatre types des procédé oxydation avancé le procédé Photolyse (UV), Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV), photocatalyseur (Fe^{+3}/UV).

On conclut ce travail par une comparaison entre les méthodes de traitement d'oxydation, et on a trouvé que la meilleure méthode qui est le réactif de fenton à partir de la suivre de la diminution de la turbidité en fonction de temps comparativement à autre méthode qu'on a utilisé. Concernons les conditions optimaux pour réaliser cette méthode sont les suivantes ; favorise un faible pH et une basse température.

Référence

- [1] -Emiline koler **traitement des pollutions industrielles** ; livre ; 2009.
- [2] -Sifon Naima **traitement des effluents des huilerie d'olives par oxydation H_2O_2** ; mémoire de magister ,2008.
- [3]- S. Bouafia, '**La Dégradation Photocatalytique d'une Substance non Biodégradable dans un Réacteur Solaire à Lit Fixe à Film Tombant**',
Mémoire de Magister, UST Houari Boumediène, 2004.
- [4]–Messrouk Houria, **contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la région de ouargla : cas des composés phénoliques** ; mémoire de magister, 2011.
- [5]- Mokhbi Yasmina ;**réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution** ; mémoire de magister ; 2011.
- [6] –Berredjem Reda,zerroukel–almi ;**traitement des eaux de rejets industriels de l'unité de traitement (cina) hassi messaud** ;mémoire ingénieur d'état ; 2004.
- [7]- 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** ; mémoire doctorat 2012.
- [8]- Bouafia –S- ;**dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée par basse sur la réaction de fenton** ; mémoire doctorat 2010.
- [9]- François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais ;
procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires ; 2009

