REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DEL'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES GENIE DES PROCEDES ET ENVIRENNEMENT



Mémoire de fin d'études

Présenté pour l'obtention du Diplôme de Master

en Génie des Procédés

Option: Génie Des Procédés et d'Environnement

THEME

TRAITEMENT DES EFFLUENTS ORGANIQUES PAR PROCEDE FENTON

Proposé et dirigé par:

Dr, S . FERHAT

Mme N.MIHOUBI

Préparé et présenté par:

CHENNOUFI Chahrazed

DAIF Siham

2019-2020

Remerciements

Tout d'abord on rend grâce à Allah ,le tout puissant qui nous a donné la volonté pour accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du hall technologique de l'université YahyiaFares de Médéa,

Sous la direction de Mme Mihoubi N .

Nous tenons à remercier vivement Madame FERHAT Samira

Chef département de spécialité GP à l'université de Médéa,

Qui a acceptée de nous encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui nous exprimons nos profondes gratitudes pour son suivi constant et ses conseils dont elle nous a fait part au cours de ce travail.

Nous somme très sensible à l'honneur que nous fait les membres de jury ,en acceptant d'examiner ce travail et de siège à notre soutenance.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail tous d'abord à:

Mon Islam,

Mon prophète mohamed

صلى الله عليه وسلم

Et ma très chère Algérie.

A mes très chers parents qui m'ont soutenus et encouragés durant toute la

Période de mes études et à qui je souhaite une long et heureuse vie ,que dieu les

Protège et me donne la force pour que je puisse leurs rendre un petit peu de leurs

Bien faits malgré que je ne peux jamais arriver à faire ca..

A mon très cher frère Houcine.

A mes très chères sœurs Ahlem ,Ikrem ,Aya et Soumia

A ma binôme: *Chahrazed*

A toutes les familles Daif et Nassah

Et enfin, à tous ceux qui m'aiment. . .

Sihem .

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A toute ma famille et surtout à mes parents qui nous ont aidés à surmonter plusieurs

épreuves.

A mon amours Mohamed

A mes frères et mes sœurs (Soud et Chaima).

A MON AMIS DAIF SIHAM.

A mes professeurs du département génie DES PROCEDES
A tous mes collègues de la prootion, et mes amis
(sisa ;fatima ; racha)

Chahrazed.

ملخص ؛ دراسة معالجة المياه المستعملة بطريقة فنتون

تتناول هذه الرسالة عمليات الأكسدة المتقدمة (POA) لمعالجة المياه والنفايات المستعملة السائلة. تجمع معظم هذه العمليات بين اثنين أو ثلاثة من المواد المتفاعلة (المؤكسدات) لإنتاج جذور الهيدروكسيل. الجذور الحرة هي أنواع نشطة للغاية قادرة على التفاعل بسرعة وبطريقة غير انتقائية مع معظم المركبات العضوية ، والمعروف بصعوبة تأكسدها بالوسائل البيولوجية أو عن طريق العلاجات الكيميائية التقليدية. يمكن تقسيم POA إلى أربع مجموعات: عمليات الأكسدة الكيميائية ذات المرحلة المتجانسة (H2O2 / Fe2 + و H_2O_2 / O3) ، عمليات التحفيز الضوئي المتجانسة و / أو غير المتجانسة (H_2O_2 / UV، O_3 / UV و H_2O_2 / Fe^{2+} / UV، TiO_2 / UV) ، عمليات الأكسدة الكهروكيميائية. يمثل اقتران H_2O_2 / Fe^{2+} أفضل نظام أكسدة متقدم معروف وأقلها تعقيدًا ، والذي يستخدم غالبًا في معالجة النفايات السائلة الصناعية. عمليات الأكسدة الكهروكيميائية والتحفيزية الضوئية هي تقنية تتطلب عمومًا كاشفًا أقل ويسهل أتمتها مقارنة بطلبات العمل الأخرى

الكلمات الدالة :• عمليةالأكسدةالمتقدمة• جذور الهيدروكسيل • مركب عضوي حراري ، مياه الصرف الصناعي

Résumé: étude de traitement des eaux usées par procédé Fenton

Cette mémoire traite des procédés d'oxydation avancée (POA) pour le traitement des eaux et des effluents domestiques . Ces procédés mettent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels. Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes : les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3), les procédés photo catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H_2O_2/UV, O_3/UV et Fe^{2+}/H_2O_2/UV; TiO_2/UV), les procédés d'oxydation électrochimique. Le couplage H_2O_2/Fe^{2+} représente le système d'oxydation avancée le plus connu et le moins complexe, lequel est souvent employé dans le traitement des effluents industriels. Les procédés d'oxydation électrochimiques, photo catalytiques sont des technologies qui nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres POA

Mots-clés : Procédé d'oxydation avancée , radicaux hydroxyles, composé organique réfractaire, effluent domestique

Abstract :studies of the treatment wastewater by Fenton process

This thesis deals with advanced oxidation processes (POA) for the treatment of wastewater effluents. Most of these processes combine two or three reactants (oxidants) to produce hydroxyl radicals. Free radicals are highly active species capable of reacting rapidly and in a non-selective manner with most organic compounds, known to be difficult to oxidize by biological means or by conventional chemical treatments. POA can be subdivided into four groups: homogeneous phase chemical oxidation processes (H_2O_2 / Fe^{2+} and H_2O_2 / O_3), homogeneous and / or heterogeneous photo catalytic processes (H_2O_2 / UV, O_3 / UV and Fe^{2+} / H_2O_2 / UV; TiO_2 / UV), electrochemical oxidation processes. The H_2O_2 / Fe^{2+} coupling represents the best known and least complex advanced oxidation system, which is often used in the treatment of industrial effluents. Electrochemical, photo catalytic oxidation processes are a technology that generally require less reagent and are easy to automate compared to other POAs

Keywords :• Advanced oxidation process,• hydroxyl radicals,• refractory organic compound, • domesticable effluent.

Liste de figures

Chapitre I: Généralités sur les eaux usées et méthodes de traitements

Figure I.1 : Schéma d'un prés-traitement d'une station d'épuration…….……12

Figure I.2 : Schéma de traitement des eaux usées par boues activées…….....14

Figure I.3 : Disques biologiques……..…14

Figure I.4 : Lit bactérien…….…….....15

Figure I.5 : Filière d'épuration……..……..…….17

Chapitre II: Procédé d'oxydation avancée(POA)

Figure II.1: Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène (DCO)…….....22

Figure II.2 : Caractéristiques du radical OH°.....25

Chapitre III: Matériels & Méthodes

Figure III.1 :pH-mètre utilisé……..…..…..33

Figure III.2: un dispositif de filtration sous vide…….....35

Figure III.3 : LaDBO_5.....35

Figure III.4: Dosage des différents éléments chimiques ……...36

Figure III.5 : spectrophotomètre……..……...36

Figure III.6: Dosage des Nitrates ……...37

Figure III.7: Dosage de l'Ammonium…….…...38

Figure III.8: Dosage des Phosphates…….……38

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
DBO	La demande biologique en oxygène
DCO	La demande chimique en oxygène
Eq	Équation de la réaction
$HO^{\bullet}$	Radicaux hydroxyle
POA	Procédés d'oxydations avancées
MES	matière en suspension
MMS	Matière minérale en suspension
MVS	Matière volatile en suspension
NTU	Unité de turbidité néphélion métrique
pH	Potentiel d'Hydrogène
RF	Réactif de fenton
UV	Ultra –violet
Ve	Volume d'échantillon
e^-	Électron
PT	Phosphore total
H_2O_2	Hydrogène Peroxyde
O_3	Ozone

Sommaire

Introduction Générale……..……....2

Chapitre I : Généralité sur les eaux usées…….....5

I.1. Définition des eaux usées…….....5

I.2. Les caractéristiques des eaux usées…….....5

I.2.1. Les Paramètres physique……..……..……5

I.2.1.a-La Température…..…….....5

I.2.1.b-La turbidité…….……..…….…....5

I.2.1.c-La matière en suspension ……..……..…….…..…….5

I.2.1.d- La couleur.....6

I.2.1.e- Matières volatiles en suspension (M.V.S) ……..…...6

I.2.2 Les Paramètres chimique……6

I.2.2 a- Le .potentiel Hydrogène (pH) …….....6

I.2.2 b- La .Conductivité…….6

I.2.2 c- L'Oxygène Dissous……6

I.2.2 d- Demande chimique en oxygène (DCO)..…….…….7

I.2.2.e- Demande biologique en oxygène (DBO)…….....7

I.2.2 f- Le carbone organique totale (COT)……...7

I.2.2 g-Azotes 7

I.2.2 h- Phosphor …….....8

I.2.2 i- Phosphore totale……..8

I.2.2 j-L'ammoniac et l'ammonium…….……8

I.2.2 k- Azote total Kjeldhal NTK ou NK……..8

I.3- Les germes pathogènes.....9

I.4- Les polluants organiques…….....9

I.4. 1- Définition…….....9

I.4.2- L'origine des polluants organiques……..……..……...9

I.4.2 a- origine urbaine…….....9

I.4.2 b- origine industrielle……....10

I.5- Traitement des eaux usées……..…….10

I.5.1 les objectifs d'épuration des eaux usées…….....10

I.6- Procédée de traitement des eaux usées……..….....11

I.6.1 Les prés-traitements…….....12

I.6.1 a- Le dégrillage……..…….....12

I.6.1 b- Le dessablage……...…….……...…..…..12

I.6.1 c- Le dégraissage-déshuilage……...…….…....12

I.6.2- les traitements primaires.....13

II.6.2 a- Décantation…… ……..……....…13

I.6.2 b- La coagulation- floculation……..13

I.6.3 Les traitements biologiques……...13

I.6.4 Les traitements tertiaires……..……....15

I.6.4 a- -La déphosphoration…….……....15

I6.4 b- Traitement tertiaire de l'azote.....15

I.6.4 c-La désinfection…….……....16

I.7 - Les impacts d'eau usée sur l'environnement…….…….……..18

Conclusion…….…….……..18

Chapitre II: Procédé d'oxydation avancée(POA)

I-Introduction……..20
II. Les procédées d'oxydation…….....20
II.1.Les procédés d'oxydation classiques……..……. …….……20
II.2.Les procédés d'oxydation avancée …….....21
II.2.A-Principe POA……...…….....22
II.2. B- Utilisateur POA…….....23
II.2.C-Radicaux hydroxyle OHº……..……...……..23
II.2.D-Description et Caractéristiques de OHº…….……..…..…..……..……24
II.3.les différents procèdes de POA ……...…….……..25
II-3-1L'ozonation…….....25
II-3-2Procédés photochimique…….……..……..26
II-3-3 Procédés électrochimiques……..……...26
II.3.4. Procédé Fenton : …..…….…...……..……27
II.3.4.1.Système (H_2O_2/Fe^{2+})…….……..…….…… .. ……..…….....27
II.3.4 .2. Les paramètre influent efficacité du procédés fenton :…….....28
A- Effet le PH…….28
B- Effet du rapport(Fe^{+2}/H_2O_2)…..……...…….……28
C- Effet de l'oxygène……..…..……..28
D- Effet de la température…….....29
II.3Application …….……..……29
II.4Avantages et inconvénients……..30
Conclusion…….....30

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Matériels…….……33
III.2.Réactifs chimiques……...……...…….33
III.3. Protocol expérimental……...33
III.4. Caractérisation de l'échantillon……34

III.4.1. Analyse physique…….....34

a) Potentiel d'hydrogène (PH)… ……. …….....34

b) MES…….…… ..……34

III.4.2.Analyse chimique …….35

c) DCO…….……...35

d) DBO_5 ……..35

e) Dosage des différents éléments chimiques……..…….…….....36

f) Dosage de Nitrate……37

g) Dosage de l'ammonium……..…….…….……..37

h) Dosage de phosphates…….38

Résultats et discussions…… ..…….……...39

Conclusion général……..……..40

Référence bibliographiques

Annexe

I.

Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau ne peut être considérée comme un simple produit commercial , Elle doit être classée comme un patrimoine universel qui doit être protégé, défendue et traité comme tel.

Elle est une ressource vitale pour l'homme, sa survie , sa santé , son alimentation; elle également pour ses activités agricoles, économiques et la qualité de son environnement en dépend étroitement . Le monde consiste beaucoup d'eau. Plus que 70% de la totalité de l'eau continent sue terre , seulement une petit partie convenable pour la consommation humain ou l'usage agricole (approximativement 0.5% de toute l'eau dans le monde)**[1].**Cette petit partie d'eau douce doit pourtant satisfaire l'ensemble des besoins de l'humanité **[2].**

Pour cela, la nécessité d'un traitement adéquat des eaux usées par lequel de contribuer à l'amélioration des performances de traitement.

Les effluents rejetées à partir des industries sont généralement des polluants organiques, ses structures moléculaires complexes résistants à la dégradation biologique ou même chimique .La réaction de fenton est un procédé d'oxydation catalytique homogène en utilisant un mélange de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions ferreux(Fe^{+2}) en milieu acide, qui a été d'abord découvert par Fenton dans les années 1890**[3].**

Dans les dernières décennies, la réaction de Fenton a été introduite dans les procédés de traitement des eaux usées , et il été ainsi prouvé que une variété de matière organiques réfractaires pourrait être efficace dégradés par la réaction de Fenton sans produite aucun substances toxiques dans l'environnement de l'eau **[4,5].**

Le mécanisme qui décrire la réaction de Fenton comprend principalement les réactions suivantes: ce procédé est basé sur l'utilisation des radicaux hydroxyles (OH°), "le deuxième fort oxydant" après le fer. Les radicaux hydroxyles peuvent rapidement et de façon non sélective réagir avec un large distance des polluants organiques par abstraction d'hydrogène , électrophile addition et/ou de transfert d'électrons pour les minéralisent CO_2, H_2O_2 et des ion sin organiques**[6].**

Les chercheurs dans le domaine de l'oxydation ont concentré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants : POA ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et/ou bio récalcitrants **[7].**

L'objectif de ce travail est d'effectuer une étude expérimentale afin de montrer l'influence de quelques paramètres importants sur l'efficacité de procédé Fenton pour la dégradation des effluents organiques

L'étude s'appuie sur deux parties, une partie théorique basée sur une recherche bibliographiques, qui comporte deux chapitre

Le 1erchapitre, récapitule l'essentiel sur les eaux usées , ses paramètres et polluants ,et les déférentes méthode de traitement des effluents organiques . Dans le 2ème chapitre les méthodes d'oxydation avancées.

L'autre partie est expérimentale, mais à cause de la situation de paye decovid 19 nous n'avons pu assurer que la caractérisation de l'échantillon.

Enfin le mémoire s'achèvera par une conclusion générale résumant l'essentiel de travail élaboré.

Chapitre I :

Généralité sur les eaux usées

Chapitre I : Généralité sur les eaux usées

I.1- Définition des eaux usées.

Les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles). **[8]**

I.2- Les caractéristiques des eaux usées.

I.2.1 Les Paramètres physique.

a. La Température.

La température est un facteur écologique important du milieu aqueux. Elle joue un rôle important dans la solubilité des sels et surtout des gaz (en particulier O_2) dans l'eau ainsi que la détermination du pH et la vitesse des réactions chimiques. La température agit aussi comme un facteur physiologique sur le métabolisme de croissance des microorganismes vivants dans l'eau**[9].**

b. **La turbidité** :

La turbidité est liée à la présence plus ou moins importante de matières en suspension d'origine minérale ou organique**[10]**.

c- La matière en suspension :

la pollution particulaire est due à la présence de particules de grande taille, supérieure à 10µm, en suspension dans l'eau, et que l'on peut assimiler aux matières en suspension (MES). En fait, les matières en suspension ne sont des particules solides véritablement en suspension que dans des conditions moyenne d'écoulement des effluents correspondant à une vitesse minimale de 0,5 m/s. En fonction de la taille des particules, on distingue les matières grossières ou décan tables (diamètre supérieur à 100 µm) et les matières en suspension. On peut également prendre en compte une

partie des matières colloïdales, de dimension inferieure, qui constituent la limite entre la phase solide et la phase dissoute (entre 1 et 10^{-2}3M).**[11]**

d. **La couleur** :

La coloration d'une eau peut être soit d'origine naturelle, soit associée à sa pollution. La coloration d'une eau est donc très souvent synonyme de la présence de composés dissous et corrélativement la présence de solutés induit une coloration qui ne se limite pas au seul domaine du visible.**[12]**

e . **Matières volatiles en suspension (M.V.S) :**

Les matières volatiles en suspension (MVS) désignent la partie des matières en suspension susceptibles d'être volatilisées à 550°C. Ce paramètre est mesuré dans le domaine de l'auto surveillance des boues issues de l'épuration . La recherche des matières volatiles en suspension (MVS) est pratiquée par calcination à 550°C des matières en suspension obtenues après centrifugation puis séchage à 105°C.n mg/l**[13].**

I.2.2 Les Paramètres chimique.

a- Le potentiel Hydrogène (pH)

L'acidité, la neutralité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse peut s'exprimer par la concentration en H_3O^+ (noté H^+ pour simplifier). De manière à faciliter cette expression ; on utilise le logarithme décimal de l'inverse de la concentration en ion H^+pH = log 1/ [H^+]. **[14]**

b- La .Conductivité

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau **[15].**

c- L'Oxygène Dissous

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il permet la vie de la faune et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques.

La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu. **[16]**

d- Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quel que soit leur origine organique ou minérale**[17].**

e- Demande biologique en oxygène (DBO)

Les phénomènes d'autoépuration dans les eaux superficielles résultent de la dégradation des charges organiques polluantes par les micro-organismes. La demande biologique en oxygène est, par définition, la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes vivants pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques présentes dans l'eau usée. C'est un paramètre qui permet d'évaluer la fraction de la pollution organique biodégradable**[18].**

f- Le carbone organique totale(COT):

Le terme Carbone Organique Total (COT) est utilisé pour décrire la teneur en contaminants organiques à base de carbone présents dans les systèmes de purification d'eau. Une contamination organique peut avoir plusieurs origines. En effet, les matières organiques sont des composés tels que le sucre, le saccharose, l'alcool, le pétrole, les dérivés à base de plastique, etc.

Des matières organiques peuvent être décelées dans l'eau d'alimentation.

Leur présence peut être due à la lixiviation ou à la réduction de différents composés au sein du système de purification et de distribution d'eau.

Elles peuvent résulter de la formation de biofilms (communauté multicellulaire de bactéries) dans le système de purification d'eau**[19].**

g- Azote :

C'est un élément qui se trouve sous forme organique ou inorganique (ammoniaque, nitrate, nitrite) : il constitue la majeure partie de l'azote total. L'azote contenu dans les eaux résiduaires domestiques a essentiellement une origine urinaire.**[10]**

h- Phosphore :

Le phosphore peut exister dans les eaux en solution ou en suspension, à l'état minéral ou organique. Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectre photo métrique sont considérés comme étant des ortho-phosphates. L'hydrolyse en milieu acide fait apparaître le phosphore hydrolysable et minéralisation, le phosphore organique. Chaque fraction (phosphore en solution ou en suspension) peut être séparé analytiquement en ortho-phosphates, phosphore hydrolysable et phosphore organique. . **[20]**

i -Phosphore totale phosphore est indispensable au développement de tous les organismes vivants. Il est présent naturellement dans les cours d'eau. Il l'est aussi dans les eaux usées industrielles et domestiques dans des proportions bien plus élevées. Le phosphore total Pt est composé :

- de phosphore organique issu de la décomposition de la matière vivante,
- de phosphates PO_4, la partie minéralisée (essentiellement sous forme d'ions ortho phosphates). Les eaux usées sont presque entièrement sous forme de phosphates PO_4.Comme pour la DCO et les paramètres azotés, le Pt est analysé avec des tubes par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre, et sa concentration est exprimée en mg/L**[20].**

j- L'ammoniac et l'ammonium :

L'ammonium NH^{4+} est le composé azoté le plus largement représenté dans une eau usée domestique. En effet, les animaux (l'homme y compris) piègent dans leur corps l'ammonium qui se forme en le transformant en urée. Une fois rejetée, cette urée se radécompose en NH4+ dans les réseaux d'égouts grâce à l'action de micro-organismes notamment. C'est l'apport principal de l'ammonium dans les eaux usées domestiques, environ 80% du NH^{4+}.Tout comme le NTK, le NH^{4+} est un bon indicateur chimique de pollution directe d'une eau de rivière. Il peut s'agir d'un rejet d'eaux usées directement dans le milieu naturel (issus des déversoirs d'orages majoritairement) mais aussi d'une pollution liée au ruissellement de déjections d'animaux épandus sur les champs

k- Azote total Kjeldhal NTK ou NK

Les eaux usées domestiques contiennent quasi-exclusivement de l'azote organique (Norge) et de l'azote ammoniacal (NH^{4+}). C'est aussi généralement vrai pour les eaux industrielles, bien que l'on observe une grande disparité des valeurs azotées d'entrée d'une entreprise à une autre. L'azote organique est un élément constituant des cellules vivantes (acides aminés, protéines) tandis que l'azote ammoniacal NH^{4+} provient :

- des rejets directs des êtres vivants (urines)
- de la décomposition de l'azote organique par les micro-organismes

Le ratio entre Norge et NH^{4+} dépend entre autres de la longueur du réseau de collecte. Plus le temps de séjour est prolongé dans les égouts, plus les micro-organismes ont le temps de transformer l'azote organique en NH^{4+}.

Le paramètre azote Kjeldahl NTK correspond à la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote organique contenu dans l'eau, et qui s'exprime en mg/L. C'est une analyse compliquée à réaliser, c'est pourquoi ce paramètre est généralement calculé comme suit :

NTK = azotes total NGL – nitrites NO_2 – nitrates NO_3

I.3- Les germes pathogènes

Les eaux usées sont chargés en germes commensaux habituels de l'homme et en germes pathogènes en provenance de porteurs sains et des malades. Parmi ces microorganismes, on peut citer les virus, les bactéries, les paras

I.4- Les polluants organiques :

I.4. 1- Définition :

La pollution organique constitue la partie la plus important ,et comprend essentiellement des composé biodégradables.

I.4.2- L'origine des polluants organiques :

a) origine urbaine

- **les protides (les protéines) *:*** qui représentent tous les organismes vivant de nature protéique telle que les animaux, les plantes, les bactéries et même les virus. Ces protéines subissent une décomposition chimique au contact de l'eau (hydrolyse) en donnant des acides aminés
- **les lipides (corps gras*) :*** ce sont des éléments rejetés généralement par les eaux domestiques telles que les graisses animales, et les huiles végétales. Leur décomptions en milieu aérobie se traduit par une libération de CO_2 et H_2O et anaérobiose, de CO_2 et CH_4.
- **Les glucides :** il s'agit des sucre alimentaire (saccharose),et de glucose.

b) origine industrielle

Ce sont parfois des produits organiques toxiques tels que les phénols, les aldéhydes, des composes azotés ,des pesticides, des hydrocarbures, on encoure des détergent

I.5-Traitement des eaux usées

I.5.1 les objectifs d'épuration des eaux usées

Trois principaux paramètres mesurent les matières polluantes des eaux usées domestiques :

- Les matières en suspension(MES) exprimées en mg par litre. Ce sont les matières non dissoutes contenues dans l'eau. Elles comportent à la fois des éléments minéraux et organiques.

