



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : M .../2011

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : CHIMIE

OPTION : EAUX ET DECHETS

Par

M^{elle}. BERREFAI FATIMA

Dégradation d'un rejet de laboratoire par traitements en systèmes combinés

Soutenu le 29 /02 / 2012 devant le jury composé de :

Président :	Mr A.DJELLOUL	Maître de conférences	Université de Mostaganem
Examineurs :	Mme A.BAGHDAD	Maître de conférences	Université de Mostaganem
	Mr M R. GHEZZAR	Maître de conférences	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M ^{elle} F. ABDELMALEK	Professeur	Université de Mostaganem

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je me fais un agréable devoir de remercier Dieu qui m'a donné puissance pour élaborer ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de la Valorisation (S.T.E.V.A) dirigé par M. le professeur A.ADDOU à l'Université Mostaganem, que je tiens à remercier, pour l'honneur qu'il m'a fait de m'avoir accueillie dans son laboratoire en sa qualité de directeur. Et pour tout ce qu'il a fait pour moi cours de ma formation en tant qu'enseignant. Merci également d'avoir mis à ma disposition outils et appareils nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

Je remercie très chaleureusement Mademoiselle F.ABDELMALEK, professeur à l'Université de Mostaganem, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée au cours de ce travail, conseils qui ont contribué au bon avancement de mes travaux. Merci également d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier Mr R.M. GHEZZAR maître de conférences à l'université Mostaganem qui bien voulu examiner ce travail et qui a toujours répondu présent tant sur plan de la formation que de la recherche.

Je remercie Monsieur A.DJELLOUL Maître de conférences à l'Université Mostaganem, d'avoir pris le temps de juger ce mémoire et pour avoir contribué à ma formation.

Je remercie madame A.BAGHDAD Maître de conférences à l'Université Mostaganem, d'avoir accepté d'être membre de mon jury de mémoire.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Mr MEROUANI.D pour son aide, ses conseils, son dynamisme, son soutien et sa bonne humeur.

Je tiens remercier également Melle SLAMANI SAMIRA pour son aide précieuse et sa sympathie.

Un grand merci aux collègues de ma promotion de magister : Hassiba, Chahrazed, Zahra et Nawal.

DEDICACES

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents qui m'ont aidé par leur compréhension et par leur encouragement à poursuivre mes études supérieures.

A mes sœurs et mes frères.

Résumé

Cette étude porte sur le couplage entre la coagulation-floculation et un procédé d'oxydation avancée POA qui est le procédé Fenton. La particularité des POA tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui sont capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu' au stade ultime d'oxydation, c'est -à-dire la minéralisation (transformation en CO_2 et H_2O).

La coagulation-floculation est réalisé par la méthode de jar test, les sulfates de Fer $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et les chlorures Ferriques $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont utilisés comme des coagulants.

Les vitesses de coagulation- floculation sont à des valeurs égales à 200 rpm pendant un temps égal à 5 min pour la coagulation et 40 rpm pendant un temps égal à 30 min pour la floculation.

Les taux de dégradation de rejet de laboratoire par coagulation-floculation est de 48,1% pour une dose de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 2 g/l et de 42,3% pour une concentration de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ égal 2g/l. Les valeurs de pH de coagulation égal 9 et 7 respectivement.

Le procédé Fenton à été appliqué pour l'oxydation de rejet de laboratoire après un traitement avec coagulation-floculation, les rapports optimaux des réactifs Fenton étant de 18 et 9 après une coagulation-floculation respectivement par les sulfates de Fer et les chlorures Ferriques .

Les taux d'oxydation de rejet de laboratoire sont de 70,3% après coagulation-floculation par les sulfates de Fer et de 75,5% par les chlorures Ferriques, le temps de dégradation est respectivement de 120 min et 180 min.

Mots clés : coagulation-floculation, procédés d'oxydation avancée, Fenton, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, jar test, dégradation.

Sommaire

Résumé

Introduction générale

Chapitre I : Déchets chimiques générés par les laboratoires et les salles de TP

Introduction	1
I.1.Catégories des déchets chimiques générés par les laboratoires et les salles de TP	2
I.1.1.Liquides organiques.....	2
I.1.2.Acides et bases.....	4
I.1.3.Déchets de produits très toxiques, toxiques, nocifs, dangereux pour l'environnement en quantité dispersés.....	5
I.1.4.Déchets de produits mutagènes, cancérogènes, toxiques pour la reproduction en quantité dispersée.....	7
I.1.5.Déchets mercuriel.....	9
I.1.6. Métaux alcalins et alcalinoterreux.....	9
I.1.7.Substances explosibles.....	10
I.1.8.Verrerie et matériel souillé.....	11
I.1.9.Emballages souillés et vides de produits chimiques dangereux.....	12
I.1.10.Films photographiques.....	14
I.2. Une correspondance émanant de rectrice d'une académie en France ayant pour objet : Prévention des risques chimiques et gestion des déchets au laboratoire.....	15
I.3.Conseils pour la prévention des risques chimiques et la gestion des déchets de laboratoire.....	16
I.3.1.Stockages des produits chimiques.....	16
I.3.2.Manipulation de produits chimiques.....	16
I.3.3. Elimination des déchets de laboratoire par une entreprise agréée.....	17
I.3.4.Références.....	19

Chapitre II : Généralités sur la coagulation-floculation et les POA

Introduction sur la coagulation-floculation.....	23
II.1.Particules colloïdales.....	23
II.2.La coagulation-floculation.....	24
II.3.Caractéristiques de matières polluantes à éliminer.....	24
II.3.1.Stabilité des particules.....	25
II.3.2.Potentiel zéta.....	25

II.4.Mécanismes de coagulation.....	26
II.4.1.Compression de la double couche.....	26
II.4.2. Adsorption et neutralisation des charges.....	26
II.4.3.Emprisonnement des particules dans un précipité.....	27
II.4.4.Adsorption et pontage entre les particules.....	28
II.5.Les coagulants et les flocculant chimiques.....	28
II.6.Dimensionnement d'une coagulation-floculation.....	29
II.7.Facteurs affectant la coagulation.....	29
II.7. 1.L'influence du pH.....	29
II.7.2. L'influence de la minéralisation.....	30
II.7.3. L'influence de température de l'eau.....	30
II.7.4. L'influence du coagulant.....	30
II.7.5.Condition d'agitation.....	30
II.7.6.Nature et charge des substances colloïdales.....	31
II.8.La floculation.....	31
II.8.1. Floculation péricinéque.....	32
II.8.2. Floculation orthocinéque.....	32
Introduction sur les procédés d'oxydation avancée.....	33
II.9.Procédés d'oxydation avancés.....	33
II.9.1. Les principaux POA non photochimiques.....	34
II.9.1.1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène	34
II.9.1.2. Les procédés d'oxydation avancée de nature physique.....	34
II.9.1.3. Les procédés d'oxydation avancée électrochimique.....	34
II.9.2.Procédés photochimiques.....	34
II.9.2.1. Photolyse de H ₂ O ₂	35
II.9.2.2. Photolyse homogène	36
II.9.2.3. Photolyse hétérogène à TiO ₂	36
II.9.2.4.Photolyse d'O ₃	37

II.10.Les procédés Fenton et photo-Fenton.....	38
II.10.1. Historique.....	38
II.10.2.Les réactifs de la réaction de Fenton.....	38
II.10.2.1.Système H_2O_2/Fe^{2+}	39
II.10.2.2. Système Fe^{3+}/H_2O_2	40
II.10.3.Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	41
II.10.3.1.Effet de la concentration des réactifs-rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	41
II.10.3.2.Effet de pH.....	41
II.10.3.3.Effet de température.....	41
II.11.Applications.....	41

Chapitre III : Application d'un système de traitement combiné sur un rejet de laboratoire

Introduction.....	43
III.1.Méthodologie analytique.....	43
III.1.1.Mesure de pH.....	43
III.1.2.Mesure de conductivité.....	43
III.1.3.Mesure de turbidité.....	44
III.1.4.Spectrophotométrie UV/visible.....	44
III.1.5.Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).....	44
III.1.6.Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO ₅).....	46
III.1.7.Dosage des chlorures.....	46
III.1.8.Dosage des nitrates.....	47
III.1.9.Dosage des nitrites.....	48
III.1.10.Dosage des sulfates.....	49
III.2.Traitement de rejet.....	50
III.2.1.Dégradation de rejet par coagulation-floculation.....	51
Introduction.....	51
III.2.1.1.Expérimentation.....	52
III.2.1.2.Influence de la dose de coagulant.....	53

III.2.1.3.Effet de pH sur la coagulation-floculation.....	55
III.2.2.Dégradation du rejet par le procédé Fenton.....	57
III.2.2.1.Montage utilisé pour le traitement du rejet.....	57
III.2.2.2.Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour le traitement du rejet.....	58
III.2.2.3.Optimisation de la concentration de Fe^{2+}	58
III.2.2.4.Evolution des taux de dégradation de rejet par procédé Fenton pour différents rapports R	63
III.2.2.5.Optimisation de la concentration de H_2O_2	64
III.2.2.6.Evolution des taux de dégradation en fonction de rapport molaire.....	66
III.2.2.7.Etude de la cinétique de dégradation.....	68
Conclusion générale.....	71
Références bibliographiques	

Introduction général

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation collective. La question des déchets est quotidienne et touche chaque individu tant sur le plan professionnel que familial.

Les établissements d'enseignement supérieur et de recherche sont aussi producteurs d'importantes quantités de déchets. Certains déchets peuvent produire des effets nocifs sur le sol, la flore et la faune, et d'une façon générale porter atteinte à la santé de l'homme et à l'environnement.

Le code de l'environnement oblige tous les producteurs de déchets, et donc tous les établissements d'enseignement supérieur et de recherche, à assurer ou à faire assurer l'élimination de leurs déchets dans des conditions propres à éviter les effets.

Les personnes morales peuvent être déclarées responsables pénalement des infractions définies par ce code, par exemple dans le cas où les déchets seraient abandonnés, déposés ou traités de façon contraire à la loi.

Des conditions doivent être réunies pour mettre en place dans chaque établissement une politique de gestion des déchets

Dans les laboratoires universitaires de travaux pratiques, la collecte des petits déchets chimiques provenant des manipulations est encore parfois délicate ou difficile à mettre en œuvre. Une démarche doit être conçue impliquant la formation et la participation active des étudiants ainsi qu'un effort important de communication de la part de l'établissement. Des fonctions spécifiques d'encadrement et de conseil doivent être créées.

Dans notre travail, nous avons tenté de prendre en charge les effluents de notre laboratoire qui est composé de substances acides, oxydantes, ainsi que de lixiviats et de colorants. Nous avons proposé un système combiné de traitement qui repose sur l'application de la coagulation sur le rejet de laboratoire suivie du procédé Fenton.

Le premier chapitre présente les catégories des déchets chimiques générés par les laboratoires et les salles de TP, leurs risques, leurs traitements et leurs conditionnement-tri-stockage.

Le deuxième chapitre comporte deux parties dont la première est consacrée au procédé physico-chimique de la coagulation-floculation, ses mécanismes, les coagulants et floculants utilisés et les paramètres qui influencent ce procédé. La deuxième partie de ce chapitre aborde les Procédés d'Oxydation Avancée en focalisant sur le procédé Fenton employé dans notre travail. Outre le principe de la technique y est abordée les paramètres influençant l'efficacité de ce POA.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux après présentation des méthodes analytiques et de la caractérisation du rejet.

Introduction

Il existe des laboratoires dans de nombreux secteurs d'activités : laboratoires pharmaceutiques, laboratoires de recherche, laboratoires d'analyses, laboratoires de contrôle, mais aussi hôpitaux, universités, lycées, laboratoires qualité de sites de production... Les déchets qu'ils génèrent sont le reflet de la diversité des process et méthodes d'analyses employées. Précurseur et leader en matière de gestion des déchets dangereux de laboratoires.

Il n'y a pas de définition officielle des déchets de laboratoire. Ils sont considérés comme faisant partie des Déchets Dangereux produits en Quantité Dispersée (D.D.Q.D.).

En général lorsque l'on parle de déchets chimiques des laboratoires (hors déchets à risque infectieux et radioactifs), on considère deux catégories de déchets :

- Les produits chimiques de laboratoire : ensemble de flacons de réactifs utilisés dans le cadre de l'activité d'un laboratoire. Ils peuvent être de natures très diverses. Produits généralement concentrés, ils nécessitent des précautions particulières pour leur tri et leur traitement . Dans la profession de gestion des déchets, le terme PCL désigne souvent l'ensemble des déchets chimiques en flaconnage inférieur à 5 litres.
- Les effluents de laboratoire : il s'agit des déchets liquides issus des automates (chromatographie en phase liquide...) ou de manipulations réalisées au laboratoire. Il peut s'agir d'acides, de bases, de solvants, de colorants, de produits toxiques, des solutions contenant des métaux lourds... Ils sont en général récupérés dans des conteneurs spécifiques.

A ces catégories de déchets, il faut aussi ajouter :

- La verrerie, les emballages et les matériaux souillés : flacons vides de réactifs ou produits chimiques, consommables, gants, chiffons souillés par des produits chimiques...
- Les déchets solides dangereux : médicaments, vials, gels de BET, échantillons...
- Les autres déchets dangereux : aérosols, piles, tubes fluorescents...

La réglementation applicable pour les déchets de laboratoire est la même que pour les déchets industriels dangereux.

Les laboratoires situés dans des établissements recevant du public doivent répondre à des obligations supplémentaires, c'est le cas par exemple des hôpitaux, des lycées, ou des universités.