Annexes



Figure (1): produits et réactifs



Figure (2): specterophotomtère Dr 2800



Figure(3) : l'effet de la différence dans la température en méthode de fenton

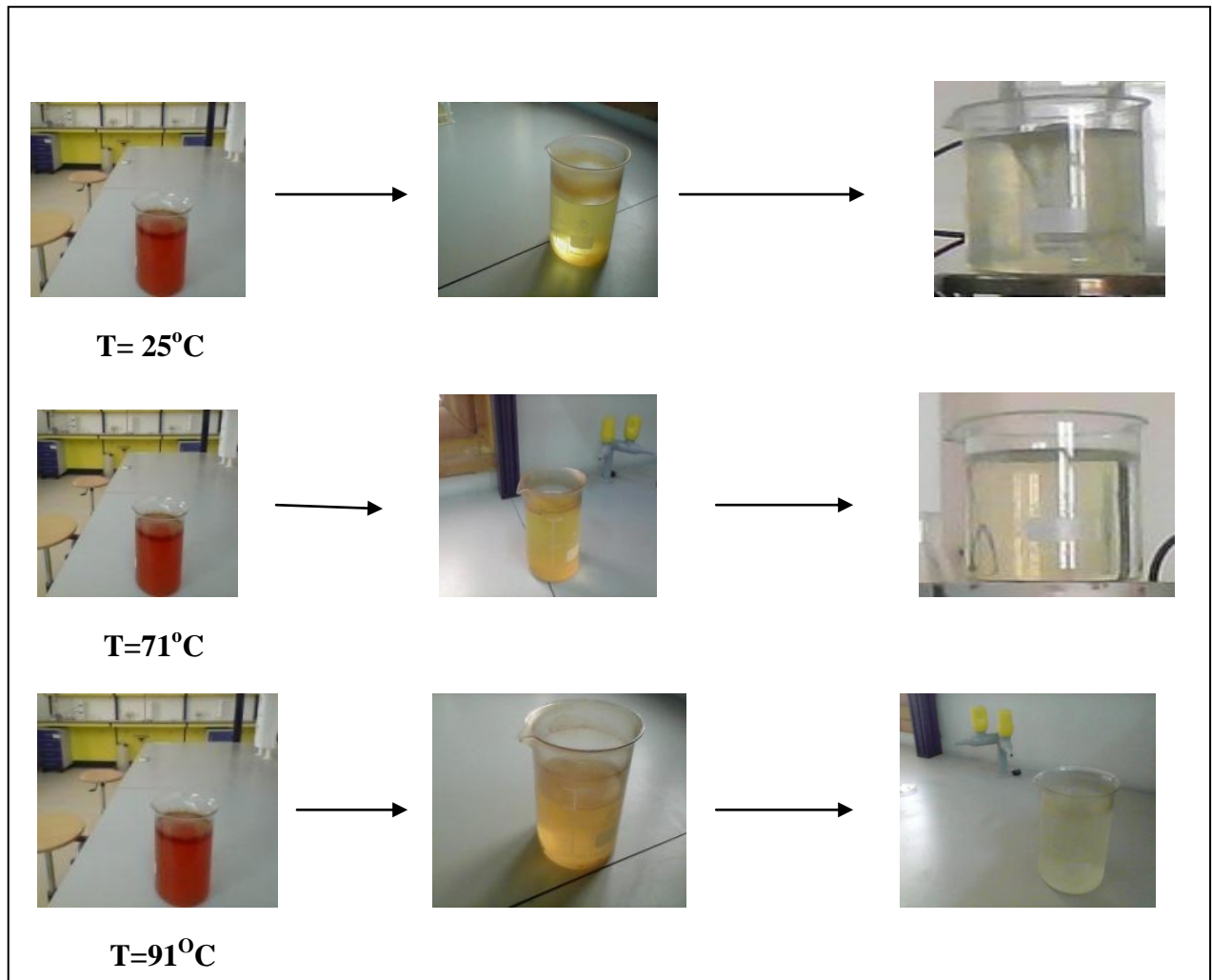


Figure (4): les cas finale chaque degré de température

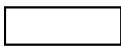


Figure (5) : montage photocatalyse TiO₂ /UV

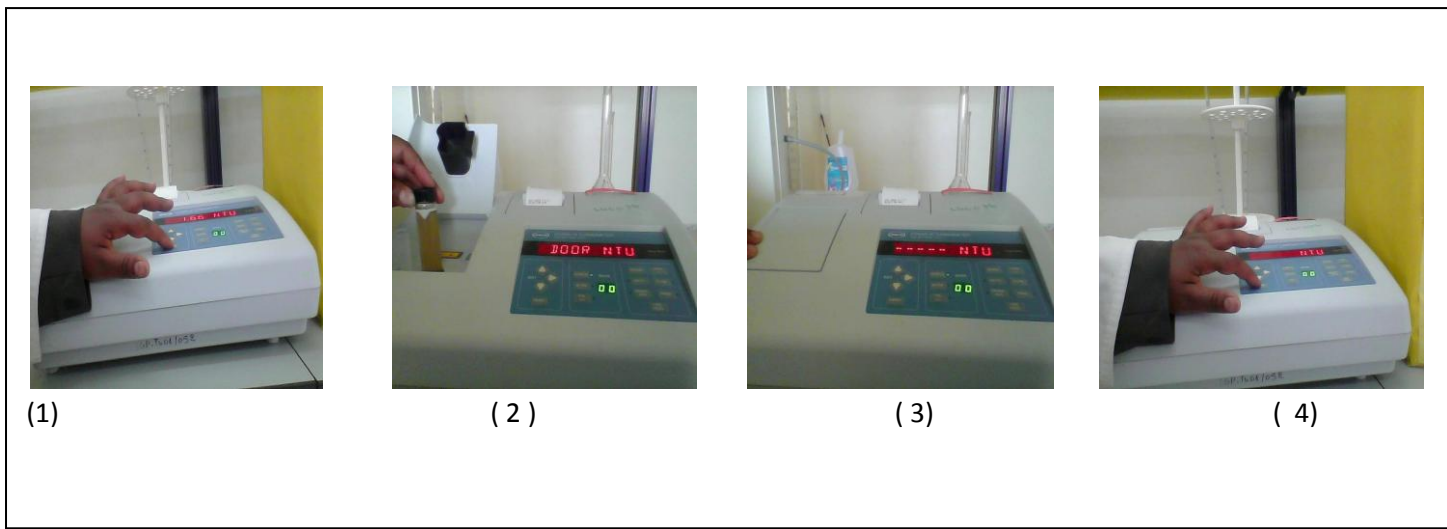


Figure (6): Etapes de mesure de la turbidité