- La demande biochimique en oxygène(DBO), exprimée en mg d'oxygène par litre. Elle exprime la quantité de matières organiques biodégradables présente dans l'eau. Plus précisément, ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie. Pour mesurer ce paramètre, on prend comme référence la quantité d'oxygène consommée au bout de cinq jours. C'est la DBO_5, demande biochimique en oxygène sur cinq jours.

- La demande chimique en oxygène(DCO), exprimée en mg d'oxygène par litre. Elle représente la teneur totale de l'eau en matières oxydables. Ce paramètre correspond à la

quantité d'oxygène qu'il faut fournir pour oxyder par voie chimique ces matières.

- Les teneurs en azote et en phosphore sont également des paramètres très importants. Les rejets excessifs de phosphore et d'azote contribuent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau.

Ce phénomène se caractérise par la prolifération d'algues et la diminution de l'oxygène Dissous, ce qui appauvrit la faune et la flore des eaux superficielles (cours d'eau, lacs, etc.…)

Les eaux usées contenant aussi des contaminants microbiologiques, bactéries, virus pathogènes et parasites, le rejet des eaux usées à proximité de lieux de baignade ou de zone d'élevage de coquillages fait courir un risque pour la santé. Il doit faire l'objet de précautions particulières.

- Pour quantifier globalement des matières polluantes contenues dans les eaux usées domestiques (et assimilées), on utilise comme unité de mesure(l'équivalent habitant).
- La notion d'équivalent habitant est utilisée pour quantifier la pollution émise par une agglomération à partir de la population qui y réside et des autres activités non domestiques.
- Selon la définition de la directive européenne du 21 mai 1991''relative au traitement des eaux urbaines résiduaires'', un équivalent habitant représente une DBO_5 de 60g d'oxygène par jour**.**

La dépollution des eaux usées nécessite une succession d'étapes faisant appel à de plus gros déchets présents dans les eaux usées. L'épuration doit permettre, au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée.

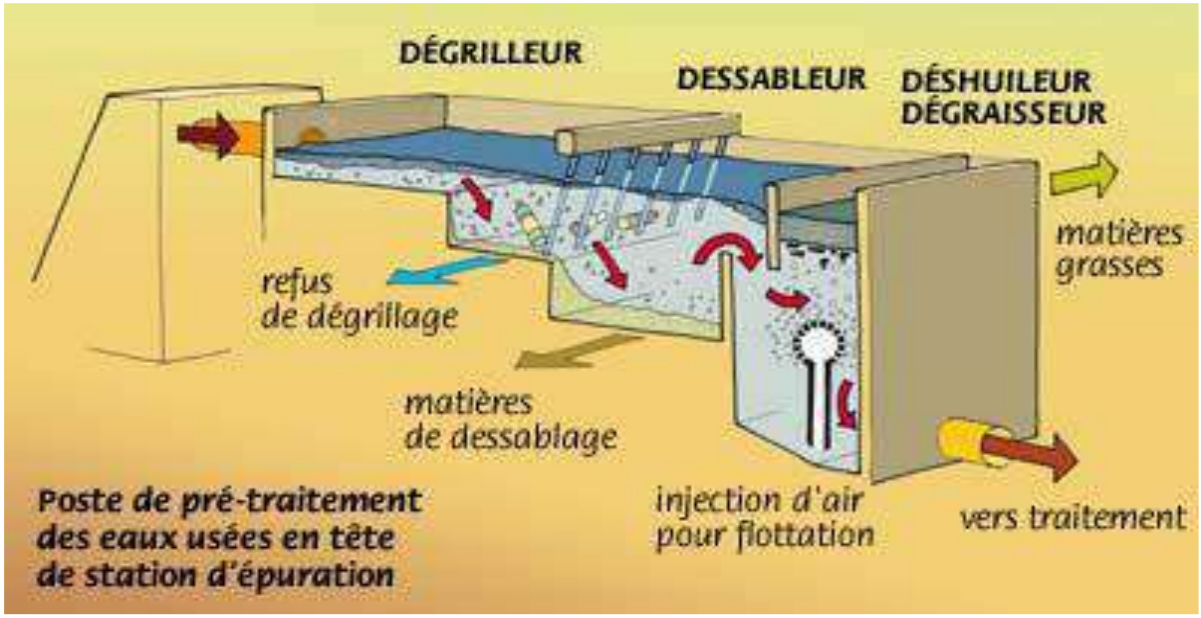
I.6- Procédée de traitement des eaux usées.

Un système type de traitement d'eaux usées fait appel à une série de procédés unitaires. Ces procédés se divisent en quatre catégories : les prétraitements, les traitements primaires, les traitements secondaires et les traitements tertiaires

I.6.1 Les prés-traitements

Les prétraitements ont pour objectif d'éliminer les éléments le plus grossiers , qui sont susceptible de gêner les traitements ultérieures et endommager les équipements , il comporte: le dégrillage, le dessablage, le déshuilage et. **[18]**

Figure 1 : Schéma d'un prés-traitement d'une station d'épuration.



a) Le dégrillage :

Le dégrillage est un prétraitement qui a pour rôle de débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus volumineux qui pourront gêner les traitements ultérieurs voire endommager les équipements**[22].**

b) Le dessablage

Le dessablage consiste à retirer de l'effluent les sables et les particules minérales plus ou moins fines. L'élimination des sables est une opération indispensable pour :

- éviter les dépôts dans les canalisations induisant leur bouchage.
- protéger les pompes et autres organes mécaniques contre l'abrasion.
- réduire la production des boues. **[23]**

c) Le dégraissage-déshuilage :

Les opérations de dégraissage et de déshuilage consistent en une séparation de l'effluent brut, les huiles et les graisses étant des produits de densité légèrement inférieure à l'eau. **[24]**

I.6.2-les traitements primaires

a) Décantation

La décantation est un procédé de séparation des matières en suspension et des colloïdes rassemblés en floc dont la densité est supérieure à celle de l'eau**[25]**

b) La coagulation- floculation

La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension. La floculation a pour objectif de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts, entre les particules déstabilisées**.[26]**

I.6.3 Les traitements biologiques

C'est l'utilisation de micro-organismes pour dégrader et consommer la pollution organique des effluents. Les matières organiques passent de la forme dissoute ou colloïdale a la forme solide qui permet de les extraire des eaux usées par décantation. Ce Sont les bactéries, organismes doués des plus grandes capacités de reproduction et d'assimilation, qui servent d'intermédiaire pour cette transformation. La pollution assimilable par ces bactéries sera appelée nourriture ou substrat. Les principales techniques de traitement aérobie sont **:[27]**

- ✓ Les boues activées.
- ✓ Les disques biologiques.
- ✓ Les lits bactérie

Figure 2 : Schéma de traitement des eaux usées par boues activées[28].