Les principaux enjeux de gestion de ces déchets sont :

- de garantir la sécurité dans le laboratoire : éviter les expositions du personnel aux agents dangereux, éviter les mélanges de déchets incompatibles, gérer différents types de risques (déchets chimiques, déchets à risque infectieux, déchets radioactifs...).
- de limiter l'impact environnemental : les progrès techniques ont permis de limiter certaines pollutions et de réduire les déchets à la source. En effet, certains automates permettent la décontamination d'effluents à risque infectieux. D'autres permettent d'utiliser moins de réactifs et moins de solvants. Il en résulte la prise en charge de déchets différents, parfois plus concentrés. Les laboratoires doivent par ailleurs veiller à éviter les pollutions diffuses (rejet à l'évier, emballages souillés déposés dans les conteneurs d'ordures ménagères...).

La procédure d'élimination des D.D.Q.D. repose sur les principes suivants :

- ✓ Tout producteur de déchets est responsable des déchets qu'il génère jusqu'à leur élimination.
- ✓ Tout expérimentateur / collaborateur qui propose et/ou réalise une manipulation ou du fait de son activité est responsable de l'élimination des déchets toxiques ou dangereux qu'il génère.
- ✓ Chaque expérimentateur / collaborateur collecte et trie ses propres déchets.
- ✓ Le chargé de sécurité de l'université et les correspondants locaux conseillent les expérimentateurs vis à vis de la bonne exécution de la présente procédure.

I.1. Catégories des déchets chimiques générés par les laboratoires et les salles de TP

La classification des déchets, indiquant les déchets qui sont classés dangereux et précise comment et déterminé le caractère dangereux des déchets, de même qu'est régie par des décrets le code nomenclature à reporter sur les bordereaux de suivi.

En fonction de leurs caractéristiques physicochimique les déchets peuvent appartenir à l'une de ces classes, les conditionnements, l'étiquetage et le transport de ces matières doivent respecter des règles particulières.

Du point de vue de l'ADR (Accord européen sur le transport des matières dangereuses) il existe 9 classes de danger et 13 sous classes (toxique, inflammables, infectieux...).

I.1.1.Liquides organiques :

Utilisé dans l'extraction, agents réfrigération, lavage de verrerie....etc.

Exemple : les hydrocarbures aliphatiques (cyclo hexane...) et aromatique (toluène...), solvants oxygénés, solvants chlorés [1].

Risques spécifiques :

Risques physico-chimiques :

Dus à leur volatilité, inflammabilité et leur explosivité. Certains produits organiques sont parfois instables (le sulfure de carbone qui peut s'enflammer spontanément à l'air par simple contact avec une paroi chauffé). Certains solvants, surtout les éthers peuvent réagir avec l'oxygène de l'air en formant des peroxydes instables qui peuvent exploser avec violence en cours de distillation [1].

Risque toxiques :

Les produits organiques peuvent provoquer des intoxications aiguës qui touchera le système nerveux, le cœur, le foie, les reins [1]. Plusieurs solvants sont des caustiques pour la peau et les muqueuses (acide acétique) et peuvent provoquer des brûlures. Certains produits comme les dérivés poly chlorés provoquent une vive irritation pendant le contact cutané ou oculaire [1].

Le contact prolongé de solvant avec l'opérateur peut provoquer des intoxications à long terme au niveau de nombreux organes : système nerveux, foie, reins, moelle osseuse. Certains solvants sont reconnus comme cancérigènes (benzène) ou cancérigènes probables chez l'homme (trichloréthylène).

Conditionnement et tri :

Conditionnés dans :

Des bonbonnes de 5 à 10 litres en polyéthylène haute densité à usage unique munies de bouchon à surpression.

Conteneurs stables, gerables et identifiés par un étiquetage « liquides organiques halogénés ou non halogénés) et un pictogramme (produit inflammable) apposé sur l'une des faces.

Privilégier l'utilisation d'entonnoirs à clapet pour le remplissage sur le lieu de production.

Respecter le volume de garde de conteneurs

Utiliser de récipient de sécurité pour les liquides explosifs et inflammables.

Stockage sur le site :

Les volumes maximaux des locaux :

Locaux à risques particuliers (liquides inflammables de 1^{ère} catégorie) .

Locaux des risques moyens : 150-400 litres.

Locaux des risques importants : 400-1000 litres.

Locaux isolés : au delà de 1000 litres.

Le temps maximal de stockage :

La durée de stockage des solvants peroxydables est très limitée avec une vérification régulière.

Le traitement :

Traitement interne : Séparer les solvants chlorés des solvants non chlorés.

La distillation des solvants présente des risques importants d'inflammabilité et d'explosivité.

Traitement externe : Incinération des liquides organiques dans un centre d'incinération autorisé.

Régénération industrielle possible s'ils contiennent moins de 30% d'impuretés et si les quantités en jeu sont importantes.

Exemple de destruction : Neutralisation de l'acide formique par l'hydrogencarbonate de sodium [1].



I.1.2. Acides et bases

Exemples :

Acides minéraux : acides sulfuriques, chlorhydrique, fluorhydrique, nitrique... et sels de ces acides.

Acides organiques : acides acétique, formique, trifluoroacétique.....

Bases fortes : hydroxydes de sodium, d'ammonium, de potassium....

Risques spécifiques :

Les acides minéraux concentrés attaquent la peau et les yeux entraînant ainsi des lésions pénétrantes, ils provoquent des brûlures sévères de coloration jaune ou brune ; puis nécroses dont la guérison est lente.

L'acide sulfurique concentré libère du trioxyde de soufre ce dernier est très irritant pour l'appareil respiratoire, l'acide nitrique émet des vapeurs riches en oxydes d'azote qui sont attaqués la peau et l'appareil respiratoire [1].

Les hydroxydes de sodium ou de potassium attaquent très fortement les constituants cellulaires par dissolution de la kératine, hydrolyse des lipides et dégradation des protéines.

L'action destructrice des hydroxydes de sodium ou de potassium est particulièrement grave au niveau des yeux [1].

L'ingestion de soude ou de potasse provoque des douleurs immédiates au niveau de la bouche puis du pharynx et du tube digestif, avec diarrhées, vomissements sanglants.

La dose mortelle est de 7 à 8 g pour un adulte [1].

Conditionnement et tri :

Conteneurs de type bidon de 5 à 10 litres.

Respecter les volumes de garde.

L'utilisation d'emballages intermédiaires, normés les flacons d'origine est fortement déconseillée.

En aucun cas, les acides et bases ne doivent être mélangés.

Tout emballage doit être étiqueté avec mention du déchet, acides ou bases, et doit comporter le pictogramme de risque des produits corrosifs.

Stockage sur le site :

Le sol de stockage doit être résistant à l'action de corrosifs, être étanche et former une cuvette de rétention.

Sépare les acides et les bases.

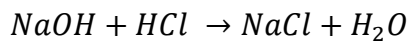
Utilise les papiers pH pour séparer les produits inconnus.

Traitement :

Traitement externe : Neutralisation ou combustion.

Exemple de destruction :

Neutralisation de la soude par l'acide chlorhydrique.



Neutralisation progressive par un acide minéral dilué avec formation d'un sel hydrosoluble [1].

I.1.3. Déchets de produits très toxiques, toxiques, nocifs, dangereux pour l'environnement en quantité dispersées

Ils sont générés de manière dispersées et en faible quantité.

Exemple :

Très toxiques : cyanures alcalins, diisopropylfluophosphate, composant inorganique du mercure II.

Nocifs : β -mercaptoéthanol, alcool anylique, chlorure d'ammonium.

Dangereux pour l'environnement : bromobenzène, perchloréthylène.

Les médicaments.

Risques spécifiques :

Les risques de produits très toxiques sont des risques aigus à court terme, une seule exposition par ingestion, inhalation ou contact cutané pouvant avoir un effet létal ou réversible.

Les produits toxiques présentent une toxicité plus modérée mais ont souvent un effet cumulatif.

Les produits nocifs présentent une toxicité à court terme faible ou très faible.

Les produits dangereux pour l'environnement créent un danger pour au moins un maillon des écosystèmes terrestre ou aquatique.

Conditionnement et tri :

Conserver les récipients d'origine des produits purs ou en solution concentrée, et n'effectuer aucun transvasement.

Regroupés ces récipients dans un bac contenant un lit absorbant neutre.

Collecter les solutions diluées et les résidus de manipulation dans des récipients hermétiques étiquetés, eux-même placés dans un bac ou une caisse adapté rempli d'un lit d'absorbant.

Les solides incinérables (papiers absorbants, pointes et pipettes plastiques) les places en emballage type seau, au fût de 10 ou 30 litres en polyéthylène, ou sac papier doublé plastique.

Stockage sur site :

Ne jamais reconditionner les produits purs classés comme très toxiques ou toxiques (liquides ou solides).

Minimiser les transvasements pour prévenir toute dispersion accidentelle dans le local de travail et pour limiter les expositions.

Avant tout regroupement d'effluents, s'assure de leur compatibilité chimique (éviter de mélanger des produits organiques toxiques ou très toxique avec des produits minéraux, notamment les sels de métaux lourds en solution (Pb, Cd, Hg et TL) et les métaux de transition (Ni, Cr, V).

Pour les produits nouveaux synthétisés au laboratoire, pour les quels aucune donnée toxicologique valide n'est disponible se référer au classement des cancérogènes s'il existe (dans tout les cas, considérer les déchets comme déchets toxiques).

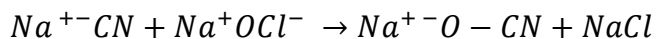
Traitement :

Traitement externe : Incinération haute température avec traitement des effluents.

Exemple de destruction :

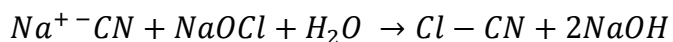
Destruction de cyanures : oxydation par chlorate (I) de sodium (hypochlorite de sodium)

Les cyanures sont oxydés rapidement par l'hypochlorite de sodium en formant des cyanates :

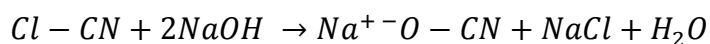


L'oxydation s'effectue en deux étapes :

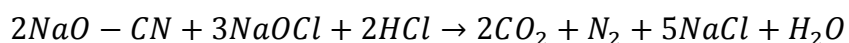
Dans une première étape il se forme du chlorure de cyanogène



Le chlorure de cyanogène, composé très toxique est détruit en milieu fortement alcalin (pH 9.5).



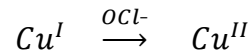
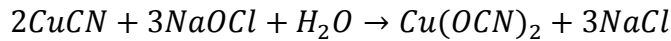
Les cyanates formés, composés peu toxiques peuvent être dégradés ensuite en gaz carbonique et azote, par acidification de leur solution et traitement par un excès d'hypochlorite de sodium.



Lors de l'oxydation du cyanure en cyanate, il est nécessaire d'effectuer la réaction en milieu fortement basique (pH=12) afin d'éviter la formation de chlorure de cyanogène.

Cette oxydation étant très exothermique, la concentration en cyanure ne doit pas dépasser 1 à 2g/l en CN⁻ afin d'éviter un dégagement de chlorure de cyanogène.

Dans le calcul de la quantité de chlorate(I) de sodium (NaOCl) nécessaire pour oxyder un cyanure en cyanate, il est important d'y additionner dans le cas des cyanures métalliques comme le cyanure de cuivre (I) [CuCN]₂ la quantité impliquée dans l'oxydation du cation[1].



I.1.4. Déchets de produits mutagènes, cancérogènes, toxique pour la reproduction en quantité dispersées

Les produits génotoxiques sont susceptible de provoquée l'apparition ou augmentée la fréquence de mutation ou provoqué l'apparition ou augmenter la fréquence de cancers.

Les produits toxiques pour la reproduction ou reprotoxique altèrent dans l'espèce humaine la fonction ou la capacité de reproduction ou le développement de l'embryon.

Exemple :

Produits mutagène : l'acrylamide de bromure d'èthidium (BET), les agents alkylants (N-méthyle-N-nitroso-urée, sulfate de diméthyle)

Produits cancérogènes : les aflatoxines, le benzène, les médicaments, cytostatiques.

Produits toxiques pour la reproduction : éther mono éthylique ou mono méthylique de l'éthylène-glycol et leurs acétates, N, N-diméthylformamide.

Risques spécifiques :

Les risques liés à la manipulation des produits potentiellement génotoxiques se distinguent des autres risques toxiques par leur caractère insidieux et irréversible. Ce risque est à très long terme (l'apparition des effets pouvant survenir plusieurs dizaines d'années après une exposition répétée).

Les risques pour la reproduction et le développement peuvent découler d'une exposition de courte durée pendant une période critique et provoquer des effets irréversibles, en l'absence de signe d'intoxication.

Conditionnement et tri :

Conserver les récipients d'origine des produits purs ou en solution concentrée et n'effectuer aucun transvasement.

Placés ces récipients dans un double emballage scellé incassable et immobilisé par un absorbant.

Utiliser des bidon polyéthylènes haute densité de 5 ou 10 litres pour les solutions.

Pour les solides incinérables placer en double emballage scelle (plastique+carton) ou un fut de 10 ou 30 litres en polyethylene.

Stockage sur le site :

Les déchets de ces produits doit être stockés dans un local fermé à clé, ventilé muni de bacs de rétention et séparément des autres déchets chimiques.

Les produits génotoxiques seront stockés dans des lieux spécifiques (placards ,armoires à produits, réfrigérateurs, chambres froides..) convenablement balisés avec le sigle (danger : génotoxiques)

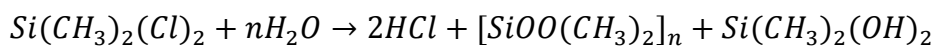
Les flacons des produits génotoxiques doivent être placés dans des récipients hermétiques ou à défaut dans des bacs de rétention soigneusement balisés [1].

Traitement :

Traitement interne : Réduction le volume de solution aqueuse par adsorption sur charbon actif.

Traitement externe : Incinération haute température avec traitement des effluents.

Exemple de traitement : Destruction de diméthyle dichlorosilane :hydrolises par l'eau glacée



Dans un fiole de trois litres muni d'une agitation d'une ampoule à introduire et d'un thermomètre placer 500 ml d'eau et amener à +5° C, ajouter goutte à goutte par l'ampoule à introduire 10 ml de chlorométhylsine, réaction exothermique et dégagement de vapeurs acides (HCl). Laisser revenir la température à 20°C .Neutralisation avec la soude à 10%. Eliminer à l'évier sous courant d'eau [1].

I.1.5. Déchets mercuriels

Exemple :

Mercure métal, amalgame de mercure, électrodes, lampes pour microscopique de fluorescence, thermomètres, baromètres, sphygmotensiomètres.

Risques spécifiques :

A cause de leur volatilité le mercure métal contamine les ambiances de travail et absorbé par inhalation et exerce des effets toxiques et cumulatifs sur le system nerveux et pourrait également altère le système immunitaire, la reproduction et le développement.

Les solutions diluer de mercure contamine les chaines trophiques aquatiques.

Conditionnement et tri :

Utiliser des récipients incassables et hermétiques en acier inoxydable et des flacons de verres borosilicaté épais à col large avec bouchage à vis avec joint téflon pour le mercure liquide.

Traitement :

Traitement interne : Le mercure des amalgames peut être récupéré et recyclé, le mercure liquide est purifié par distillations successives par une entreprise spécialisée.

Traitement externe : Un broyage sous dépression en enceinte confinée, suivi d'une distillation sous vide et d'une récupération par condensation.

Exemple de destruction :

Destruction de mercure avec aspiration sous vide :

Le mercure répandu est aspiré dans une fiole à vide grâce à un tube en verre ou en acier branché sur le vide primaire d'une pompe à Platte protégée par un piège réfrigéré [1].

I.1.6. Métaux alcalins et alcalinoterreux

Sont des produits qui réagissent avec l'eau d'une manière violente et par fois explosive l'utilisation de petites quantités de produits réactifs ou d'eau favorise les réactions violentes [1].

Exemple :

Métaux alcalins : lithium, césium, rubidium, sodium et le potassium.

Métaux alcalino-terreux : magnésium, calcium, baryum, béryllium.

Risques spécifiques :

Produits susceptibles de réagir violemment au contact de l'eau en dégageant du dihydrogène qui se peut s'enflammer.

Produit pouvant s'enflammer spontanément en présence d'air humide.

Peuvent provoquer des brûlures en cas de contact avec la peau et les muqueuses.

La réaction de lithium avec l'eau chaude est violente et l'hydrogène formé peut s'enflammer.

Les hydrures alcalins et alcalinoterreux réagissent violemment avec l'eau en libérant de l'hydrogène qui s'enflamme spontanément [1].

Conditionnement et très :

Les métaux alcalins et alcalinoterreux doivent être conditionnés en récipients métalliques.

En effectuant un conditionnement sous vide ou atmosphère inerte soit en imprégnant le métal par un liquide inerte et ininflammable ou en l'immergeant dans un tel liquide (huile de paraffine par exemple) pour éviter qu'une oxydation ou une hydratation dangereuse ne se produise dans le récipient.

Stockage sur le site :

Le stockage est effectué à l'abri de l'humidité.

Il est recommandé d'équiper le local d'un extincteur à poudre pour feux spéciaux, de classe D.

Traitement :

Traitement interne : Destruction des métaux alcalins par contact avec un alcool supérieur (butanol)

Traitement externe : Destruction par traitement physico-chimiques.

Exemple de destruction : destruction de Lithium :

Dans un grand récipient contenant de l'eau glacée ajouter par petites portions de Lithium, après réaction complète verser à l'évier avec un excès d'eau [1].

I.1.7. Substances explosibles

Produits peuvent exploser par action de la chaleur, choc mécanique, irradiation lumineuse [1].

Exemple :

Les dérivés de l'eau oxygénée, les dérivés de l'acide perchlorique, les dérivés nitrés, nitrosés, les dérivés diazoïques, les dérivés acétyléniques.

Risques spécifiques :

Sont des risques d'incendie et d'explosion.

Une substance explosible (solide, liquide ou gaz) dégage par des réactions chimiques de décomposition, des gaz ou des flux thermiques dans des mauvaises conditions.

Le mélange de ces substances fortement oxydantes avec des produits combustibles peut provoquer des incendies et des explosions.

Les poussières fines peuvent s'enflammer ou exploser avec un faible apport d'énergie.

Des produits peuvent se décomposer ou polymériser spontanément avec un dégagement de chaleur ou une explosion.

Conditionnement et tri :

Le choix de l'emballage est fonction du produit contenu et de réactivité avec les matériaux.

Récipient en acier inoxydable, polyéthylène ou polypropylène pour l'hydrazine et ses solutions aqueuses.

Acier sous pression d'azote pour l'oxyde d'éthylène.

Récipients en verre brun logés dans un emballage métallique garni de terre absorbante pour l'acide perchlorique.

Stockage sur le site :

Le local de stockage doit être équipé de :

- événements de sécurité, matériel anti-étincelage et de sécurités (anti-déflagrantes).
- détecteurs de chaleur.

Il est nécessaire d'être vigilant face à l'électricité statique, et de effectuer tout stockage de substances explosibles à l'écart de matière combustibles ou oxydantes.

Traitement :

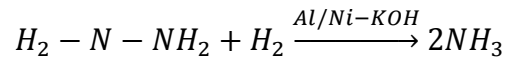
Traitement externe : Les très petites quantités de substances explosibles sont incinérées.

Les quantités plus importantes font l'objet d'un traitement physico-chimique.

Exemple de destruction :

La destruction d'hydrazine : Réduction par l'alliage nickel-aluminium en présence de potasse.

L'hydrazine forme de l'ammoniac et les hydrazines substituées, les amines correspondantes.



Les rendements varient de 70% à 100% [1].

I.1.8. Verrerie et matériel souille

Contenant des résidus de substances dangereuses ou contaminés par de tels résidus.

Exemple :

Gants souillés, cartouches de masques respiratoires filtrant anti-poussières, pipettes plastiques, verres brisés.

Risques spécifiques :

Des matériels contenu des faibles quantités des produits ou composés chimiques et présentant en plus du risques lié au produits contenu, le risque de coupure éventuelle.

Conditionnement et tri :

Dans des sacs en papier doublé plastique ou seaux hermétiques de grande contenance pour les pipettes plastiques souillés.

Seaux hermétiques pour les autres types de déchets.

Stockage sur le site :

Il est conseillé de réduire au maximant le volume de déchets de la verrerie et du matériel souillé.

Traitement :

Traitement externe : Valorisation énergétique par incinération.

I.1.9. Emballages souilles et vides de produits chimiques dangereux

Emballages et déchets d'emballages contenant des résidus de produits toxique ou polluants, ou ayant perdu leur identification ou d'origine inconnue.

Exemple :

Flaconnages et conteneurs métalliques, en verre (type « verre brun », ...), en pyrex ou plastique (fûts, bidons, flacons, ...), gants, papiers souillés, filtres souillés, emballages souillés, verrerie de laboratoire cassée, pots de peinture entamés.

Risques spécifiques :

Les emballages qui restent pollués par les produits toxiques ou dangereux qu'ils ont contenus, également appelés emballages souillés, comportent tous les risques des déchets spéciaux.

Il a été rapporté plusieurs incendies de camion-bennes dus à la présence d'emballages ayant contenus des produits inflammables et évacués avec les déchets d'ordures ménagères. C'est pourquoi, les emballages entièrement vidés de leur contenu, soigneusement rincés, indemnes de leur étiquetage, peuvent être assimilés à des déchets ménagers si le volume est inférieur à 25 litres, sinon à des encombrants. Dans ce cas, il est obligatoire de s'assurer du caractère effectif et complet de la vidange et du rinçage des conteneurs.

Les emballages qui ne sont pas parfaitement vidés de leur contenu et rincés, et ceux ayant contenu des produits toxiques, doivent être collectés de manière spécifique et traités comme des déchets spéciaux.

Conditionnement et tri :

Emballages vidés et rincés (volume > 1100 litres) : Pour les emballages en verre ou en pyrex, utilisation de conteneurs spécifiques, ou de cartons soigneusement fermés.

Pour les emballages en plastique ou en métal, utilisation de sacs plastiques résistants.

Emballages souillés par des produits chimiques : ils doivent être conditionnés dans des emballages agréés pour le transport des matières dangereuses.

Stockage sur le site :

La récupération des emballages industriels vidés et rincés, engendre très vite des volumes très importants. Les emplacements de stockage doivent par conséquent exister en nombre conséquent et être judicieusement répartis sur le site, ou doivent être suffisamment importants.

Il est conseillé de réduire au maximum les volumes stockés par la mise en place d'une gestion contrôlée de ce type de déchets, ou par l'utilisation des emballages « navette » ou consignés, réutilisés pour un usage identique à celui pour lequel ils ont été conçus.

Il est rappelé qu'un tri sélectif peut être opéré pour les différents types de déchets d'emballage vidés et rincés.

Il est conseillé de limiter le stockage dans le temps des déchets d'emballage, notamment des emballages souillés et plus particulièrement des flaconnages ayant contenu des produits extrêmement inflammables ou particulièrement toxiques.

En règle générale, les conditions d'entreposage et d'élimination des emballages souillés sont liées à celles prévalant pour les produits en cause.

Pour les déchets d'emballages vidés et rincés, le stockage doit s'effectuer dans un local ou un conteneur prévu à cet effet et signalé.

Le stockage des déchets d'emballages souillés doit s'effectuer dans un local prévu à cet effet, sec, ventilé, fermant à clé et équipé de moyens d'extinction appropriés. Le local doit être balisé.

Traitement :

Traitement interne : Pour les déchets d'emballages vidés et rincés : vidange totale, rinçage avec récupération en déchets chimiques des eaux de rinçage, et retrait de l'étiquetage. Lorsque la production hebdomadaire est inférieure à 1100 litres et reprise par le service de collecte et de ramassage de la commune, il n'y a pas d'obligations particulières pour le détenteur.

Rinçage uniquement pour les emballages n'ayant pas contenu de produits toxiques. L'utilisation de broyeurs d'emballages métalliques est déconseillée afin d'éviter tout incident dû aux "frictions", suite à un rinçage insuffisant des emballages ayant contenu des produits dangereux.

Pour les déchets d'emballages qui ne sont pas parfaitement vidés de leur contenu, il est déconseillé d'effectuer des transvasements afin de les vider entièrement, ceci afin de limiter le nombre de manipulations et éviter toute incompatibilité entre produits chimiques. Ces déchets doivent être traités comme des déchets toxiques en quantité dispersée.

Traitement externe : Un recyclage des emballages ayant contenu des produits chimiques par réemploi pour un usage identique à celui pour lequel ils ont été conçus est possible, notamment pour une gestion en déchets chimiques de produits déjà utilisés.

I.1.10. Films photographiques

Exemples :

Radiographies médicales, clichés scientifiques, pellicules.

Risques spécifiques :

Les films photographiques présentent un risque toxique pour le milieu naturel, dû à la présence de sels d'argent (de type oxyde d'argent, bromure d'argent, chlorure d'argent, cyanure d'argent, iodure d'argent, nitrate d'argent) ...

Le nitrate d'argent (AgNO_3) et l'oxyde d'argent (Ag_2O) sont caustiques.

Aune forte dose d'argent élémentaire (Ag°) provoque un inhibiteur enzymatique.

Conditionnement et tri :

Exemples d'emballage : seaux ou cartons : à définir avec la société qui aura en charge la collecte et le traitement.

Stockage sur site : Utilisation de conteneurs spécifiques.

Traitement :

Traitement interne : L'argent récupéré est acheminé vers un « fondeur affineur », qui le transforme selon les besoins.

Traitement externe : Les films argentiques, après broyage, subissent un lavage chimique afin de récupérer l'argent sous sa forme ionique. Ils peuvent être brûlés, puis l'argent récupéré est ensuite coulé en lingot.

Cette problématique qui consiste gérer les déchets chimiques est l'affaire de tous. En effet, les chefs d'établissement ont un rôle primordial à jouer. En effet, la sensibilisation est rigoureuse et nécessite la participation de tous les acteurs qu'ils soient enseignants, étudiants ou personnels de laboratoires.

Dans ce contexte, nous avons repris une correspondance qu'une rectrice d'une académie a adressée aux établissements de sa circonscription et qui traite de la gestion des déchets de laboratoire.

I.2. Une correspondance émanant de la rectrice d'une académie en France ayant pour Objet : Prévention des risques chimiques et gestion des déchets au laboratoire.

Les déchets d'un laboratoire au collège ou au lycée, qui entrent dans la catégorie des Déchets Dangereux en Quantités Dispersées (D.D.Q.D), sont des produits assimilables aux déchets industriels toxiques et dangereux.

Ils sont susceptibles de provoquer des effets indésirables pour l'environnement et/ou sur l'homme, soit en raison de leur toxicité directe ou indirecte soit parce qu'ils peuvent donner lieu à des réactions intempestives.

Le code du travail stipule (Articles R231-53 à R231-58) que « *les fabricants, importateurs ou vendeurs portent à la connaissance des Chefs d'établissement, utilisateurs de substances ou préparations dangereuses, les renseignements nécessaires à la prévention et à la sécurité concernant ces produits tels qu'ils sont mis sur le marché* ».