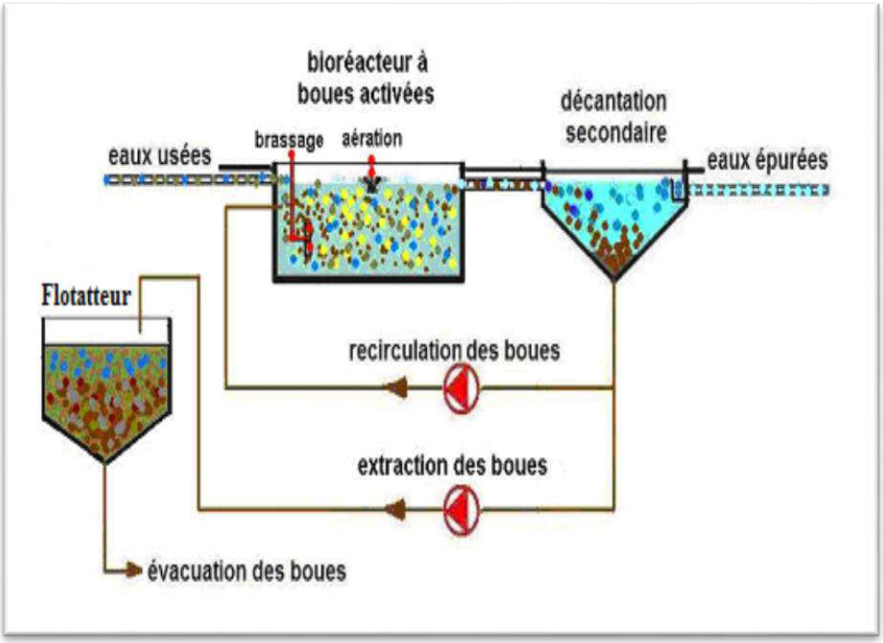


Figure 3 : Disques biologiques

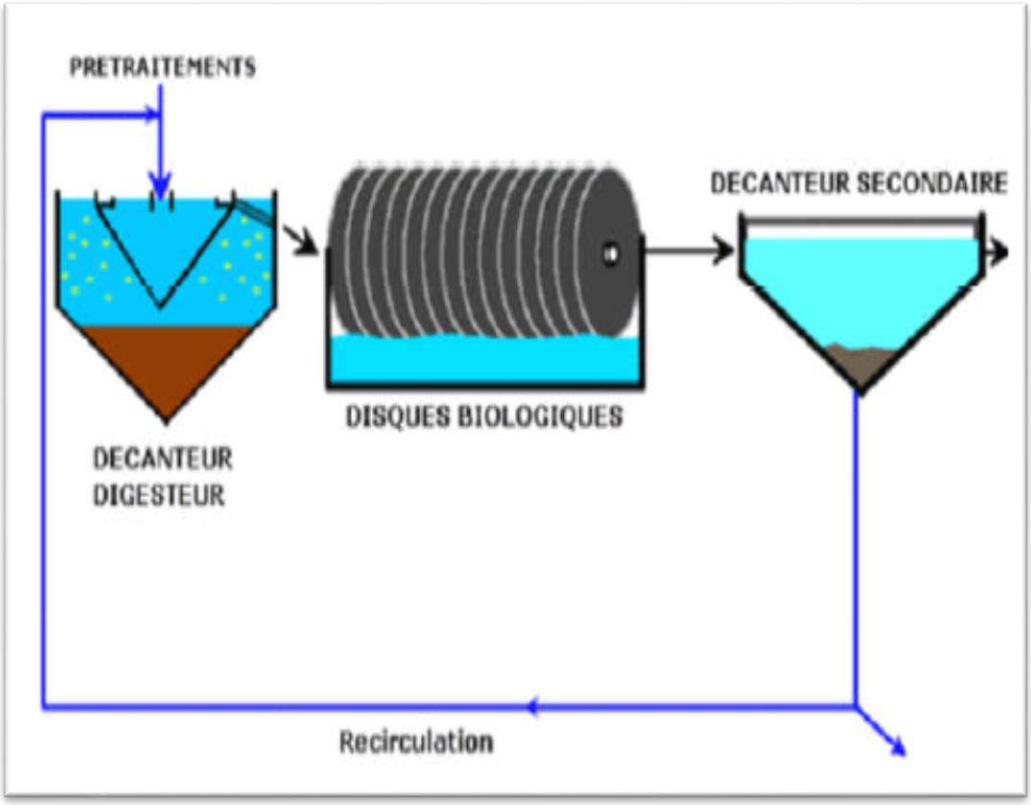
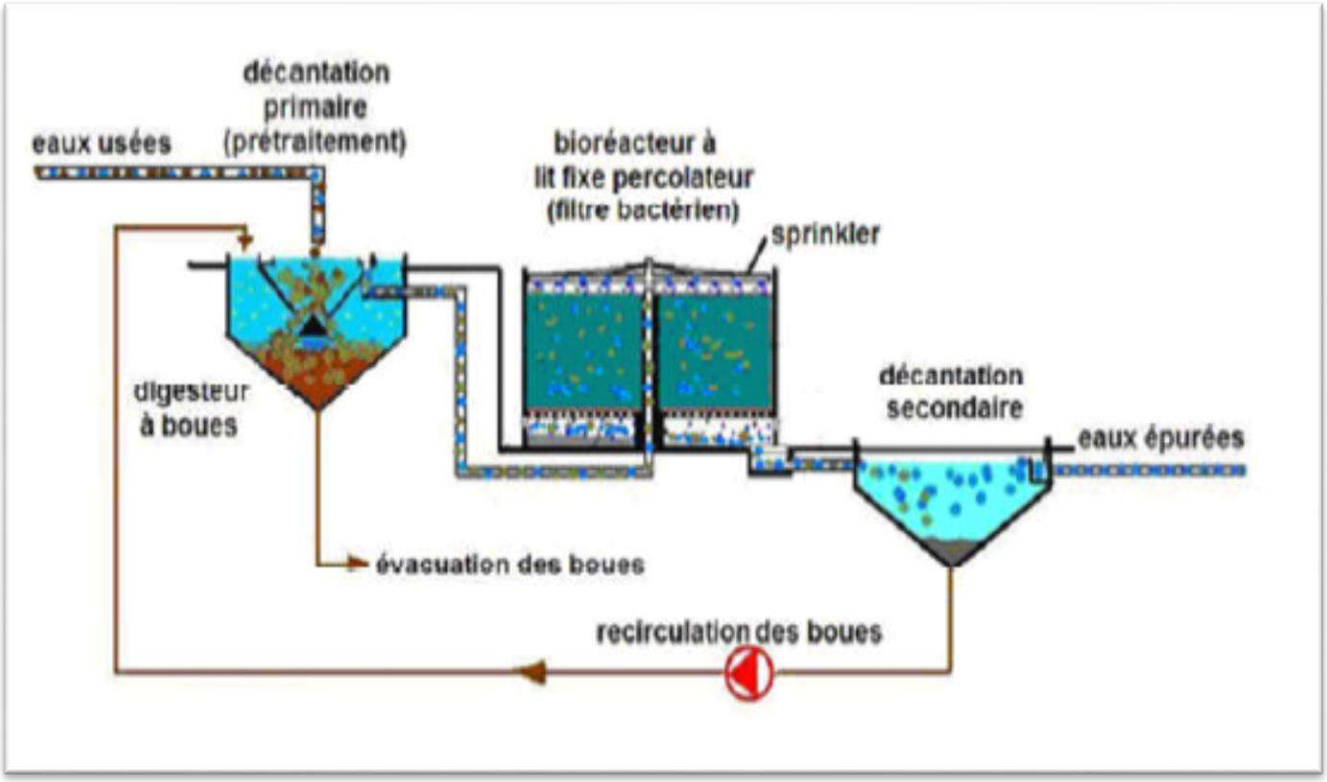


Figure4 : Lit bactérien



I.6.4 Les traitements tertiaires

Les traitements tertiaires ont pour but d'améliorer les caractéristiques d'eau résiduaire après un traitement biologique. Selon le niveau du rejet final recherché, ou la réutilisation envisagée, la gamme des traitements mis en jeu est plus ou moins étendue.

a -La déphosphoration

La dé phosphatation est faible dans les stations qui ne sont pas conçues pour l'élimination biologique du phosphore ; même dans ce dernier cas, les caractéristiques de l'eau brute

peuvent ne pas permettre une dé phosphatation suffisante. La solution est alors une élimination chimique des phosphates au moyen de réactifs qui donnent naissance à des précipités ou des complexes insolubles. Les principaux réactifs industriels utilisés sont les sels d'aluminium, les sels de fer et la chaux.

b- Traitement tertiaire de l'azote

Si l'azote ne peut être traité lors de l'étape du traitement biologique, il est possible de le transformer dans une troisième étape de nitrification par boues activées, ou mieux par

filtration biologique suivie éventuellement d'une autre étape de dénitrification [3]. L'azote organique se transforme dans les eaux usées en azote ammoniacal (NH^{4+}). L'élimination de l'azote ammoniacal est, le plus souvent obtenue grâce à des traitements biologiques, de nitrification-dénitrification.

c-**La désinfection**

Une décontamination microbiologique des eaux usées traitées est parfois mise en œuvre ; les réglementations en la matière différent largement de pays en pays. La désinfection est recommandée quand on veut réutiliser les eaux résiduaires traitées pour l'arrosage au moyen de dispositifs qui créent des aérosols.

La désinfection chimique la plus fréquente est la désinfection par le chlore, qui nécessite pour être efficace.

Eaux usées

Prétraitement		
types	**Procédés**	**Opérations**
physique	Dégrillage Dessablage Déshuilage	Élimination des déchets grossies

Traitement primaire		
Types	**Procédés**	**Opérations**
Physique	Décantation Filtration Flottation	limination de matière en suspension

Bous

Traitement des bous
Digestion Épaississement Centrifugation filtration Lits de séchage
Incinération Épandage Décharge

Traitement secondaire		
Types	**Procédés**	**Opérations**
Biologique	Bous activés Disque biologique Lits bactriens Lagunage	Élimination Des matières Organiques

Bous

B o u

Traitement tertiaire		
types	**Procédés**	**Opérations**
Biologique	Dé phosphatations Nitrification Dénitrifications	Élimination de Phosphore et De l'azote
Physico-chimique	Coagulation Floculation Décantation	Élimination des micropolluants et des colloïdes
Chimique	Échanges d'ions Ozonation Chloration	Désinfection

Eaux épurées

Figure 5 : Filière d'épuration

I.7 - Les impacts d'eau usée sur l'environnement

Les eaux usées qui sont rejetées ou produites au cours de processus de production industrielle et qui n'ont pas de valeur immédiate pour ces processus. Dans les cas où des systèmes de recyclage de l'eau existent, les eaux usées, industrielles correspondent au volume d'eau finalement rejeté par ces circuits. Pour satisfaire aux normes de qualité requises en vue d'un éventuel rejet dans les égouts publics, il est entendu que ces eaux sont soumises à un traitement sur site. Pour les besoins du présent questionnaire, sont considérées comme des eaux usées industrielles. Les eaux usées sanitaires et les eaux pluviales collectées sur les terrains industriels sont également exclues de la présente catégorie. [9]

Conclusion

Cette étude bibliographique montre la diversité des techniques de traitement des effluents industriels et des polluants présents dans les eaux. Les effluents synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Les rejets chargés de polluants posent deux problèmes majeurs. L'un environnementale et l'autre lie à la santé publique. Dans la suite de notre travail, nous allons donner une description sur un procédé capable de traiter ces effluents industriels.

Chapitre II:

Procédé d'oxydation avancée (POA)

Chapitre II: Procédé d'oxydation avancée

II-Introduction

Les procédés oxydation avancé (POA) sont commencé à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le Traitement des eaux contaminées, elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$). Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement de l'eau ou bien de l'air dont le fonctionnement se fait à température et à pression proches des conditions ambiantes. Ces techniques permettent la production d'un oxydant puissant à partir d'un réactif oxydant primaire. Cette technologie est principalement utilisée dans le but d'éliminer des polluants difficiles à détruire par les voies de traitements conventionnelles, telles que par exemple les boues activées ou la bio filtration. **[31]**

II-Les procédés d'oxydation :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter**. [32]**

II -1- Les procédés d'oxydation classique :

Les procédés d'oxydation classique utilisent des réactifs chimiques fortement oxydants pour dégrader jusqu'au stade de la minéralisation des composés organiques toxiques. Les agents oxydants fortement utilisés sont le chlore, l'ozone, le permanganate, l'hypochlorite de sodium et l'eau oxygénée . **[33]**

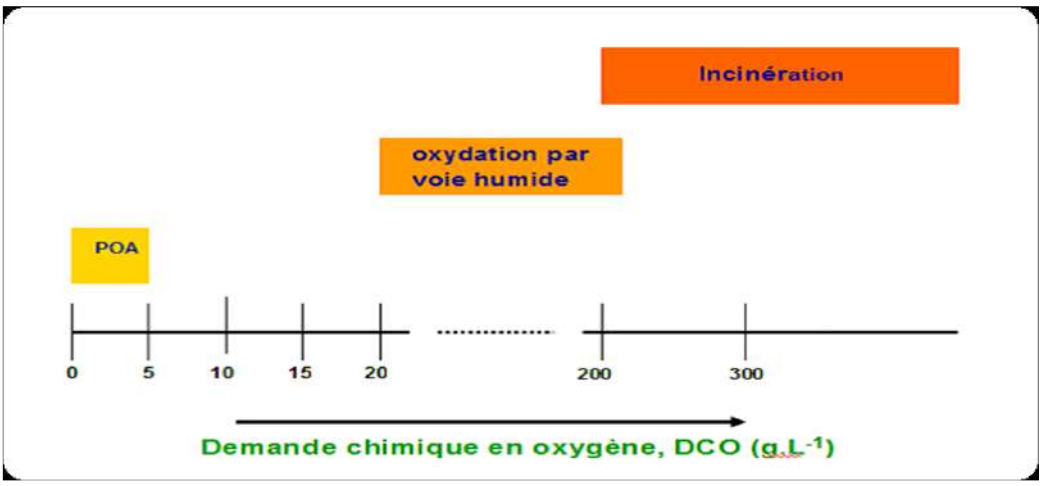
Le chlore, obtenu en utilisant de l'hypochlorite de sodium, des solutions de chlorure de sodium ou du dioxyde de chlore, est un puissant oxydant et désinfectant. Ce procédé de désinfection (chloration) était très utilisé dans le traitement de l'eau potable par exemple.

Cependant, la formation de dérivés organon-halogénés (dont la toxicité a été mise en évidence)limite de plus en plus son utilisation, ce qui a poussé à son remplacement par l'ozone dont dessous-produits d'oxydation ont l'avantage d'être biodégradables **[34] [35]**

Ils ont conclu que l'oxydation par le chlore est efficace pour l'élimination des antibiotiques considérés (>90%). Cependant, les auteurs ont détecté la formation des sous-produits chlorés, qui pouvaient avoir une toxicité plus élevée que les composés cibles. Une conclusion semblable a été obtenue par Stack elberget**[36]** .