Tous les produits utilisés en laboratoire doivent donc être accompagnés de leur fiche de données de sécurité (code du travail Art. R231-53). Outre des informations sur le produit et ses dangers, elles précisent les possibilités d'élimination des déchets. Le chef de travaux ou le professeur responsable du laboratoire constituera un registre de toutes les fiches de données de sécurité des produits utilisés, qu'il tiendra à disposition des utilisateurs et des personnes susceptibles d'intervenir dans le cadre de la prévention des risques chimiques.

Par ailleurs, en application du code de l'environnement (Art. 1), « *le Chef d'établissement est responsable des déchets produits jusqu'à leur élimination* ».

Les résidus d'expériences ne pouvant être traités et éliminés doivent donc être stockés dans des conteneurs appropriés qui seront clairement identifiés par un étiquetage normalisé. Il faut bien évidemment tenir compte de la compatibilité des déchets et les stocker séparément si nécessaire.

La collecte sera réalisée par une entreprise spécialisée.

Un guide d'élimination des déchets dans lequel sont répertoriées les entreprises agréées pour la collecte a été adressé aux lycées par le Conseil Régional de Basse Normandie. Il sera diffusé prochainement auprès des Collèges.

Il importe de sensibiliser les enseignants, les personnels de laboratoires ainsi que les élèves à ce problème. Le traitement des déchets d'un laboratoire est sur le plan pédagogique, très formateur pour les futurs éco citoyens et sur le plan écologique très positif pour la communauté. Il contribue à développer des attitudes responsables en matière de sécurité et de protection de l'environnement et participe ainsi à l'éducation à la citoyenneté.

Je vous remercie de bien vouloir porter ces informations à connaissances des enseignants de Sciences Physiques et Chimiques et des personnels de laboratoire.

En plus des recommandations de la hiérarchie, un certain nombre de conseils doivent être donnés à tous ceux qui sont concernés par les travaux pratiques en laboratoire.

I.3. Conseils pour la prévention des risques chimiques et la gestion des déchets de laboratoire

L'enseignement de la chimie comporte des risques qui, dans la perspective de garantir la sécurité des élèves et des enseignants, de respecter l'environnement mais aussi de participer à l'éducation à la citoyenneté, doivent être à la fois évalués et maîtrisés.

La prévention des risques chimiques implique d'adopter une attitude réfléchie aussi bien pour le stockage des produits, leur manipulation et l'élimination des déchets.

I.3.1. Stockage des produits chimiques

- Il est nécessaire de faire l'inventaire des produits du laboratoire et de procéder à l'élimination de ceux qui ne correspondent pas aux programmes enseignés dans l'établissement (par l'intermédiaire d'une entreprise agréée pour la collecte de déchets de laboratoire).
- L'utilisation du mercure et de benzène est interdite *BO n°18 du 27 mai 93 : l'utilisation du benzène est interdite dans les collèges et les classes d'enseignement général des lycées ; dans les séries professionnelles et technologiques, son utilisation est limitée par ce qui est explicitement prévu par les programmes en vigueur.*

Ils n'ont donc pas à être présents au laboratoire de chimie. De même, les sels de chrome, tels que le dichromate de potassium, sont à éviter. En effet, les ions dichromate contiennent du chrome hexavalent connu pour sa forte toxicité pour l'homme et pour l'environnement.

- Les solvants organiques, acides et bases commerciaux doivent être conservés dans une armoire de sécurité. Les produits organiques et inorganiques doivent être séparés. Il est nécessaire de tenir compte des incompatibilités de stockage : combustibles et comburants ; acides forts et bases fortes ; oxydants et réducteurs.

I.3.2. Manipulations de produits chimiques

- **Rappels des consignes de sécurité [2]**

- Tenue :**

- Port obligatoire d'une blouse en coton et de lunettes de protection. Le port des lentilles est vivement déconseillé.
- La blouse doit être boutonnée, les cheveux attachés.
- Utilisation de gants appropriés si la manipulation le nécessite.

- Hygiène :**

- Interdiction de boire et de manger au laboratoire.
- Interdiction de pipeter à la bouche.
- Obligation de se laver les mains en fin de séance.

- Rangement :**

- **avant le TP :**

- Pas de paillasses et de sorbonnes encombrées
- Les deux issues de la salle de TP sont accessibles et non fermées à clé pendant le TP
- Tous les flacons sont étiquetés (nom, concentration, pictogramme, ...)

- **pendant le TP :**

- Faire manipuler debout, les chaises et les cartables correctement rangés.
- Lors de chaque transvasement, écrire le nom du produit au feutre sur le récipient
- Fermer systématiquement tous les flacons après usage.

- **après le TP :**

- Ne pas verser dans le flacon une solution transvasée ailleurs ou le reste d'une pipette.
- Les résidus de la manipulation seront traités selon le cas : neutralisation, flacon de stockage ...

- Aucun récipient contenant une solution inconnue ne doit rester sur la paillasse
- La paillasse doit être propre.

Pour chaque nouveau réactif ou produit manipulés, il serait souhaitable que l'élève recherche, dans une base de données (reprise des fiches de données de sécurité sur support papier ou informatique), les caractéristiques physico-chimiques, les informations concernant les risques liés à leur manipulation, les conseils de prudence (phrases R et S) et les mesures de premiers secours. Les fiches d'activités remises aux élèves doivent être conçues en conséquence.

- **Les phrases de risque et les consignes de sécurité**

La communauté scientifique a défini pour chaque produit chimique les risques encourus et les précautions à utiliser. Les fournisseurs des laboratoires d'enseignement indiquent sur les étiquettes de leurs produits les phrases de risque R et les consignes de sécurité S.

Exemple : R20 Nocif par inhalation

R36/38 Irritant pour les yeux et la peau

S23 Ne pas respirer les vapeurs

S37/39 Porter des gants appropriés et un appareil de protection des yeux, du visage.

Lorsque les solutions sont diluées, le professeur doit évaluer les risques et décider au cas par cas des précautions à mettre en œuvre.

Exemple : Acide chlorhydrique 10^{-2} mol.L⁻¹ : pas de précaution particulière

Acide chlorhydrique 5 mol.L⁻¹ : précautions analogues à celle du produit commercial (voir tableau ci-dessous).

Toxicité en fonction de la concentration :

Nature	Concentration limite	Risque
Acide Chlorhydrique	3 mol.L ⁻¹	R 36/37/38 Irritant
Acide sulfurique	0,5 mol.L ⁻¹	R 36/37/38 Irritant
Acide nitrique	0,8 mol.L ⁻¹	R 34 Corrosif
Acide acétique	2 mol.L ⁻¹	R 36/37/38 Irritant
Hydroxyde de sodium	0,125 mol.L ⁻¹	R 36/38 Irritant
Hydroxyde de potassium	0,09 mol.L ⁻¹	R 36/38 Irritant
Ammoniaque	3 mol.L ⁻¹	R 36/37/38 Irritant
Dichromate de potassium	$3,4 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	R49/46 Toxique
Permanganate de potassium	2 mol.L ⁻¹	R22 Nocif en cas d'ingestion

Les flacons d'élèves doivent être étiquetés : nature du produit, phrases de risque et conseils de prudence R/S si le produit utilisé et sa concentration le nécessitent. Les élèves de lycée doivent

avoir à disposition un document explicitant la signification des symboles R/S. Les élèves de collège doivent être sensibilisés lorsque l'occasion s'en présente à la signification des pictogrammes de sécurité.

I.3.3. Elimination des déchets de laboratoire par une entreprise agréée

Le laboratoire doit faire appel à une entreprise agréée pour la collecte de ses déchets de laboratoire. La liste des entreprises agréées peut être obtenue auprès du Conseil Régional de Basse Normandie, qui a édité une plaquette « Le guide d'élimination des déchets » envoyée à tous les lycées et bientôt adressée également aux collèges.

Des bidons de stockage des déchets de laboratoire doivent donc être présents dans chaque établissement. A titre indicatif, on peut envisager les conditionnements suivants (en fonction des directives de la société collectrice) : solvants organiques non halogénés, solvants organiques halogénés, acides minéraux oxydants, acides minéraux non oxydants, bases minérales, sels minéraux, résidus solides.

Des rejets à l'évier sont possibles dans certains cas : il importe de réfléchir avant toute séance de travaux pratiques à la toxicité des produits utilisés et de prévoir des flacons de récupération si nécessaire.

Exemples :

- ✓ Solutions acides, basiques diluées : rejet à l'évier en faisant couler de l'eau pour diluer.
- ✓ Solutions acides, basiques concentrées : Récupération – Neutralisation au laboratoire (pH proche de 7) puis rejet à l'évier.
- ✓ Sels métalliques : Les rejets à l'évier doivent être exceptionnels et mûrement réfléchis (seuils de toxicité très bas – voir tableau ci-dessous). Récupération – Traitement si possible au laboratoire (chaux éteinte) pour obtenir un résidu solide – Collecte par société spécialisée.
- ✓ Solvants : Ne jamais jeter à l'évier – Stocker au laboratoire – Collecte par société spécialisée.

Valeurs limites de concentration pour une eau pure :

Concentration maximale en mol.L ⁻¹	Ions	Elimination
Entre 10 ⁻³ et 10 ⁻²	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Rejet à l'évier après dilution.
Entre 10 ⁻⁴ et 10 ⁻³	NO ₃ ⁻ , K ⁺	Rejet à l'évier après dilution.
Entre 10 ⁻⁶ et 10 ⁻⁴	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺	Le rejet à l'évier après grande dilution peut

	Cu^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+}	être envisagé pour des faibles concentrations.
Entre 10^{-8} et 10^{-6}	Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , ions du chrome et du manganèse, Ag^+ , Cd^{2+}	Ne doivent pas être jetés à l'évier. Pb, Cr et Mn : cancérogènes nocifs pour l'environnement par effet cumulatif
Entre 10^{-9} et 10^{-8}	Hg^{2+}	Tout rejet est formellement interdit.

I.3.4. Références

Les textes qui régissent le travail au laboratoire sont issus de 3 codes :

- Le code du travail
- Le code de la sécurité sociale
- Le code de la construction et de l'habitation.

Code du travail

Il est interdit d'occuper les jeunes travailleurs de moins de 18 ans aux travaux ci-dessous :

- Acide nitrique fumant : fabrication et manutention
- Acide sulfurique fumant ou oléum : fabrication et manutention
- Dichlore : production et utilisation
- Soude caustique : manipulation
- Mercure : manipulation du mercure et de ses composés toxiques.
- Minerais sulfureux : grillage de ces minerais
- Plomb : fabrication et manipulation des oxydes et sels de plomb
- Tétrachlorométhane : fabrication et emploi.
- Hydrocarbures aromatiques (sauf si les opérations sont faites « en vase clos en marche normale »).

En France, le code du travail s'applique à tous les établissements scolaires.

Une dérogation doit donc être demandée à l'Inspecteur du Travail pour toute utilisation de produits interdits aux mineurs, sous la responsabilité de l'enseignant.

Voici quelques exemples de lois qui sanctionnent tout dépassement dans la gestion des déchets.

Loi du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux :

- Responsabilité du producteur qui est tenu de veiller à une bonne élimination du déchet
- Les principes du « pollueur-payeur »
- L'obligation d'information.

Loi du 3 janvier 1992 sur l'eau : concerne tous les producteurs de déchets chimiques susceptibles de perturber le milieu aquatique. Elle fixe les valeurs limites de concentration d'ions pouvant être contenus dans une eau potable (voir tableau ci-dessus).

Valeur limite d'exposition (VLE) : Concentration maximale à laquelle une personne peut être exposée au plus pendant 15 minutes sans altérations physiologiques.

Valeur limite des moyennes d'exposition (VME) : Limite d'exposition pour une exposition régulière de 8 h par jour et de 40 h par semaine.

La VME peut donc être momentanément dépassée, à condition de ne jamais dépasser la VLE.

Quelques exemples de VME :













Produit chimique	VME (ppm)
Méthanal	0,5
Dichlore	0,5
Benzène	5
Hexane	50
Toluène	100
Méthanol	200
Cyclohexane	300
Acétone	750
Ethanol	1000

1 ppm = 1 mL/m³ pour les gaz (pour les aérosols et les fibres, on utilise le mg/m³)

Les pictogrammes de sécurité sont les différents symboles que l'on peut rencontrer dans un laboratoire et qui informent sur le danger éventuel du produit.

La planche ci-dessous comprend les principaux pictogrammes qu'il faut impérativement connaître.

Pictogrammes de sécurité

 F - Inflammable	 E - Explosif	 O - Comburant	 C - Corrosif
 Xn - Nocif	 Xi - Irritant	 T - Toxique	 N - Dangereux pour l'environnement
 Risque biologique	 Risque radioactif	 CANCÉROGÈNE Logo risques cancérogènes (non homologué)	 Matériaux contenant de l'amiante ATTENTION CONTIENT DE L'AMIANTE Respecter la procédure d'évacuation et d'élimination pour la santé. Autres les universités de sécurité.

EXEMPLE D'ETIQUETTE A UTILISER POUR LES DECHETS CHIMIQUES(Arrêté du 20 avril 1994 modifié)

	UNIVERSITE M. VIGNIS 2 55, rue Jean-Michel LESMURS 99300 OGRIT Tel : 05 00 21 45 38 Fax : 05 00 21 45 62	
F - Inflammable	Service Producteur : <i>Laboratoire de biologie moléculaire - UA 1251</i>	Xn - Nocif
DECHETS CHIMIQUES N° CED : 07 01 04 Nature du déchet : <i>Solvants Non - Halogénés</i>		

Taille de l'étiquette en fonction du volume

Volume du récipient	Taille (mm)
V ≤ 3 l	51 par 74
3 < V ≤ 50 l	74 par 105
50 ≤ V < 500 l	105 par 148
V > 500 l	148 par 210

Chaque pictogramme doit occuper au moins 10 % de l'étiquette.

I.3.5. Quelques sites

Observatoire National de la Sécurité des établissements scolaires et d'enseignement supérieur : <http://www.education.gouv.fr/syst/ons/>

Sur ce site, est téléchargeable la fiche intitulée "la prévention du risque chimique" qui a été adressée en décembre 2000 à tous les établissements.

Ressources nationales de chimie : <http://www.educnet.education.fr/rnchimie>

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité : <http://www.inrs.fr/>

Site Educasup Chimie : <http://www.unice.fr/cdiec>

Bulletin de l'Union des Physiciens : n° 829 Décembre 2000 « Sécurité au laboratoire de chimie » <http://www.cnam.fr/hebergement/udp>

Site universitaire : http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/lien_1.htm

Sites académiques : http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/chim/sc_fds.htm

<http://www.ac-nantes.fr/peda/disc/scphy/>

Introduction sur la coagulation-floculation

Tous les processus d'oxydation avancés, particulièrement l'oxydation par procédé Fenton, ont leurs limites quand l'eau usée contient une concentration élevée en solides en suspension. Pour résoudre ce problème, la combinaison de la coagulation et de l'oxydation chimiques par réactif de Fenton peut être une des méthodes efficaces pour traiter cette pollution [3]. L'avantage de ce couplage est de réduire les valeurs des principaux paramètres de pollution [4].

Le procédé de coagulation-floculation peut-être employé pour retirer plusieurs types de substances organiques et inorganiques : les graisses, les huiles, le phosphore, la matière en suspension (MES), les métaux lourds, etc. Ce procédé permet donc la réduction de la demande biochimique et chimique en oxygène (DBO et DCO), de même qu'une réduction des populations bactériennes. Il peut aussi être employé en combinaison avec d'autres méthodes de traitement notamment, l'oxydation photochimique, l'oxydation fenton l'osmose inverse et certains traitements biologiques [5 ,6].

Nous avons procédé au couplage de la coagulation-floculation avec le procédé Fenton dans un contexte d'efficacité et d'économie.

Le procédé d'oxydation avancée pour lequel nous avons opté permet de traiter les cibles aqueuses avec rapidité et fiabilité.

II.1. Particules colloïdales [7]

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites, dites particules colloïdales. Ces particules, qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes de temps, peuvent même traverser un filtre très fin. Par ailleurs, du fait de leur grande stabilité, elles n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de floculation (photographie 1).



Photographie 1

II.2. La coagulation-floculation

Le mot coagulation vient du latin coagulare qui signifie « agglomérer » [8]. Le procédé de coagulation-floculation est un traitement primaire qui permet de débarrasser les eaux usées des impuretés qu'elles contiennent grâce à la réaction d'émulsion.

La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération [9]. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires [9]. La floculation a pour but de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un flocc qui pourra facilement éliminer par les procédés de décantation et de filtration.

II.3. Caractéristiques des matières polluantes à éliminer

Les composés retrouvés dans l'eau sont généralement regroupés dans trois catégories :

Les matières en suspension MES, les matières colloïdales et les matières dissoutes [10] :

Les matières en suspension :

Matières d'origine organique (débris d'animaux et de végétaux) ou minérale (sables, limons...). Représentent la fraction décantable des MES, de la DCO, de la DBO₅, de l'azote de Kjeldahl et du phosphore total. Taille de 1 µm à 1 mm et plus. Ces matières sont naturellement décantables. Leur temps requis pour décanter d'un mètre varie de quelques dixièmes de secondes à plusieurs jours selon leur diamètre et leur densité.

Les matières colloïdales :

Matières colloïdales sont des MES de mêmes origines que les matières en suspension. Elles représentent une fraction (fraction colloïdale) de la DCO, de la DBO₅, de l'azote de Kjeldahl et du phosphore total non particulaire. Taille : 50 à 500 nm. Ont une densité relative de l'ordre de 2,65 alors que celles d'origine organique ont une densité relative beaucoup plus faible, soit de l'ordre de 1,1. Les particules colloïdales de faible densité peuvent nécessiter théoriquement jusqu'à 66600 années pour décanter de un mètre [11].

Les matières dissoutes :

Matières d'origine organique (briques élémentaires de la matière vivante et polymères associés...) ou minérale (phosphates, azote réduit). Elles représentent la fraction dissoute de la DCO, de la DBO₅ de l'azote de Kjeldahl et du phosphore total. Taille : 0,5 à 100 nm pour les matières organiques et de 0,1 à 1 nm pour les minéraux. La décantabilité naturelle de ces matières est nulle.

La difficulté de sédimentation des particules colloïdales est essentiellement due d'une part, à la faible taille de la particule, à leur densité proche de l'eau et d'autre part, aux charges électriques réparties à leur surface qui leur confère une grande stabilité.

II.3.1. Stabilité des particules

Les particules colloïdales dans l'eau possèdent une charge électrique qui est généralement négative. Comme elles ont toutes la même charge, elles se repoussent et n'ont pas tendance à former des agrégats plus gros et donc plus facile à éliminer. Elles demeurent donc stables. Une particule typique est représentée dans la figure II.1

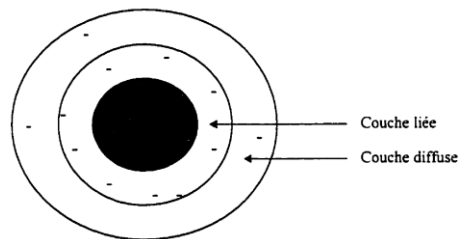


Figure II.1: double couche d'une particule colloïdale [12]

Les ions positifs présents dans l'eau neutralisent la charge à la surface de la particule et forment une « couche liée » (théorie de Helmholtz). Cette couche se déplace avec la particule. Cette couche attire à son tour des ions négatifs inégalement répartis et formant la (couche diffuse) (théorie de Gouy-Chapman). Cette dernière ne se déplace pas avec la particule d'où l'inégalité dans la densité et la répartition des ions la composant.

La figure représentée ci-haut est en fait un rassemblement des deux théories, communément appelée théorie de la "double-couche" [12].

II.3.2. Potentiel Zéta

Le potentiel électrostatique diminue à mesure où l'on s'éloigne de la particule. Le potentiel Zéta se situe à la limite extérieure de la couche liée. C'est ce potentiel qui persiste lorsque la particule se déplace. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les particules ayant un potentiel Zéta négatif se déplacent en direction de l'électrode positive [12]. Le potentiel Zéta est important car il définit le comportement électrocinétique des particules et par voie de conséquence leur stabilité dans la solution. L'annulation du potentiel Zéta est l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leurs agglomérations.

II.4. Mécanismes de coagulation

Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leurs agglomérations :

- Compression de la double couche;
- Adsorption et neutralisation des charges;
- Emprisonnement des particules dans un précipité;
- Adsorption et pontage entre les particules.

Ces quatre mécanismes sont décrits brièvement ci-dessous.

II.4.1. Compression de la double couche

Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion. Pour vaincre cette force on ajoute un électrolyte qui va créer, au sein de l'eau une force ionique plus élevée qui va contribuer à faire diminuer l'épaisseur de la double couche [13]. Lorsque l'épaisseur diminue, les particules peuvent se rapprocher d'avantage et les forces d'attraction de Van der Waals vont être supérieures aux forces électrostatiques ce qui va favoriser l'agrégation des particules [14]. La figure II.2 représente schématiquement ce mécanisme.

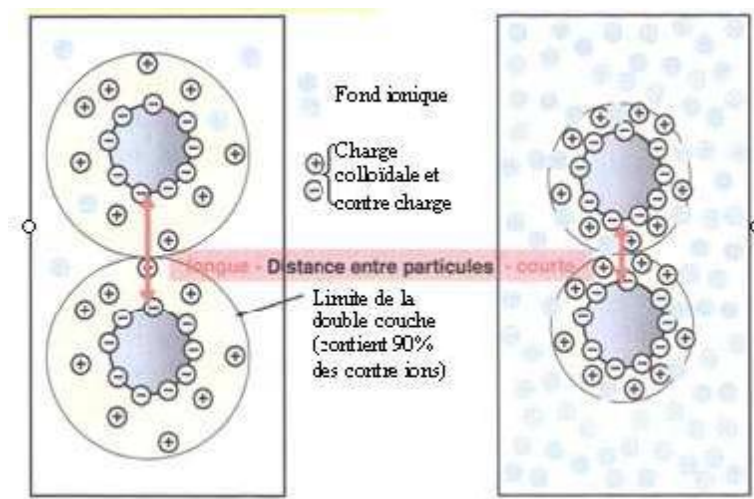


Figure II. 2 : représentation schématique de la compression de la couche diffuse

II.4.2. Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut résulter en une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi restabilisées [12]. La figure II.3 représente ce mécanisme.

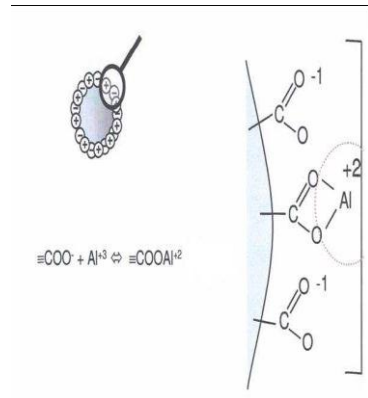


Figure II.3 : Représentation schématique de neutralisation des charges.

II.4.3. Emprisonnement des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant comme le $Al_2(SO_4)_3$ ou le $FeCl_3$, sont ajoutés, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation. La figure II.4 ci-dessous résume bien le mécanisme décrit:

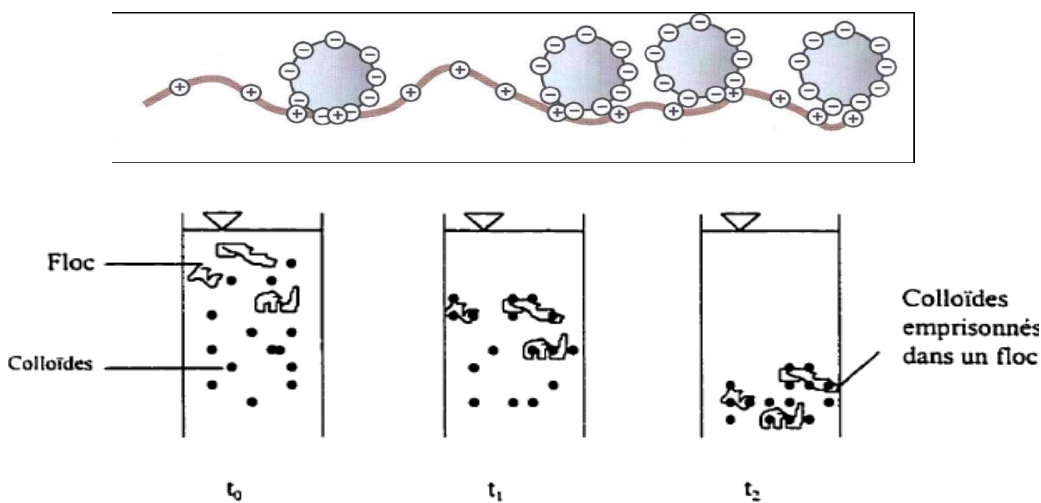


Figure II.4 : Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation [15].

II.4.4. Adsorption et pontage entre les particules

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques, non anioniques ou anioniques ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ces groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par "pontage" des polymères [12]. La figure II.5 décrit le processus. Par contre, une concentration de polymères trop élevée peut restabiliser les colloïdes. Les polymères verront alors chacune de leurs extrémités être adsorbées par la même particule, d'où une restabilisation.

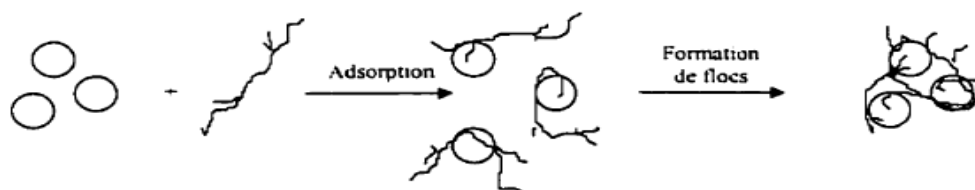


Figure II.5: adsorption et pontage de polymères [15].

II.5. Les coagulants et les floculants chimiques

Plusieurs agents chimiques peuvent être employés dans le procédé de coagulation-floculation.

Les sels métalliques sont indéniablement les coagulants les plus utilisés dans le monde actuellement. Récemment, plusieurs types de coagulants et de floculants inorganiques sous formes de polymères ont été développés et sont maintenant largement utilisés en Chine, au Japon, en Russie et Europe de l'Est [16]. D'autres recherches montrent que l'utilisation de polymères d'origine biologique est une avenue forte prometteuse.

Tableau II.1 : Dérivés des sels d'aluminium et de fer

Sels d'aluminium	Formule chimique	Sels de fer	Formule Chimique
Sulfate d'aluminium (alun)	$Al_2(SO_4)_3$	Chlorure ferrique	$FeCl_3$
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	Sulfate ferrique	$Fe_2(SO_4)_3$
Aluminate de sodium	$NaAlO_2$	Sulfate ferreux	$FeSO_4$

Les produits les plus utilisés sont l'alun et le chlorure ferrique. Ces coagulants, une fois introduits dans l'eau, forment des produits d'hydrolyse qui déterminent l'efficacité de la coagulation. Par exemple, lorsque l'alun est utilisé, plusieurs radicaux hydroxyalumineux monomères ou polymères sont formés [17].