II-2- Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

Certaines techniques d'oxydation sont définies comme des procédés d'oxydation avancée (POA), elles jouent un rôle prépondérant dans l'épuration des eaux usées et sont considérées comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des polluants dans l'eau. Les procédés d'oxydation avancée 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, leur durée de vie est très courte (10^{-9} s). Les (POA) présentent un intérêt particulier puisque certains d'entre eux peuvent utiliser l'énergie, ou encore le spectre visible de la lumière. Un problème commun à l'ensemble des (POA) est leur coût élevé, essentiellement en raison de la forte demande d'énergie électrique (mise en service des lampes UV). Ces catalyseurs absorbent à des longueurs d'onde du spectre solaire alors que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène n'absorbent pas au-dessus de (300 nm), condition primordiale à l'utilisation de la lumière solaire. Un autre aspect concernant l'opportunité de l'application des (POA) est relatif à la charge polluante exprimée en (DCO). Seuls les déchets avec des valeurs de (DCO) relativement faibles (5,0 g.L-1) peuvent être convenablement traités au moyen de ces techniques, car pour des concentrations fortes en (DCO), ces techniques exigeraient la consommation de grandes quantités de réactifs coûteux tels que l'ozone et le peroxyde d'oxygène, (Figure II-1). **[37]**



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

On prendre la méthode de traitement des eaux usées par apport le valeur de demande chimique en oxygène (DCO) :

- Si la valeur de (DCO< 5g /l) on utilisé la procédé oxydation avancé.
- On ce cas la valeur de (< 5g/l) c'est -à-dire utilisé les procédé oxydation avancé.

A).principes des procédés d'oxydation avancée (POA) :

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vus le jour **[38].**

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH°), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des OH

Les radicaux libres $HO_2^{\bullet}$et leur nombre de base conjuguée $O_2^{\bullet}$Sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres. On peut distinguer quatre types de procédés d'oxydations avancées :

- POA basés sur la photolyse (UV, UV/H_2O_2),
- POA basés sur l'ozonation (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2, O_3/H_2O_2/UV),
- POA basés sur la réaction de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2/UV, Fe^{3+}/H_2O_2/UV, électro Fenton),
- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO2/UV).

Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène)

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est : générer les espèces Radicalaires Très oxydantes pour dégrader les polluants organiques **[39],** elles sont caractérisées par la production des radicaux HO**[40].** Ces procédés offrent de nombreux avantages :

- simple à réaliser .
- élimination rapide des polluants .
- production in-situ des radicaux réactifs .
  - ne produisent pas de déchets secondaires .
  - efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables**[41].**

B).Utilisation des Procédés d'Oxydations Avancées :

Les POA sont utilisés**:**

- oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité
- Pour (amélioration du rapport DBO_5/DCO).
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L) **[42].**

C)-Radicaux hydroxyles($OH^{\bullet}$)

Le radical hydroxyle (OH^o) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome.

Le radical OH° a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques. **[43].**La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} L.mol/1 en solution aqueuse **[44].** Le radical hydroxyle peut réagit avec les différents composées organiques comme suit [**45] :**

- réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques.
- présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
- réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
- réagit plus rapidement avec les aromatiques porteurs de groupements activant (-OH, -NH_2) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant (-NO_2, -COOH).
- réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les poly substitués.

D).Description et Caractéristiques de OH^o :

Le radical hydroxyle (OH^o) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome.
Le radical OH° a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et

réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques. **[46].**La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} L.mol-1 en solution aqueuse **[47].**

Le radical hydroxyle peut réagit avec les différents composées organiques

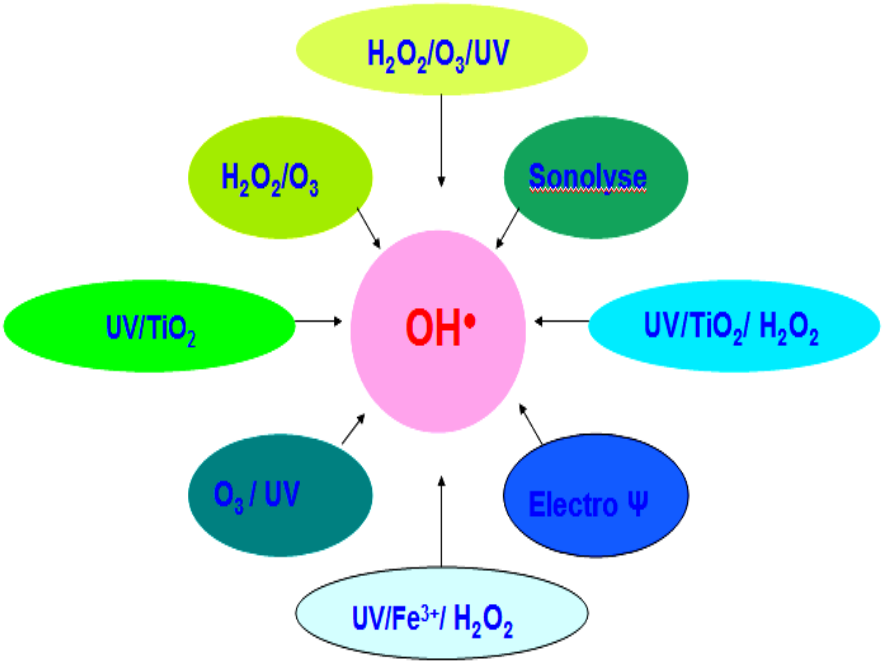


Figure II-2) : Caractéristiques du radical OH•

II.3. Les différents procédés d'oxydation avancée (POA) :

II.3.1 . L'ozonation

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ($E°$ (O_3/O_2) = 2,07 V), il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique suivant : **[48]**

$$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2(OH^{\square}) \quad \text{.....(1)}$$

Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes

(de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.**[49]**

II.3.2.Procédés photochimiques

Les rayonnements UV sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls soit combinés avec des systèmes oxydants principalement H_2O_2, O_3 ou le réactif de Fenton.

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe si ils ont une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant **[50]**

II .3.3.Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques sont généralement basés sur la génération des Radicaux hydroxyles au sein de la solution ou à la surface d'une anode à haute surtension d'évolution d'O_2. L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production ***in situ*** et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement .Il existe deux types de procédés électrochimiques **[51].**

- Les procédés électrochimiques d'oxydation directe (oxydation anodique) pour lesquels une réaction de transfert d'électrons a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électro flottation, l'électro floculation et le procédé électro-Fenton **[52].**

II.3.4.Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horst man Fenton [Fenton. 1894] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau [**53].** C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions de fer ferreux (Fe^{2+}) selon l'équation (1) :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet}$$ **[54]** .....(2)

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

- Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (1), réagissent très rapidement.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- Les produits finaux (H_2O, CO_2, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire**[55].**

II.3.4.1.Système (H_2O_2/Fe^{2+}) :

Le système (H_2O_2/Fe^{2+}), connu sous le terme de réactif de Fenton a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel**[56].**qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux.**[57]** A pH acide (pH < 3 à 4), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux par (H_2O_2/Fe^{2+}) est constitué par la réaction de Fenton :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH$$ ..... (2)

Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques

II.3.4.2.Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton :

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

A. Effet du PH du milieu :

Le pH est un facteur très important dans les POA et principalement dans le procédé Fenton car il influe directement sur la vitesse de dégradation du polluant. Ceci est dû à la spéciation du fer car la disponibilité du métal libre dépend de ce paramètre. En absence de H_2O_2 et dans un milieu fortement acide ne contenant que des ions non complexant tels que NO_3^-, ou ClO_4 -, le Fe^{3+} se trouve sous forme d'ion ferrique hexa hydraté $[Fe(H2O)_6]^{3+}$ que nous présenterons par la suite par Fe^{3+}.

En fonction de la concentration totale de fer, de la nature du contre ion du sel utilisé et de la force ionique du milieu, le Fe^{3+} donne des réactions d'hydrolyse par augmentation du pH du milieu**[58].**

B. Effet du rapport (Fe^{2+}/H_2O_2) :

La vitesse de la réaction augmente par augmentation de la concentration de H_2O_2. Cependant le H_2O_2 réagit avec les ions Fe^{2+} non seulement pour former les OH mais aussi pour les consommer **[15 ,12].** Donc il est clair que le rapport (Fe^{2+}/H_2O_2) affecte les vitesses de production des OH et par conséquent on doit utiliser un rapport optimal de (Fe^{2+}/H_2O_2)**[59].**

C. Effet d l'oxygène :

La présence d'oxygène dans le milieu réactionnel provoque une diminution du rendement quantique de la production de Fe^{2+} (prévenant de la réduction de Fe^{3+}).Bulmer et

Sulzberger (1999) ont étudié ce facteur dont l'objectif est de maintenir une Concentration typique d'oxygène constante d'un système naturel **[60].**

Ut set et al (2000) ont trouvé qu'on peut substituer le H_2O_2 par l'O_2 dans le procédé Fenton mais cette substitution ne peut être appliquée que dans des cas exceptionnels. **[**Dans n'importe quel procédé d'oxydation avancée l'oxygène joue un rôle important dans la dégradation des polluants, en affectant les vitesses de dégradation, le type et la distribution des intermédiaires réactionnels et le niveau de la minéralisation du carbone organique. **[61].**

D. Effet de la température :[62]

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

II.4. 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:

- Coagulation/RF : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des herbicides**[63]** 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**[64].**
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile**[65]**, pharmaceutique (comme un prétraitement) **[66]**, les colorants**.[67],**des huilerie d'olive.**[68]** pétrolières cosmétique**.[69].**
- Traitement des eaux usées de traitement de surface .
- Utilisation pour la préméditation des sels et des eaux d'irrigation **[70].**
- La dégradation de bisphénols**[71].**
- Traitement des lixiviats de décharge**[72].**
- Oxydation du phénol**[73].**
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc **.**
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols**[74].**

II.5. Les avantages et les inconvénients

En plus de la génération des radicaux *HO*•, **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**[75].**
- ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse**[76].**
- le processus est technologiquement simple**[77].**
- le fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants
- les réactifs sont faciles à manipuler **[78].**
- 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**[79]** et la production d'un rejet qui contient le fer.**[80]** et la nécessite de le récupérer ou l'éliminer, se qui augmente le coût opérationnel. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les POA, les méthodes de traitement des eaux et la dégradation des polluants organique et plus précisément. Ces données bibliographique mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usée.

Les meilleurs techniques de traitement des effluents organiques doivent , avant tout, minéraliser les molécules récalcitrantes afin d'éviter la formation de sous-produits plus

dangereux sur la santé publique que les composés parents. Les procédés d'oxydation avancé répondent à ces critères. Ces procédés génèrent des radicaux hydroxyles oxydants très puissants. Ils, non sélectifs ont le pouvoir de dégrader la quasi-totalité des effluents organique.

Chapitre III:

Matériel & méthode

III.1. Matériels et méthodes :

Matériels :

- Des erlen meyers de 250ml
- Des fioles de 50, 100, 500 ml et 1000 ml.
- Des béchers de 250 ml
- Des pipettes de 5,10 et 20 ml
- pH-mètre type « HANNA instrument pH 211 ».
- Une balance électronique 10^{-4} de précision.
- Des barreaux magnétiques.
- Un papier d'aluminium.
- Papier filtre
- Un agitateur de marque « Heidolph MR 3001K ».

III.2.Réactifs chimiques:

Les expériences de dégradation de l'effluent selon la méthode de Fenton sont menées en utilisant des produits chimiques suivants :

- Sulfate de Fer ($FeSO_4$, $7H_2O$,278.01g/mol)
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), à 0.892 mol/l)
- Acid sulfurique (H_2SO_4,98.08 g/mol)
- Chlorured 'hydrogen (HCl ;36,46 g/mol)
- Hydroxyde de sodium (NaOH ; 39,99 g/mol)

III.3.Protocol expérimental

On met dans une erlenmeyer de 250 ml ,100ml d'une solution d'eau usée (échantillon réel).

l'ajustement du pH des solutions a été réalisé par l'ajout des solutions de NaOH « 1N » et de HCl«0. 1N »(pH= [2-4]).. Les quantités de sulfate ferreux utilisés comme catalyseur de la réaction d'oxydation est de(0.04 –0.08 mg/l.) ; l'injection de peroxyde d'hydrogèneH_2O_2 (0.147-0.588mol/l)se fait en continu sous agitation durant 3minutes .

. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique maintenu à une vitesse de 300 tr /min et en utilisant un barreau magnétique pendant une

période de temps(30-50 min). Pour stopper la réaction, on ajoute une solution de NaOH (1N) jusqu'à un pH égale à 9. Les solutions sont laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses

III.4.Caractérisation de l'échantillon.

L'échantillon choisi est un effluent d'eau usée domestiques de la station d'épuration de la ville de Médéa, l'échantillonnage a été effectué à l'entrée de la station dans des flacons inertes en polyéthylène, les analyses sont effectuées le même jour.

III.4.1.Analyses physiques :

a) Potentiel d'hydrogène (pH) :

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type (HANNA, HI 8521). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4,7 et 10.



Figure III.1 :pH-mètre

La méthode est applicable dans le cas des échantillons dont la température et comprise entre 0°c et 60°c et un pH compris entre 0 et 14.

La mesure est effectuée sous agitation modérée

B) les matières en suspension (MES) :

Exprimées en milligrammes par litre désigne les particules dont le diamètre est supérieur à 45µm déterminée à l'aide d'un dispositif de filtration sous vide.



Figure III.2: un dispositif de filtration sous vide.

III.4.2.Analyses chimiques :

- **C) La DCO :**

Dans des conditions opératoires biens précises les matières organiques contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de Dichromate de Potassium en milieu acide et en présence de Sulfate d'Argent et de Sulfate de Mercure.

L'excès de Dichromate est dosé par le Sulfate de Fer et d'Ammonium

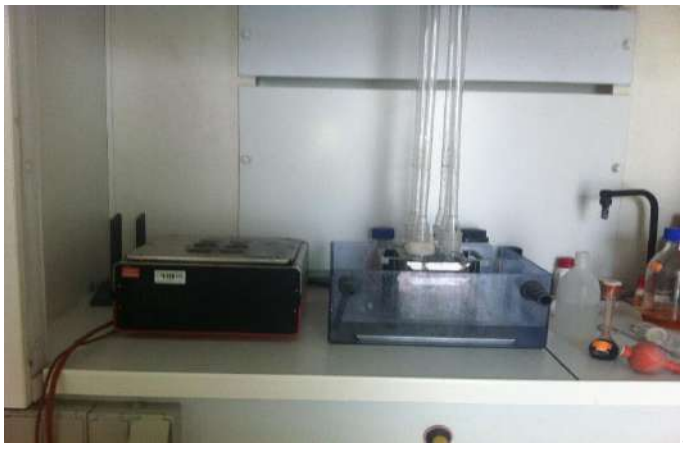


Figure III.3 : LaDBO$_5$

- **D) LaDBO$_5$:**

La demande biochimique en oxygène reflète la quantité biodégradable de l'effluent.

Elle consiste à incuber un certain volume de l'effluent pendant 5 jours à 20°c et àl'obscurité et déterminer par la suite la quantité d'oxygène consommée**.**



Figure III.4: Dosage des différents éléments chimiques

- **E) Dosage des différents éléments chimiques :**

III.1.E. Les éléments chimiques de l'effluent dosés sont les Nitrates, les Phosphates et l'Ammonium. La teneur est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre type **III.2.E**.(DR/4000 V Spectrophotomètre, 230 Vac | Hach USA) et des cellules en verre de 25 ml de capacité ; la détection dans le domaine du visible (300-1000) nm.

L'analyse de l'élément ou du composé est réalisée suite à une complexassions de celui-ci avec le réactif ajouté, ce qui développe une couleur ; l'intensité de la couleur et le choix approprié de la longueur d'onde, permettent l'analyse de l'élément dans l'échantillon.



Figure III.5 : spectrophotomètre

- **F) Dosage des Nitrates :**

Dans une capsule mettre 10 ml de l'échantillon ,ajouter 1 ml de salicylate de Sodium, évaporer à sec dans une étuve à 80°C ,laisser refroidir, ajouter 2 ml d'acide Sulfurique concentré, attendre 10 mn puis ajouter 15 ml de la solution d'hydroxyde des Sodium et de Tartrate double de Na et de K^+ qui développe la couleur jaune.

Effectuer la lecture à 415 nm.



Figure III.6: Dosage des Nitrates

- **I) Dosage de l'Ammonium :**

Le volume maximal de la prise d'essai est de 40 ml (diluer si nécessaire).

Ajouter 4 ml de réactif coloré et agiter.

Ajouter 4 ml de Dichloro isocyanurate de Sodium.

Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50 ml et placer dans un bain marie à 25°c pendant 30 mn.

Retirer les fioles du bain d'eau et faire la lecture à une longueur d'onde de 655 nm.

La valeur de la concentration en NH^+_4 s'exprime suit :

NH_4^+ =la valeur lue sur l'appareille x le facteur de dilution x 1.29 (mg /l)



Figure III.7: Dosage de l'Ammonium

- **G) Dosage des Phosphates :**

Le volume maximum de la prise d'essai est de 40 ml (diluer si nécessaire).

Ajouter 1 ml d'Acide Ascorbique et agiter.

Ajouter ensuite 2 ml de Molybdate acide, et agiter.

Laisser un temps de réaction 30 mn, l'apparition d'une coloration bleu indique la présence des PO_4^{3-}, faire la lecture à 880nm.



Figure III.8: Dosage des Phosphates

Résultats et discussion :

	pH	T°c	MES	DCO	DBO_5	NO_3^-	PO_4^{3-}	NH_4^+
Échantillon	8.01	13°C	125	806.4	450	5	4.5	12

Tableau III.1:les paramètres d'échantillon

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Les procèdes d’oxydation avancée ont montré leur efficacité dans le traitement des eaux usée ,que ça soit domestiques ou industriel, ou même des lixiviat

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'élimination des effluents organiques présents dans les eaux usées par le couplage d'un procédé d'oxydation avancée (POA) utilisé comme prétraitement et un traitement biologique. L'objectif de ce prétraitement par le procédé Fenton était de former des sous-produits moins toxiques et atteindre un niveau de traitement avancé.

Mais malheureusement à cause de la situation du pay (covid 19) nous n’avons pas puterminer notre travail expérimental. et atteindre l’objectif désiré.

Et enfin on souhaite que les binômes des promotions suivantes, aborderont ce sujet, et savoir quel rendement d’élimination peut on avoir en couplant les deux procédés de traitement

RéférencesBibliographiques

Références

[1] Lindberg , C.F 1997; Control and estimation strategies to the activated sludge process,-Thèse: Departement of Materials Science Systems and control Group,Upprala University , Sweden.

[2] Jeppson , U, 1996 ;Modelling Aspects of Wastewater treatment processes ,-Thèse: Departement of Industrial Electrical Engieneering and Autoumation(IEA) .Lund Institute of Technology (LTH) University Sweden.

[3] H.J.H Fenton , "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron ", J.Chem . Soc.65(1894);899-910.

[4]E.Neyens, Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique ", J,Hazard.Mater . 98 (2003) 33-50.

[5] M. Pera-Titus , V. Garcia-Molina , M.A Banos , J. Gimenez, "Esplugas , Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review " , Appl . catal.

B: Environ .47 (2004) ;pp219-256.

[6] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun," Photochemical processes for water treat-ment ", Chem. Rev .Issue 93 ;ann(1993) ;pp 671-698.

[7] A. Zille" Laccase Reactions for Textile Applications "Thèse de Doctorat Université de Minho. 2005 .

[8]Dégrement traitement (traitement des eaux consommation) 8éme édition Paris 1978.

[9]Rodier J. L'analyse de l' eau : eaux naturelles , eaux résiduaires, eaux de mer. 8eme

Edition . Dunod, Paris (2005).

[10] Abibsi N ; Réutilisation des eaux usées par filtres plantes(phytoepuration)pour l'irrigation des espaces verts application à un quartier de la ville de Biskra .mémoire de magister . Université Mohamed Khider Biskra, 2011.

[11] Rahou K, Evaluation des performances des aérateurs de surface de la STEP de l'Karma ORAN , mémoire de magister , faculté de Chimie , Université d'ORAN, 2014.

[12] Attab S , Amélioration de la qualité microbiologique des eaux epurées par boues activées de la station d'épuration haoudBerkaoui par l'utilisation d'un filtre a sable local , mémoire de magister , Université kasdiMerbah , Ouargla , 2013.

[13] Duguet J-P, Bernazeau F, Cleret D ,Gaid A , Laplanche A , Moles J , Montiel A , RIOU J , Simon P (2006) ;Réglementation et tratement des eaux distinés à la cosommation humaine. 1ea Edition ASTEE (Association Scientifique et Technique pour l'Environnement).

[14] DahouA ,Brek A ,Lgunageaerte on zone aride performance epuratoires cas de (region d'Ouargla) mémoire de master, Département des sciences et technologie , Université d'Ouargla , 2013.

[15] MarsalekJ ; Schaefer K ; **Exall**K ; **Brannen**L ; **Aidun**B, **(2002).** Réutilisation et recyclage de l'eau. Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg (Manitoba). *Série d'ateliers du CCME sur les* sciences de l'eau et les politiques, compte-rendu N 3, 46 p.

[17] SUSCHKA J, FERREIRA E. Activated sludge respirometric measurements. *Water Research*, **20**, *2*, 137-144**,** (1986).

[18] GAÏD A, Traitement des eaux résiduaires, Techniques de l'Ingénieur l'expertisetechnique et scientifique de référence,Année 2008

[19] Sandrine D , Carbone Organique Total (COT) , Cellule Mesures et Analyses–LGC SiteUPS -,Laboratoire de génie chimique ,Toulouse, Année 2012

[20].http://www.rappel.qc.ca/publications/informations-techniques/lac/qualite-eau.html

[21]Mimeche L ,Etude de faisabilité de l'installation de station d'épuration des rejets urbains par les filtres plantés en milieu aride-Application à la région de Biskra ,Thèse de Doctorat , d'état Hydraulique, Université Mohamed Khider – Biskra, Année 2014 .

[22] Cherif L, l'influence de la coagulation-floculation et décantation sur le prétraitement deseaux saumâtres, mémoire de master, d'état Hydraulique, Université de Tlemcen, Année 2012.

[23] DEGREMONT, Mémento technique de l'eau , Ed. Technique et DocumentationLavoisier, 8ème édition, 1978.

[24] Grosclaude .G, L'eau : usage et polluant , Tome II. 4eme Edition: INRA , Paris, Année1999.

[25] Bouchenak K et **Racha M** , Comparaison qualitative entre filtration sur sable etfiltration sur charbon actif 'application aux eaux usées épurées de la STEP deAin El Houtz', Mémoire de master , d'état Hydraulique , Université de Tlemcen, Année 2015.

[26] Solène M et **David R** et **Milena S** , Traitement des eaux usées, CERES-ERTI ; 24 rueLhomond 75005 Paris, Année 2013.

[27] PNUE / OMS, Recommandation pour la surveillance sanitaire des zones côtières à usagerécréatif et des zones conchylicoles, Bureau régional de l'OMS pour l'Europe, Copenhague, Année 1979.

[28] GerätebauGmbHHanskampring, La gamme complète des équipements GUNT pour

lesopéracions unitaires de traitement de l'eau , étude et conseil · ;service technique , mise en service et formation , Barsbüttel · Allemagne

[29] Brice B, Guillaume L, **Vincent D**, **Claire L**, **Julie M** et **Mélanie P**,*Lestraitementstertiaires : Pour quoi* faire *?,* STE 5,Année 2014-2015

[30] LazarovaV ; **Gaid**A ; **Rodriguez-Gonzales** J ; **AldayAnsola J, (2003).**L'intérêt delaréutilisationdeseauxusées:analysesd'exemplesmondiaux. Techniques,Scienceset Méthodes, N 9, p64-85.