II.6. Dimensionnement d'une coagulation-floculation

Le dimensionnement de ce type d'installation prend en compte la quantité de réactif ainsi que la vitesse d'agitation des bacs destinés à recevoir les volumes à traiter.

Un essai laboratoire appelé “**Jar test**” permet, par un dosage et une vitesse d'agitation différente sur plusieurs béchers, de déterminer quels sont les couples quantités de réactifs / vitesse et temps d'agitation qui permettent d'obtenir l'eau la plus limpide, les “flocs” les plus gros et les mieux décantés.



Figure II.6 : Jar test Flocculator JL.T6 [18].

II.7. Facteurs affectant la coagulation

De nombreux facteurs influencent le mécanisme et l'efficacité de la coagulation. Certains sont liés à la qualité de l'eau à traiter : le pH, l'alcalinité, la turbidité, la couleur, et les matières organiques, la température. D'autres sont liés au traitement lui-même : la nature, la dose du coagulant et le mode d'injection [19].

II.7.1. L'influence du pH

Le pH est la variable la plus importante à prendre en considération au moment de la coagulation. Pour chaque eau, il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation est optimale, elle est fonction du coagulant utilisé, de la concentration et de la composition de l'eau à traiter. Les flocs sont des précipités d'hydroxydes de métaux. Leur formation et leur stabilité dépendent donc du pH. Les zones de prédominance des hydroxydes de fer et d'aluminium sont présentées dans le tableau suivant :

Forme prédominante	pH
Al (OH) ₃	5,8 à 7,2
Fe (OH) ₃	5,5 à 8,3

Pour que la coagulation puisse se produire hors de cette plage optimale, il faut soit augmenter la quantité de coagulant, soit se contenter d'une eau de moins bonne qualité.

II.7.2. L'influence de la minéralisation

En règle générale, la minéralisation de l'eau exercent des influences sur la coagulation et la floculation :

- Modification de la plage de pH optimale.
- Modification du temps requis pour la floculation.
- Modification de la quantité de coagulant requis.

II.7.3. L'influence de la température de l'eau

Une diminution de la température de l'eau entraîne une augmentation de la viscosité, c'est ce qui explique les difficultés de décantation du floc.

L'abaissement de la température entraîne [33, 20,21] :

- Une augmentation de la concentration en sulfate d'aluminium (alun) à l'optimum de floculation.
- Une décroissance de la taille des floes.
- Un déplacement du pH optimum de floculation vers les pH basique

II.7.4. L'influence du coagulant

Le choix du coagulant influence les caractéristiques de la coagulation, autrement dit, les finalités de traitement, même si l'alun est le coagulant le plus utilisé. Il peut être avantageux de le remplacer par un autre coagulant ou de mettre de l'adjuvant selon les caractéristiques de l'eau à traiter. On ne peut choisir un coagulant et en déterminer la concentration optimale qu'après essai au laboratoire vu la complexité du phénomène [22].

II.7.5. Conditions d'agitation

Le processus de coagulation floculation se déroule généralement en deux étapes :

- Une étape de mise en contact entre l'eau à traiter et le coagulant. Cette étape se déroule généralement sous forte agitation ; son but est également de permettre la neutralisation de la charge des particules et d'amorcer le processus de floculation par la formation de microflocs.

La turbidité résiduelle dépend du temps de mélange rapide et pour chaque combinaison de gradient de vitesse et dose du coagulant injecté ; il existe un temps de mélange rapide associé au minimum de turbidité [23].

- Une étape d'agitation lente qui assure la mise en contact et la croissance des floccs, Camp et Stein proposent que le critère GT (dit critère de Camp) soit retenu le bon contrôle du bon fonctionnement d'un flocculateur $10^4 < GT < 10^5$ avec $20 < G < 60 \text{ s}^{-1}$.

Il existe un maximum pour la taille de floc de l'ordre de 500 μm qui correspond à une valeur de $GT = 10^4$ [24]:

-Pour les faibles valeurs de GT, le mécanisme de croissance prédomine.

-Pour $GT > 10^4$ le mécanisme de cassage de floc est plus important.

-Plus la valeur de G est grande et plus le cassage du floc est important.

Le cassage de floc est indépendant de la géométrie du flocculateur mais dépend en plus de l'énergie d'agitation, de la dimension, de la structure et de l'âge du floc [25].

II.7.6. Nature et charges des substances colloïdales

Les études réalisées sur la coagulation-floculation de suspensions colloïdales affirment qu'il existe une relation stœchiométrique entre la charge des substances colloïdales et le taux de sulfate d'aluminium ajouté [20].

Dans le cas de coagulation par adsorption-déstabilisation, on a observé une relation stœchiométrique entre la surface spécifique et la dose du coagulant [26].

La structure minéralogique et les propriétés surfaciques des particules affectent la dose du coagulant [27].

Dans le cas de déstabilisation par neutralisation de charge la dose du coagulant est liée à [28]:

-La solubilité de l'hydrolyse de l'aluminium.

-La densité de charge des particules primaires.

-La surface spécifique des particules primaires.

II.8. La floculation

La floculation est l'agrégation des particules déjà déstabilisées, par collision les unes contre les autres ce qui conduit à la croissance en taille du floc et à la diminution en nombre des particules en solution [33].

Les processus préalables à la floculation sont :

- ✚ La coagulation,
- ✚ Les oxydations chimiques ou biologiques qui détruisent les « colloïdes protégés »,
- ✚ Le changement des conditions générales tel que le pH et la température,
- ✚ Et enfin, l'utilisation de réactifs auxiliaires (par exemple : les adjuvants de floculation).

La coagulation demeure l'étape préparatoire la plus importante pour la floculation. Cette dernière peut être provoquée par trois mécanismes [29] :

Deux mécanismes assurent la mobilité des particules : le mouvement brownien (floculation péricinétique); et le brassage mécanique (floculation orthocinétique) ;et le mouvement relatif des particules dû à la différence de densité entre les particules (cas de la sédimentation).

II.8.1. Floculation péricinétique

Durant ce type de floculation, le mouvement brownien des particules est fonction de la température de l'eau. La rencontre de deux particules conduit à la formation d'un agrégat : c'est la floculation péricinétique [30].

Au cours du processus de floculation lui-même, le mouvement Brownien a de moins en moins d'effet sur le mouvement des particules dont la taille augmente progressivement. Cette augmentation accroît aussi l'influence de la barrière énergétique et ceci réduit encore le contact péricinétique dès que le diamètre de particules dépasse 1 μm [31].

II.8.2. Floculation orthocinétique

Ce type de floculation est fonction de l'énergie dissipée dans le fluide. Elle est donc causée par le brassage de l'eau qui permet d'augmenter les chances de contacts entre les particules.

Introduction sur les procédés d'oxydation avancée

Durant ces deux dernières décennies, de nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés, aussi bien sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que de la recherche appliquée (études pilotes, évaluation technico-économique) [32]. 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 (ou AOP advanced oxidation process)** ont vu le jour dès les années 1970.

Les POA ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques [33], qui pourront par la suite subir un traitement biologique [34] ou les minéraliser totalement [35].

II.9. Procédés d'oxydation avancés

Les POA 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 [36,37] : chimique, photochimique biologique, électrochimique.

Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tableau II.2) car il répond

à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non sélectivité.

Tableau II.2 : Potentiel d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide pH=0 (T=25°C).

Réaction redox	E° (V/ENH) (pH=0)
$XeF + e^- \rightarrow Xe + F^-$	3.4
$2OF_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow O_2(g) + 4HF$	3.29
$HO\cdot + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2.7
$HO\cdot + e^- \rightarrow HO^-$	2.33
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$HO_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	1.44
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23

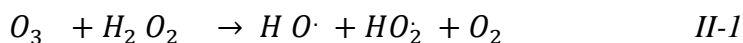
II.9.1. Les principaux POA non photochimiques

Nous pouvons distinguer différentes classes de procédés : les procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (electro-Fenton et oxydation électrochimique).

II.9.1.1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène

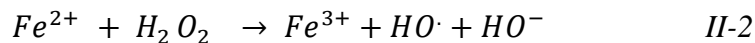
- **la peroxonation (O₃/H₂O₂) :**

Dans ce système, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq. II-1) [38]. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O₃ et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les •OH et le type de polluant [39].



- **la réaction de Fenton :**

Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou « Fenton like ») (Eq. II-2).



II.9.1.2 . Les procédés d'oxydation avancée de nature physique

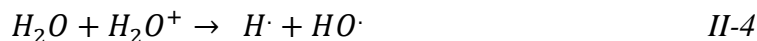
- la sonochimie :

Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20$ kHz) (Eq. II-3) [40].



- la radiolyse :

Des espèces $HO\cdot$, $H\cdot$, sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon- γ) exposé aux solutions à traiter [41]. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H_2O) ou du phénomène d'ionisation.



II.9.1.3. Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques

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).

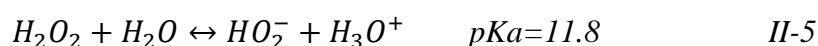
II.9.2. Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement [42](généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc à xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [43]. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et désormais c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants.

Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène [44]. Les procédés homogènes (photolyse de H_2O_2 , photo-Fenton, etc.) qui se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , etc. pour la catalyse.

II.9.2.1. Photolyse de H_2O_2

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO_2^-) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H_2O_2).



A la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO_2^- et de H_2O_2 sont respectivement égaux à 240 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et 18,6 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV.

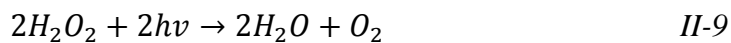
Les données bibliographiques indiquent ainsi que l'irradiation de solution de H_2O_2 à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) par coupure homolytique de la liaison O-O [45]. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :



H_2O_2 peut aussi entrer en réaction avec les radicaux $OH\cdot$:



La réaction globale en absence d'un composé organique est la suivante :



Le rendement quantique de la réaction initiale (II-6) est égal à la moitié du rendement quantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène (II-9). Cette valeur a été confirmée par Baxendale et Wilson [46].

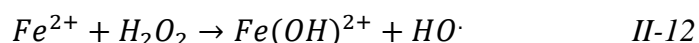
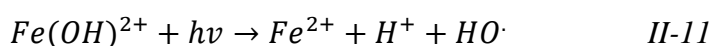
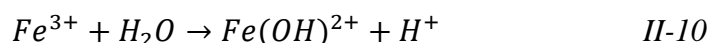
La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide. Sa photo-décomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction.

II.9.2.2. Photocatalyse homogène :

Procédé Photo-Fenton :

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [47,48]. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle.

Dans les conditions optimales de pH (pH : 3-4), l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme $Fe(OH)^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région 250<l<400 nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . La réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse permet de produire de $\bullet OH$ supplémentaire d'une part, de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part :



Les principales voies de production de $\bullet OH$ seront -photoréduction directe du $Fe(III)$,

-photolyse de H_2O_2 (cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de l'absorption des photons par le fer ferrique et d'autre part de sa faible vitesse de photolyse,

-réaction de Fenton : réaction entre H_2O_2 avec les ions Fe(II) formés par photoréduction du Fe(III).

II.9.2.3. Photocatalyse hétérogène à TiO_2 :

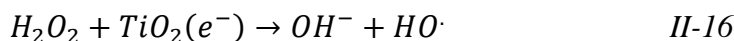
L'oxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques [49,50]. Le TiO_2 est un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à ($\lambda < 385$ nm). Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positif



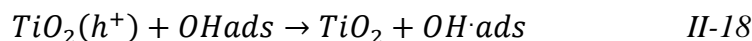
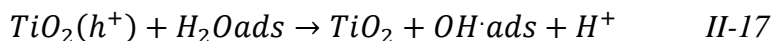
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $O_2^{\cdot-}$ [51] :



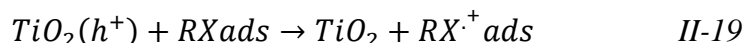
L'ion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ peut réagir avec H_2O pour donner $\cdot OH$, OH^- et O_2 comme il est montré sur les réactions suivantes :



Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capable d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radical $\cdot OH$ [52,53] selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de H_2O et OH^- adsorbé sur les surfaces des particules. On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface selon la réaction :

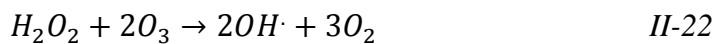
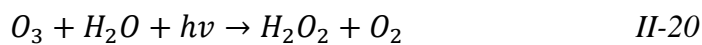


Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le rendement quantique. Cependant beaucoup de travaux sont consacrées à l'obtention d'un TiO_2 dopé caractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO_2 peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie [50].

L'électro-photocatalyse utilisant des électrodes de TiO_2 a été étudié par Vinodgopal et *al* [54]. Récemment, l'utilisation des supports catalytiques absorbants (comme le carbone activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de quelques-uns demicropolluants organiques [55].

II.9.2.4. Photolyse de O_3

Le procédé O_3/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires [56]. Le coefficient d'absorption molaire ϵ de O_3 à 254nm est de l'ordre de $3600 M^{-1}cm^{-1}$. Le procédé d'oxydation par O_3/UV est plus complexe, parce que les radicaux $OH\cdot$ sont produits à travers différents chemins réactionnels :

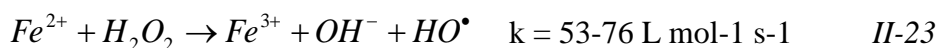


Le coefficient d'absorption molaire ϵ de O_3 est $3600 L^{-1}.mol^{-1}.cm^{-1}$ est largement supérieur à celui de H_2O_2 ($18,6 L^{-1}.mol^{-1}.cm^{-1}$) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure.