[31]-Boumesrane_Bounour; **L'[élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO2/UV)**; mémoire de master ; 2015.

[32]WILLIAM GALAZE,KONG,JOON-WUN ET CHAPIN,DOUGLAS H,(the chemistry of water traitementproceseslnvolving Ozon hydrogen peroxyd and ultraviolet radiation) ozon science et engeniring ,vol9n 4 1987,p 335

[33]T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: acritical review on current treatment technologies with a proposed alternative,

Bioresour.
Technol. 77 (2001) 247–255.)

[34]G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées:procédésmembranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de FrancheComté, 2007.)Adams et coll

[35]C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, Removal of Antibioticsfrom Surface and DistilledWater in Conventional Water TreatmentProcesses, J. Environ. Eng. 128 (2002) 253–260)ont étudié la dégradation des sulfonamides et du triméthoprime à une concentration de 50 µg·L-1 avec 1 mg·L-1 de Cl2.

[36]P**.E. Stackelberg, J. Gibs, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, R.L. Lippincott, Efficiency ofconventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and otherorganic compounds, Sci**. Total Environ. 377 (2007) 255–272.)qui ont étudié la dégradation des macrolides et des sulfonamides, en utilisantl'hypochlorite de sodium.

[37]-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 ; Thèses de doctorat 2012.

[38].ZAKARIA REDOUAN SALAH. Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène. Thèse magistère « Université mentouri Constantine »

[39].Alounia Najete (2009) dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin

[40].BEN AISSA AKILA. (2012). étude de dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. « Université mentouri Constantine »

[41] LamriNaidji (2010) « élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption », thèse Magister.

[42]-GAFFOUR Hafida. (2011). Elimination du 4-nitropholenol par des procédés

d'oxydation avancée. « Université Abou Bakr BelkaidTelemcen »

[43]- Karrout Om Elkhire ; **Traitement des effluents non dégradables dans les eaux usées par le réactif de fenton (H2O2/Fe2+)**; mémoire de master ,2015.

[44]- François ZAVISKA. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau. **«** Université du Québec »

[45]- François ZAVISKA. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau. **«** Université du Québec »

[46]-CHIMISTE (2012).article sur les technologies d'oxydation avancée appliquées aux traitements des eaux. Cotisation 2011-2012.

[47]SAMIHA HAMMAMI (2008) .Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat « Université de paris »

[48]-**HALIMA CHENINI**. Etude la dégradation par voie photochimique de polluant organique ' orange ' en milieu aqueux homogène et hétérogène .thèse doctorat. « Université mentouri Constantine »

[49]SAMIHA HAMMAMI (2008) .Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat « Université de paris »

[50] Rodman D.L., Carrington N.A., Xue Z-L., 2006. Conversion of chromium(III) propionate to chrolium (VI) by the advanced oxidation process: pre-treatment of a biomimetic complex for metal analysis. Talanta 70, 668-675.

[**51]-Iboukhoulef, hamida Ep bekda**; **Traitement des margines des huileries d'olive par les procédé d'oxydation avancé basés sur le system Fenton-like (H2O2/Cu)** ; Thèses de doctorat 2014.

[52]SAMIHA HAMMAMI (2008) .Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse

doctorat « Université de paris »

[53]- **Filipa AleksandrovaVelichkova(2014) .**Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques .thèse doctorat. **«** Université de Toulouse »

[54]- **Filipa AleksandrovaVelichkova(2014) .**Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques .thèse doctorat. **«** Université de Toulouse »

[55].LARBI FATMA (2008), contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. **.** Thèse magister. « Université d'oron es-senia »

[56].MEHEMET A.OTURA. NIHAL OTURAN et JEAN-JACQUES AARON. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. Article.

[57] MerouniDjillaliRedha(2011) « traitements azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) » Thèse doctorat « Université abdAlhamid Ibn Badis de Mostaganem »

[58]- François ZAVISKA. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau. **«** Université du Québec »

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

[60]- **Filipa AleksandrovaVelichkova(2014) .**Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques .thèse doctorat. **«** Université de Toulouse »

[61].LARBI FATMA (2008), contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. **.** Thèse magister. « Université d'oron es-senia »

[62].MENANA HADDOU (2010).dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les

procédé d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédé fenton ; photofenton
et photo catalyse. **.** Thèse doctorat. « Université Toulouse III - Paul Sabatier »

[63] Martins A.F., Vasconcelos T.G., Wilde M.L., 2005. Influence of variables of the combined coagulation–Fenton-sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent. Journal of Hazardous Materials B127, 111–119.

[64] Chen S., Sun D., Chung J.S., 2007. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilmreactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. Journal of Hazardous Materials 144,577-784.

[65] Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. Dyes and Pigments 73, 31-39.

[66] San Sebastián Martínez N., Fíguls Fernández J., Font Segura X., Sánchez Ferrer A., 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials B101, 315–322.

[67] Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes and Pigments 76, 714-720.

[68] Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez JR., Tierno JC., 2001.Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonationprocesses with an aerobic biological treatment. Water Sci Technol 44; 103-8.

[69] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. Journal of Hazardous Materials 143, 128-134.

[70] Gao Y., Yang M., Hu J., Zhang Y., 2004. Fenton's process for simultaneous removal of TOC and Fe2+ from acidic waste liquor. Desalination 160, 123-130.

[71] Kurt U., Avsar Y., Gonullu M.T., 2006. Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types. Chemosphere 64, 1536-1540.

[72] Georgi A., Scierz A., Trommler U., Horwitz C.P., Collins T.J., Kopinke F.-D, 2006. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. Applied Catalysis B : Environmental 72, 26-36.

[**73] Ioan I., Wilson S., Lundanes E., Neculai A., 2007**. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol Adegradation. Journal of hazardous materials 142, 559-563.

[74] Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. Journal of hazardous materials B136, 618-623.

[75] Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. Water Research 39,3891-3899.

[76] Flotron V, 2004. 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. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.

[77] M.WAEAL ABOUSSAUD. (2014). Etude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un
procédé d'oxydation d'eaux usées pétrochimique. **.** Thèse doctorat.

[78] (Chen et al., 2007) ; Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H_2O_2

[79] (Chen et al., 2007 ; Benatti et al., 2006);Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H_2O_2

[80] (Badawy et al., 2006) Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H_2O_2

Annexe

Annexe I

Demande chimique en oxygène (DCO) : ISO 606089

Principe

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure .l'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de Fer et d'Ammonium

Réactifs :

I -Dichromate de Potassium : ($K_2Cr_2O_7$) :

($K_2Cr_2O_7$) = 0.040 mol/l contenant du sel de mercure.

Dissoudre **80g** de sulfate de mercure **($HgSO_4$)** dans **800 ml** d'eau. Ajouter avec précaution **100 ml** d'acide sulfurique pour (f =1.84 g/l) .laisser refroidir

Ensuite dissoudre **11.768g** de dichromate de potassium préalablement séché à **105 C°** pendant **2 h**, dans la solution transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée et diluer à **1000 ml.**

- La solution est stable pendant au moins **1 mois.**

II Acide sulfurique – sulfate d'argent : (Acide sulfurique àpréparé)

Ajouter **10 g** de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) à **35 ml** d'eau.

Ajouter par portions **965 ml** d'acide sulfurique pour (f =1.84 g/l), la dissolution est favorisée par agitation, laisser reposer **1 ou 2 jours**.

- **Témoin : Hydrogenophtalate de potassium :**

Dissoudre **0.1062 g** d' Hydrogenophtalate de potassium préalablement séché à **105 C°** dans de l'eau et diluer à **250 ml.**

-La solution est stable au moins **1 semaine** si elle est conservée à **4 C°.**

-La solution à une valeur théorique de DCO de 500 mg/l.

III Sulfate de Fer et d'Ammonium :Solution titrée

C« $(NH_4)_2$ Fe $(SO_4)_2$ 6 H_2O » = 0.12 mol/l.

Dissoudre **4.7 g** de sulfate de Fer et d'Ammonium dans l'eau .Ajouter **2 ml** d'acide sulfurique pour

(f =1.84 g/l) refroidir et diluer avec de l'eau à **100 ml**.

III – 1 Acide sulfurique dilué C ((H_2SO_4) = 4 mol/l :

Ajouter à environ **250ml** d'eau, par portion et avec précaution **110 ml** d'acide sulfurique pour (f =1.84 g/l), laisser refroidir et diluer à **500 ml.**

III-2 Ferroine : Solution d'indicateur :

Dissoudre **0.35 g** de sulfate de Fer (Fe SO_4 7 H_2 O), on 0.5 g de sulfate de Fer et d'Ammonium hexahydrate

$(NH_4)_2$ Fe $(SO_4)_2$6 H_2 O dans de l'eau.

Ajouter **0.75 g** de phénanthroline**1.10**monohydratée $C_{12}H_8N_2$ H_2 O, et agiter jusqu'à dissoudre. Diluer à **50 ml.**

- Cette solution reste stable pendant quelques moins si elle est conservée à l'obscurité.

III-3 Remarque

La solution sulfate de Fer et d'Ammonium doit être étalonnée chaque jour de la manière suivante :

Diluer **10 ml** de la solution dichromate de potassium à environ **100 ml** avec de l'acide sulfurique **(4 mol/l).**

Titrer avec la solution de sulfate de Fer et d'Ammonium. En présence de **3 gouttes** de la solution d'indicateur ferroine. La concentration en quantité de matière C1 exprimé en mol par litre de la solution de sulfate de Fer et d'Ammonium est donnée par la formule :

10 **x 0.04 x 6 / V = 2.4/V**

V : est le volume, en millilitres, de solution de sulfate de Fer et d'Ammonium consommé

Mode Opératoire :

Transvaser 10 ml de l'échantillon pour analyse, diluer si nécessaire dans un tube à DCO mètre (Toujours le volume total est de 10 ml)

- Mettre 10 ml d'eau distillé dans un tube à DCO mètre (c'est le blanc) (effectuer 2 essais à blanc).
- Mettre 10 ml d'hydrogen ophtalate de potassium dans un tube à DCO mètre (c'est le témoin).
- Ajouter pour chaque tube 5 ml de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et quelques billes en verre
- (régulateur d'ébullition) et agiter soigneusement.
- Ajouter lentement 15 ml d'acide sulfurique – sulfate d'argent sous hotte.
- Mettre le DCO mettre en marche à une température 150 C° pendant 120 minutes.
- Une fois les 120 min entame, éteindre le DCO mètre et laisser les tubes refroidir.
- Diluer le contenu de chaque tube dans une éprouvette de 100 ml à environ 75 ml.
- Mettre 1 à 2 gouttes de l'indicateur Ferroine, et titrer avec la solution sulfate de Fer et d'Ammonium (Sel de Mohr)

Expression des Résultats :

La DCO, exprimée en milligramme par litre, est donnée par la formule :

$8000 \times C (V_1 - V_2) / V_0$

Où

C : est la concentration en quantité de matière, exprimée en moles par litre, de la solution de sulfate de Fer et d'Ammonium, calculée selon III – 3

V_0 : est le volume en millilitres, de la prise d'essai avant dilution (s'il ya lieu).

V_1 : est le volume en millilitres de la solution de sulfate de Fer et d'Ammonium utilise pour l'essai à blanc.