II.10. Les procédés Fenton et photo-Fenton

II.10.1. Historique

La réaction de Fenton est basée sur la production des radicaux hydroxyles à partir de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par des sels ferreux (Eq.II-23).



En 1894 Henry J. Fenton remarque qu'il est possible d'activer H_2O_2 avec les sels de Fe(II) et de cette manière d'oxyder l'acide tartrique [57]. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss émettent l'hypothèse que le radical hydroxyle est responsable de cette oxydation [58]. Par la suite, le mécanisme dans lequel la formation de $\cdot OH$ est l'étape clé et que l'on nomme aujourd'hui le Fenton « classique » est développé et approfondi [59,60].

Au cours des dernières décennies, l'importance de la réaction de Fenton pour les réactions dans l'environnement, dans les systèmes biologiques et pour le traitement des déchets est de plus en plus reconnu [61,62].

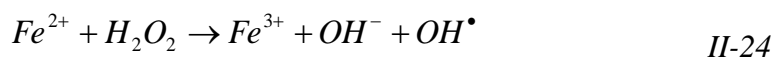
II.10.2. Les réactifs de la réaction de Fenton

L'utilisation de H_2O_2 et des sels de fer a plusieurs avantages : comparé à d'autres oxydants, H_2O_2 est relativement peu coûteux, assez facile à gérer et ne pollue pas l'environnement puisque H_2O_2 se décompose en eau et O_2 .

Les sels de fer sont également bon marché et ne constituent pas un problème pour l'environnement. Avec un pourcentage de 4,7%, le fer est le quatrième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre [63] .Il constitue un élément indispensable au fonctionnement du corps humain (synthèse de l'hémoglobine du sang). Les besoins journaliers en fer sont estimés à environ 10 mg/jour, selon l'âge et le sexe. Aucune toxicité n'a été observée chez l'homme, et ce même à des doses élevées (5 mg/l) [64]. La restriction de sa concentration dans l'eau (en France : 0,200 mg/L, dans l'Union Européenne : 0,050 mg/L) [65] vient des effets indirects gênants pour l'usager : i) neutralisation des désinfectants pouvant entraîner la prolifération des microorganismes dans les réseaux de distribution et ii) inconvénients d'ordre organoleptique (goût métallique de l'eau, turbidité, coloration rouge).

II.10.2.1. Système H_2O_2/Fe^{2+}

Le système H_2O_2/Fe^{2+} , connu sous le terme de réactif de Fenton [66], a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel [67,68] qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux [69,70]. 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 :



La vitesse de décomposition de H_2O_2 par le $Fe(II)$ augmente lorsque le pH augmente (≤ 5) car dans cette gamme de pH la forme prédominante $Fe(OH)^{2+}$ est beaucoup plus réactive que l'ion Fe^{2+} .

Tableau II.3: Réactions de propagation et de termination [70] :

Réactions	Constantes (M ⁻¹ s ⁻¹)
$\text{HO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^7$
$\text{HO}^\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3 \cdot 10^8$
$\text{HO}^\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^{10}$
$\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\cdot$	$10^8 - 10^9$
$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8 \cdot 10^5$
$\text{HO}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^9$
$\text{HO}^\cdot + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5 \cdot 10^9$
$\text{HO}_2^\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}^{3+}, \text{HO}_2^-]$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{HO}_2^\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 10^3$
$\text{R}^\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R}^+$	
$\text{ROO}^\cdot \rightarrow \text{Produits}$	
$\text{ROO}^\cdot + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{ROOH}$	
$\text{ROOH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{RO}^\cdot + \text{OH}^-$	

Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques (R[·] ou ROO[·] En présence d'oxygène), (Tableau II.3). Les radicaux organoperoxydes se décomposent pour générer des sous produits plus oxygénés ; fragmentation des sous produits par clivage des liaisons carbone-carbone, et des radicaux secondaires (HO₂[·]/O₂^{-·}, R[·], RO[·], etc.) [71] . Des études récentes ont montré que d'autres ions intermédiaires comme les ions ferryles ([Fe^{IV}O]²⁺) peuvent aussi oxyder la matière organique en plus que des HO [72,73].

II .10.2.2. Système Fe³⁺ / H₂O₂

Pour le système Fe³⁺ / H₂O₂, H₂O₂ est décomposé catalytiquement par Fe³⁺ en milieu acide. Le mécanisme réactionnel cité par de nombreux chercheurs implique la formation des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes [74,75] comme il est indiqué sur le tableau suivant :

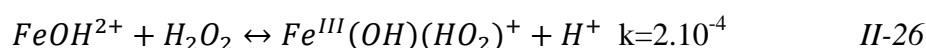
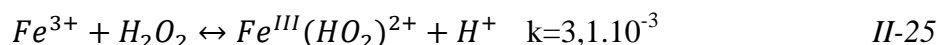
Tableau II.4 : Mécanismes de décomposition de H₂O₂ par Fe³⁺ [74]

Réactions	Constante
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^-$	63
$Fe^{2+} + HO^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$3,2 \times 10^8$
$H_2O_2 + HO^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$	$2,7 \times 10^7$
$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,2 \times 10^6$
$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$2,0 \times 10^4$

Des études spectrophotométriques ont montré que la réaction de H_2O_2 avec Fe^{3+} conduit essentiellement à la formation du complexe Fe(III)-hydroperoxy de formule suivante :

$Fe^{III}(HO_2)^{2+}$. A forte concentration en H_2O_2 , on assiste à la formation des complexes diperoxo [74]. Des études récentes menées en milieu perchlorate à pH compris entre 1 et 3, ont mis en évidence la formation de deux complexes Fe(III)-hydroperoxy [75] de formule suivante :

$Fe^{III}(HO_2)^{2+}$ et $Fe^{III}(OH)(HO_2)^+$:



La formation de ces deux complexes est très rapide est l'équilibre est atteint en quelques seconde après avoir mis en réaction Fe^{3+} et H_2O_2 . Une fois les complexes Fe(III) hydroperoxy formés ils se décomposent en Fe^{2+} et HO_2^{\cdot} comme suit :



La vitesse de décomposition du Fe(III)-hydroperoxy n'est pas connue cependant elle est estimée à $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 30°C [76]. Les radicaux libres générés lors de ces procédés: $\bullet OH$ et HO_2^{\cdot} réagissent avec les micropolluants organiques conduisant à leurs minéralisations.

II.10.3. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

II.10.3.1. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [68]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

II.10.3.2. Effet de pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4 [67]. En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction : i) la formation de complexe ferreux, ii) l'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 [77], iii) l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène. D'autre part au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction.

II.10.3.3. Effet de température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide *p*-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [78].

II.11. 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 [79], et pour le traitement des lixiviats de décharge sanitaire [80,81].
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologique combiné à la coagulation [82].
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile [83,84], pharmaceutique (comme un prétraitement) [85], teinture [86], les colorants [87], des huilerie d'olive [88,89], pétrolière [90] et cosmétique [91].
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires [92] et traitement des saumures [93,94].
- Traitement des eaux usées de traitement de surface [95].
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation [96].
- La dégradation de biphénols [97].
- Traitement des lixiviats de décharge [98].

- Oxydation du phénol [99].
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc [100].
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols [100].

Introduction

Plusieurs études ont été faites sur la combinaison entre le procédé Fenton et la coagulation-floculation [101,102] ce phénomène est utilisé pour éliminer les particules colloïdales. L'objectif de ce travail est de combiner entre deux méthodes méthode physico-chimique (coagulation-floculation) et un procédé d'oxydation avancée (Fenton) et étudier l'efficacité de ce couplage. Le rejet est collecté dans un bidon de 25 litre pendant des semaines et stockés au réfrigérateur à 4°C et à un pH égal 3,14 ce qui limite toute activité biologique. Il se compose par différents type de rejet : réactifs acides, des oxydants, des lixiviat, des colorants. La caractérisation du rejet nous a permis de connaître les valeurs du pH, de la conductivité, de la turbidité, de la demande chimique en oxygène (DCO), de la demande biologique en oxygène (DBO₅), ainsi que la concentration de certains ions (nitrates, nitrites, chlorures, sulfates), pour cela un certain nombre de méthodes d'analyse ont été employées dont nous allons présenter le principe.

III.1. Méthodologie analytique

Les techniques analytiques utilisées durant cette étude sont :

- ❖ La spectroscopie UV/Visible pour le dosage des anions (nitrates, nitrites, sulfates)
- ❖ La méthode volumétrique pour la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) et des chlorures.
- ❖ La méthode respirométrique pour suivi de la demande biologique en oxygène (DBO₅).
- ❖ La méthode électrochimique pour la détermination du pH.
- ❖ La méthode électrochimique pour la détermination de la conductivité.
- ❖ La méthode électrochimique pour la détermination de la turbidité.

III.1.1. Mesure de pH

Il est important de connaître le pH des effluents car les autres paramètres physico-chimiques y sont très souvent liés.

III.1.2. Mesure de conductivité

La mesure en $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou mS/cm (Siemens par cm) de la conductivité électrique d'une eau s'effectue à l'aide d'un conductimètre. Celui-ci mesure le passage de l'électricité entre deux électrodes plongées dans l'eau. La mesure s'effectue à 20° C ou avec un conductimètre avec compensateur automatique de température. Si l'eau très pure est un isolant qui oppose une grande résistance au passage de l'électricité, il n'en est plus de même lorsqu'elle est chargée en

sels minéraux d'origine naturelle (calcium, magnésium, sodium, potassium) et aussi en polluants. La mesure de la conductivité donne une bonne appréciation des matières en solution dans l'eau.

La mesure de la conductivité est un moyen assez simple de détection d'une anomalie indiquant la présence probable d'une pollution.

III.1.3. Mesure de turbidité

C'est un paramètre, qui varie en fonction des composés colloïdaux (argiles) ou aux acides humiques (dégradation des végétaux) mais aussi pollutions qui troublent l'eau. On mesure la résistance qu'elle oppose par l'eau au passage de la lumière pour lui donner une valeur.

III.1.4. Spectrophotométrie UV/Visible

Le spectrophotomètre employé dans notre étude est un appareil 'Optizen 2021' équipé d'une lampe au deutérium pour la zone comprise entre 190 et 350 nm, et une lampe halogène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 1100 nm, ainsi qu'un détecteur à photodiodes (un pour le faisceau d'échantillon et un pour le faisceau de référence) et d'une cuve en quartz d'épaisseur égale à 1 cm.

La méthode d'analyse quantitative est basée sur la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon.l.C \quad III-1$$

Où,

A: absorbance,

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1}.\text{L cm}^{-1}$),

C: concentration de l'échantillon (mol/l),

l: épaisseur de la cuve (cm).

III.1.5. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) [103]

La DCO est la quantité d'oxygène consommé par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies. Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. Ce dosage n'est significatif et les résultats ne peuvent être comparés que si le mode opératoire suivi est toujours strictement le même.

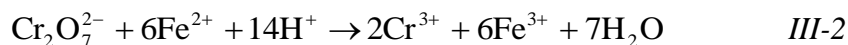
Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue (en excès) de bichromate de potassium en milieu acide fort H_2SO_4 et au reflux pendant 2 heures.

L'excès de bichromate qui en fin de réaction n'a pas réagi est titré par une solution de Fe^{2+} (solution de sel de Mohr, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$). On obtient la DCO en faisant la différence entre la quantité initiale de bichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique. On opère en

présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4) pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et en présence d'un complexant d'ions Cl^- (l'ion Hg^{2+}) empêchant l'oxydation des ions chlorures en Cl_2 gazeux par le bichromate.

La concentration de la solution de Fe^{2+} n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'.

Le dosage (oxydoréduction) est suivi selon la réaction (III-2.) :



Prise d'essai

Nous introduisons 10 ml de l'échantillon à analyser dilué dans un ballon de 500 ml puis 5ml de dichromate de potassium qui contient du sulfate de mercure. Après nous ajoutons lentement et avec précaution 15ml d'acide sulfurique mélangé avec du sulfate d'argent.

Le ballon est agité soigneusement d'un mouvement circulaire puis il est refroidit sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Nous relient le réfrigérant au ballon et nous portons à ébullition sous reflux pendant deux heures. Après cette durée d'ébullition, on laisse le ballon refroidir puis nous lavons la paroi interne du réfrigérant à l'eau distillée en recueillant les eaux de lavage dans le ballon. Nous complétons le volume à 75 ml avec l'eau distillée et nous laissons refroidir à température ambiante. Enfin, quelques gouttes de ferroïne sont ajoutées.

L'excès de dichromate est titré avec une solution de sel de Mohr, la coloration passe du vert au rouge violacé.

Essai à blanc

On effectue un essai à blanc pour une série journalière de dosage, en suivant le même mode opératoire que pour l'essai, mais en remplaçant la prise d'essai par 10 ml d'eau distillée.

La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation eq III-3 :

$$\text{DCO (mg d'O}_2\text{L}^{-1}) = \frac{8000 \times C \times (V_1 - V_2)}{V_0} \quad \text{III-3}$$

Où,

C : titre de la solution de sel de Mohr (éq L^{-1}),

V_0 : volume de la prise d'essai (mL),

V_1 : volume de sel de Mohr versé pour l'essai à blanc (mL),

V_2 : volume de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (mL),

La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de l'échantillon. La formule utilisée pour ce calcul est la suivante :

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = 100 \frac{\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t}{\text{DCO}_0} \quad \text{III-4}$$

Où,

DCO_0 : la demande chimique en oxygène initiale ;

DCO_t : la demande chimique en oxygène à un temps de traitement donné.