V_2 : est le volume en millilitres, de la solution de sulfate de Fer et d'Ammonium utilise pour l'échantillon.

8000 : est la masse molaire en milligrammes par litre de ½ O_2.

Demande biologique en oxygène (DBO_5) :

Principe :

La demande biologique en oxygène après **5 jours** (DBO_5) d'un échantillon est définit comme étant la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies dans des conditions bien définit telle que la température **20 C°**, l'obscurité, l'agitation après une durée de **5 jours.**

-On peut estimer la valeur de la DBO à partir de la valeur de la DCO.

DBO_5 estimée (mg/l) = **80%** X DCO

D'après la valeur de la DBO estimée en mg/l on peut se refaire à un tableau de Gamme, qui nous indique le volume à prendre de notre échantillon ainsi que la valeur du facteur.

DBO estimée mg/l	**Prise d'essai Ml**	**Facteur**	**DBO estimée mg/l**	**Prise d'essai ml**	**Facteur**
0-40	432	1	0-400	164	10
0-80	365	2	0-800	97	20
0-200	250	5	0-2000	43.5	50

Tableau III.2: la Gamme qui indique le volume d'échantillon

Manipulation :

- Dès que le volume de la prise d'essai est connue, on l'introduit dans la bouteille du DBO mètre
- Introduire un barreau magnétique dedans.
- Placer la capsule qui va contenir 2 postilles de NaOH pour capter le DCO.
- Fermer avec l'oxitope et régler à zéro.
- Mettre une étiquette sur chaque bouteille contenant.

La date du prélèvement et d'analyse, ainsi que l'identification de l'échantillon.

Mettre le DBO mètre en marche pendant 5 jours.

Annexe II

Dosage De Nitrates (NO_3^-) : ISO 7890-3

Principe :

Mesurage spectrométrique du composé jaune issu de la réaction des nitrates avec l'acide sulfosalicylique. (Formé par addition à l'échantillon de salicylate de sodium et d'acide sulfurique après traitement à l'alcali.

Réactifs

- Acide sulfurique $H_2 SO_4$ = 1.84 g/ml.
- Acide acétique $CH_3 COO H$ *f* = 1.05 g / ml.
- Alcali : Na OH *f* = 200 g/l

f (CH_2 –N($CH_2 COOH$) CH_2 - COO Na) $_2$ 2 H_2O = 50 g/l.

❖ **Préparation de l'Alcali : NaOH *f* = 200 g/l**

***f* (CH_2 –N($CH_2 COOH$) CH_2 - COO Na) $_2$ 2 H_2O = 50 g/l.**

- Dissoudre avec précaution **200 g** de postilles d'hydroxyde de sodium dans environ **800 ml** d'eau.

- Ajouter **50 g** de sel disodique de l'acide éthylène diamine tetraacetique(Na_2EDTA) dihydraté

(CH2 –N (CH2COOH) CH_2 - COO Na) $_2$ 2 H_2O et dissoudre

- Laisser refroidir à la Température ambiante et compléter à **1 litre** avec de l'eau.
- Conserver dans une bouteille en polyéthylène.
- Ce réactif est stable indéfiniment.

❖ **Azoture de sodium : C NaN_3 = 0.5 g/l**

- Dissoudre avec précaution **0.05 g** d'azoture de sodium dans environ **90 ml** d'eau puis compléter à **100 ml** avec de l'eau.

- Conserver dans une bouteille en verre.

- Ce réactif est stable indéfiniment.

❖ **Salicylate de sodium :** *f* HO –C_6H_4 –COONa = 10 g/l

- Dissoudre **1 g** de salicylate de sodium dans **100 ml** d'eau.
- Conserver dans une bouteille en verre ou en polyéthylène.
- Préparer cette solution chaque jour au moment de l'emploi.

❖ **Nitrate, solution mère f_N = 1000 mg/l :**

- Dissoudre **7,215 g** de nitrate de potassium (KNO3).
  Préalablement séchée à **105 C°** pendant au moins **2 heures** dans environ **750 ml** d'eau.
- Transvaser dans une fiole jaugée de **1 litre** et compléter avec de l'eau.
- Conserver la solution dans une bouteille en verre pendant une durée ne dépassant pas **2 mois.**

❖ **Nitrate, solution étalon f_N = 100 mg/l**

- Transvaser à la pipette **50 ml** de la solution mère à **1000 mg/l** dans une fiole jaugée de **500 ml**, et compléter au volume avec de l'eau.
- Conserver dans une bouteille en verre pendant une durée ne dépassant pas **1 mois.**

❖ **Nitrate, solution étalon f_N = 1 mg/l**

- Dans une fiole jaugée de **500ml**, ajouter à la pipette **5 ml** de la solution étalon à **100 mg/l**
- Complete au volume avec de l'eau
- Préparer la solution au moment de l'emploi.

Appareillage :

- Etuve
- Bain marie
- Spectrophotomètre

Mode Opératoire :

Prendre un volume maximal de **25 ml** de l'échantillon à analyser, (diluer si nécessaire) dans un bécher.

- Ajouter **0.5 ml** d'Azoture de sodium
- Ajouter **0.2 ml** d'Acide acétique.
- Evaporer à **75 – 88 C°**

Après séchage, refroidissement

- Ajouter **1 ml** salicylate de sodium.
- Evaporer à nouveau à **75 – 88 C°**. Séchage et refroidissement.
- Ajouter **1 ml** d'Acide sulfurique.
- Laisser reposer environ **10 min.**
- Ensuite, ajouter **10 ml** d'eau distillé
- Ajouter **10 ml** de la solution d'Alali.

- Transvaser le contenu du bécher dans une fiole jaugée de **25 ml** sans compléter.
- Placer la fiole dans le bain d'eau à **25 C°** pendant **10 min.**
- Retirer la fiole et compléter au volume avec de l'eau.
- Lire au spectrophotomètre à une longueur d'onde **λ= 415 nm**.

La Gamme :

	Blanc	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**
Solution étalon 1 mg/l	0	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml
Azoture de sodium	0.5 ml	0.5 ml	0.5 ml	0.5 ml	0.5 ml	0.5 ml
Acide acétique	0.2 ml	0.2 ml	0.2 ml	0.2 ml	0.2 ml	0.2 ml

Tableau III.3: la gamme d'échantillon en traité

- Evaporer à 75 – 88 C°
- Ajouter après séchage et refroidissement

Salicylate de Na	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml

- Evaporer à 75 – 88 C°
- Ajouter après séchage et refroidissement.

Acide sulfurique H_2SO_4	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml

- Attendre 10 min et rajouter :

Expression des Résultats :

Le résultat est donnée directement en **mg/l en N-NO_3** pour la conservation en **NO_3** multiplier le résultat par **4.43.**

Eau distillé	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
Solution Alcali	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml

Dosage des orthophosphates : ISO 6878 / 1 – 1986

Principe :

Réaction des ions ortophosphate avec une solution acide contenant des ions de molybdate et d'antimoine pour former un complexe d'antimonyl- phosphomolybdate.

-Réduction du complexe par l'acide ascorbique pour former un complexe de molybdène fortement coloré en bleu.

Réactifs :

❖ **Acide sulfurique**: C(H_2 SO_4) = 9 mol /l

Introduire 500 ml d'eau dans un bécher de 1 l. Ajouter avec précaution sous agitation continue, 500 ml d'acide sulfurique (*f* = 1.84 g/ml).

❖ **Acide sulfurique:** C (H_2 SO_4) = 4.5 mol/l.

Introduire **500 ml** d'eau dans un bécher de 1 l .Ajouter avec précaution sous agitation continue **500 ml** d'acide sulfurique 9 mol / l et bien mélanger.

❖ **Acide ascorbique** : 100 g/l

- Dissoudre **10 g** d'acide ascorbique (C6 H_8 O_6) dans **100 ml** d'eau.
- Conserver dans une bouteille en verre foncé au réfrigérateur.
- Stabilité = **2 semaines** et il peut être utilise tant qu'aucune coloration n'apparait.

❖ **Molybdate acide, solution I :**

- (a) Dissoudre**13 g** d'heptomolybdate d'ammonium tétras hydrate $(NH4)_6NO_7O_{24}4H_2O$ dans**100 ml** d'eau
- (b)Dissoudre **0.35 g** de tartrate de potassium et d'antimoine hem hydraté K (sbO C_4 H_4O_6 ½ H_2O dans **100ml** d'eau.
- Ajouter, tout en agitant la solution de molybdate (a) à **300 ml** de la solution d'acide sulfurique 9 mol / l.
- Ajouter la solution de tartrate (b) et bien mélanger
- Stabilité au moins **2 mois.**

❖ **Solution mère 50 mg/l**

- sécher quelques grammes de K H_2PO_4 jusqu'à masse constante à **105 C°.**
- Dissoudre **0.2197 g** de K H_2PO_4 dans **800 ml** H_2O.
- Ajouter **10 m**l H_2SO_4 4.5 MOL/L et compléter avec de H_2O jusqu'à **1000 ml.**

Conserver dans un flacon en verre au réfrigérateur, elle est stable au moins **1 semaine.**

❖ **Solution fille 2 mg/l**

- Ajouter à la pipette **4 ml** de la solution mère dans une fiole jaugée de **100 ml.**
- Compléter au volume avec de l'eau.
- Préparer cette solution le jour de l'emploi.

Appareillage :

- Spectrophotomètre.

Mode Opératoire :

- Le volume maximum de la prise d'essai est de **40 ml** (diluer si nécessaire), le dosage de concentration d'ortophosphate allant jusqu'à f = 0.8 mg/l
- Ajouter **1 ml** d'acide ascorbique et agiter.
- Ensuite ajouter **2 ml** de molybdate acide, agiter.
- Compléter à **50 ml** avec de l'eau dans des fioles jaugées de **50 ml.**
- Laisser le temps de réaction **30 minutes.**
- L'Apparition d'une coloration bleu indique la présence des PO_4^{-3} .Faire la lecture des échantillons à une **λ = 880 nm.**

La Gamme :

Fioles	**T**	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII**	**IX**
Solution fille 20 mg/l	0	1	2	3	8	10	13	15	18	20
H_2O	40	39	38	37	32	30	27	25	22	20

***f* PO_4 mg/l**	0	0.04	0.08	0.12	0.32	0.4	0.52	0.6	0.72	0.8
Acide ascorbique	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Sol molybdate acide	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml

Expression des Résultats :

Les résultats sont donné directement en **P-PO_4^{-3}**, pour les convertir en **PO_4^{-3}**multiplier le résultat par **3.06.**

Détermination de l'azote ammoniacal (NH^+_4) : ISO 7150/1984

Principe :

Mesurage spectrométrique du composé Bleu formé par réaction de l'ammonium avec les ions salicypochlorite en présence de nitroprussiate de sodium.

Domaine d'application :

Cette méthode est applicable aussi bien aux eaux potables, qu'aux eaux brutes, elle nécessité une dilution pour les eaux salées et colorées.

Appareillages :

UV visible spectrophotométrie.

Mesure l'absorbance dans la région UV sensible a =655 nm.

Réactifs :

- L'eau distillée
- Réactif coloré
- Dichloroisocynurate

Mode opératoire :

- Prendre 40ml d'eau à analyser.
- Ajouter 4ml de réactif coloré.
- Ajouter 4ml de sel dichlo-roisocynurate de sodium.

- Compléter jusqu'au 50ml d'eau distillé.
- Attendre une heure et demie (1h30).
- L'apparition de la couleur vert montre la présence des NH_4^+ dans l'échantillon.
- Effectuer la lecture à 665 nm.