III.1.6. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO_5) [104]

La DBO_5 exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou à la dégradation des matières organiques d'une eau par les micro-organismes du milieu. Pour une eau naturelle superficielle (rivière, étang,...), ce paramètre traduit la consommation d'oxygène relative au phénomène d'auto-épuration.

Le rapport DBO_5/DCO permet d'évaluer l'aptitude du rejet à se biodégrader plus ou moins facilement. Pour un rapport DBO_5/DCO supérieur à 0,33 [105,106], le rejet peut-être facilement biodégradable

Le volume de l'échantillon à analyser est en relation direct avec la DCO à travers la relation $\text{DBO}_5 = 80\% \text{ DCO}$. Ce volume est introduit dans un flacon du DBO_5 mètre. On place du KOH dans le piège à CO_2 , tout en réglant le zéro du niveau de mercure. Les flacons sont ensuite fermés à l'abri de la lumière. Après cinq jours nous effectuons la lecture sur l'échelle indiquée sur l'appareil.

III.1.7. Dosage des chlorures [107]

La méthode de Mohr est basée sur le titrage des chlorures en milieux neutre par une solution de nitrate d'argent (0,1 N) en présence d'un indicateur qui est le chromate de potassium.

Avant de commencer le dosage, il faut s'assurer du pH de l'échantillon, de telle sorte que l'acidité soit neutralisée par le carbonate de calcium (CaCO_3) et la basicité par l'acide nitrique.

A 100 mL de l'échantillon, on ajoute 2 à 3 gouttes de la solution de chromate de potassium (5%), ensuite on dose par une solution d' AgNO_3 (0,1 N). Le virage de la couleur du jaune au rouge brique indique le point d'équivalence. La concentration en ions chlorures est donnée par la formule suivante :

$$[\text{Cl}^-] = 35,5 \times V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \quad (\text{mg L}^{-1}) \quad \text{III-5}$$

Où

V_{AgNO_3} : Volume d' AgNO_3 versé (mL),

III.1.8. Dosage des nitrates

Principe

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du para salicylate de sodium coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde $\lambda = 415\text{nm}$ [108].

Courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml, on introduit successivement un volume de la solution fille, de l'eau distillée et du salicylate de sodium à 5% comme suit :

N° de la fiole	T	I	II	III	IV
Solution fille étalon d'azote à 0,005g/l (ml)	0	1	2	5	10
Eau distillée (ml)	10	9	8	5	0
Salicylate de sodium à 5% (ml)	1	1	1	1	1

Ces échantillons sont évaporés à sec dans un bain de sable à $75-80\text{ C}^\circ$. Après refroidissement, le résidu est traité par 2 ml d'acide sulfurique concentré. Après 10 mn de repos, 15 ml d'eau distillée et 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium, qui développe la couleur jaune, sont ajoutés à la solution précédente. La lecture est faite à la longueur d'onde $\lambda = 415\text{ nm}$. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.1.

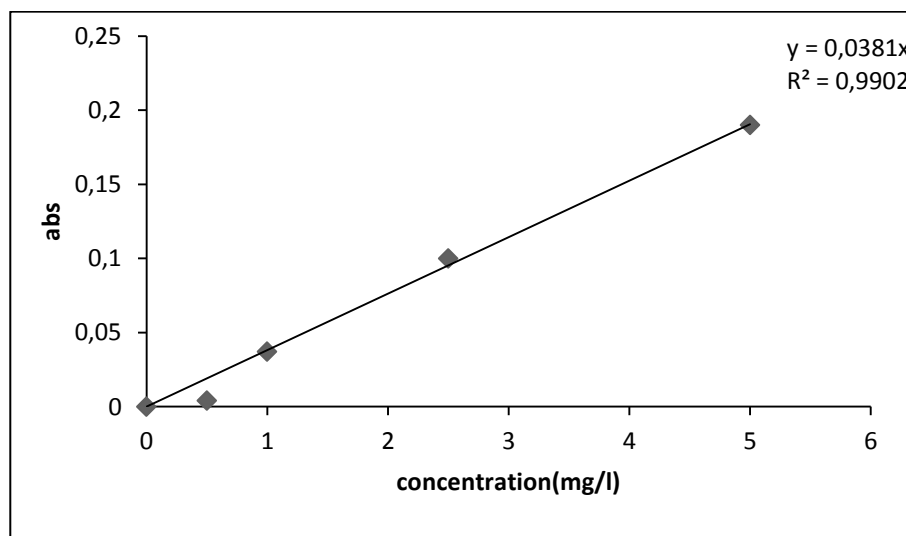


Figure III.1. Courbe d'étalonnage des nitrates

Dosage de l'effluent

On prend 10 ml d'échantillon à analyser, on ajoute 1 ml de salicylate de sodium puis on chauffe à 75-80°C dans un bain de sable. Après refroidissement, 2 ml d'acide sulfurique concentré sont additionnés. Ensuite, nous suivons les mêmes étapes que pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

III.1.9. Dosage des nitrites

Principe

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol, forme avec les ions NO_2^- un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites [108].

Courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml, on introduit successivement un volume de la solution fille, de l'eau distillée et le réactif de Zambelli comme suit :

N° de la fiole	T	I	II	III	IV
Solution fille étalon à 0,0023g/l de NO_2^- (ml)	0	1	5	10	15
Eau distillée (ml)	50	49	45	40	35
Réactif de Zambelli (ml)	2	2	2	2	2

On attend 10 mn puis on ajoute 2 ml d'ammoniaque pur.

La courbe d'étalonnage des nitrites obtenue est représentée par la figure III. 2.

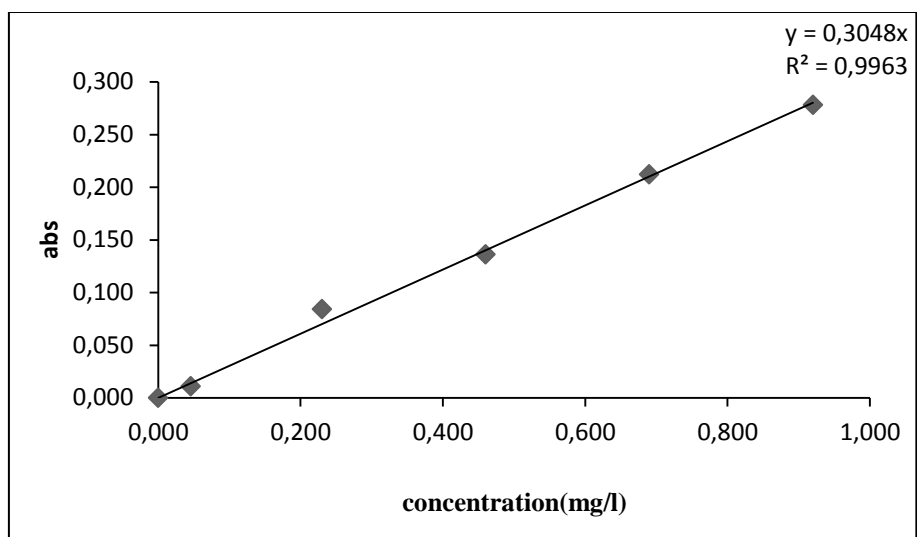


Figure III.2. Courbe d'étalonnage des nitrites

III.1.10. Dosage des sulfates [109] :

Principe

Les sulfates sont dosés par néphélométrie, en présence de chlorure de baryum et du bichromate de potassium, qui développe une coloration jaune.

Réactifs

* chlorure de baryum: dissoudre 10 g de chlorure de baryum ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) dans une fiole de 100 mL, ajouté 5 mL de solution de polyvinylpyrrolidone ou 20 mL de la solution de Tween 20 puis complété avec eau distillée.

* Acide chlorhydrique N/10

* solution étalon de sulfates [SO_4^{2-}] = 120 mg/L, dissoudre 0,1775 g de sulfate de sodium anhydride Na_2SO_4 dans l'eau distillée dans une fiole de 1 litre.

Courbe d'étalonnage :

Dans une série de tubes à essai numérotés, on introduire successivement

Numéro de la fiole	Témoin	1	2	3	4	5	6
Eau distillée (mL)	39	38	36	34	32	30	29

Solution étalon SO_4^{2-} (mL)	0	1	3	5	7	9	10
Solution de HCl 10% (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Solution BaCl_2 (mL)	5	5	5	5	5	5	5
Correspondance en SO_4^{2-} (mg/L)	0	3	9	15	21	27	30

On agite 2 ou 3 fois énergiquement. Après un repos de 15 minutes on agit à nouveau et on note la lecture des absorbance à la longueur d'onde $\lambda = 650 \text{ nm}$.

Mesure : dans un tube à essai, on introduire successivement : 39 ml d'échantillon ,1ml de HCl(1/10N), solution de chlorure de baryum+«Tween20» ou solution de chlorure de baryum+P.V.P(5ml).

On prépare dans les mêmes conditions un tube témoin en remplaçant l'échantillon par l'eau distillée.

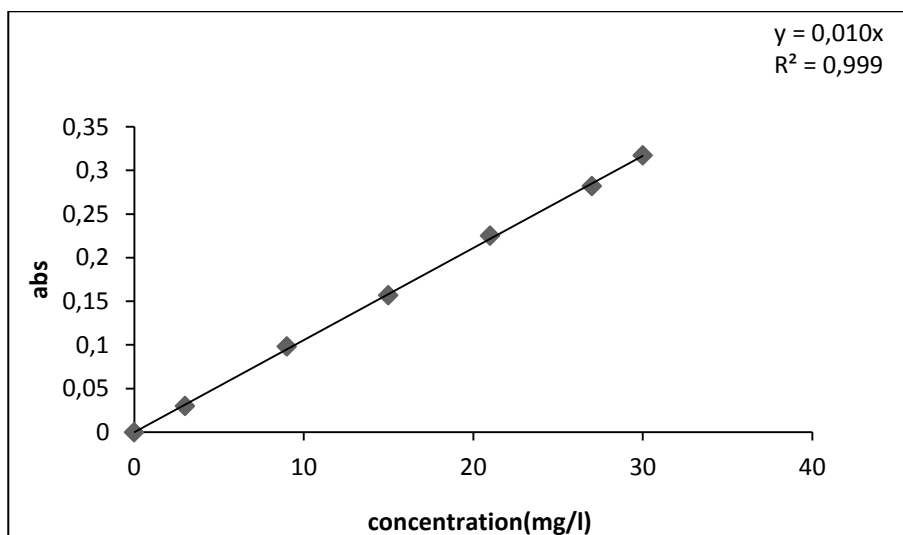


Figure III.3. Courbe d'étalonnage des sulfates

III .2.Traitement de rejet

Résultat d'analyse des paramètres physico-chimiques :

Nous avons déterminé les caractéristiques physico-chimiques de rejet de laboratoire de recherche de l'université de Mostaganem (S.T.E.V.A). Les résultats d'analyse sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau (III.1.) Représente la caractéristique physico-chimique de rejet de laboratoire

Tableau III.1. Caractéristique physico-chimique de rejet de laboratoire

Paramètres	Concentrations	Norme algériennes pour les rejets industriels
------------	----------------	---

pH	3,14	5,5-8,5
Conductivité (mS/cm)	3,1	/
Turbidité (NUT)	90,1	150
DCO (mg/l)	1776	120
DBO ₅ (mg/l)	200	40
Cl ⁻ (mg/l)	56,8	200
NO ₃ ⁻ (mg/l)	0,035	20
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0,12	0,1
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	121,9	/

Il apparait clairement que les paramètres physico-chimiques du rejet que nous apprêtons à traiter dépassent largement les normes. Ce qui nécessite un traitement capable de réduire cette pollution.

Dans la première partie de cette étude expérimentale, nous avons étudié en premier lieu la dégradation de rejet par le système coagulation floculation dans le but de :

- montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de dégradation de rejet.

En deuxième lieu nous avons étudié l'oxydation de rejet par procédés Fenton dont les objectifs sont :

- montrer l'influence des réactifs Fenton sur le taux de dégradation de rejet.
- étudier la cinétique de dégradation.

III.2.1. Dégradation de rejet par coagulation-floculation

Introduction

Une approche spécifique au type d'effluent traité doit cependant être développée afin d'optimiser le procédé. Les quantités d'agent coagulant requises pour traiter une eau usée dépendent essentiellement des facteurs suivants, le pH, l'alcalinité, le point d'injection du coagulant [110]. De son côté, l'efficacité du procédé de coagulation-floculation repose sur les caractéristiques de l'eau usée à traiter et les conditions de brassage [5].

Tous les processus d'oxydation, particulièrement oxydation de Fenton, ont leurs limitations quand l'eau usagée contient la concentration élevée des solides en suspension. Pour résoudre ce problème, la combinaison de la coagulation et de l'oxydation chimiques de Fenton peut être des méthodes efficaces pour traiter l'eau usée [111]. L'avantage de ce couplage est de réduire les valeurs de DCO [4].

Dans cette étude, l'efficacité de la combinaison de la coagulation chimique avec l'oxydation de Fenton pour le traitement des solutions a été étudiée.

III.2.1.1. Expérimentation

L'expérience de coagulation chimique se fait avec la méthode de jar test qui utilise une rangée de béchers alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse. Les différents béchers ont reçu une dose différente de réactifs.

La coagulation nécessite une vitesse d'agitation plutôt rapide égale 200 rpm pendant un temps de 5 min (afin de bien mélanger l'eau, les colloïdes et les cations métalliques qui se rencontrent et se neutralisent), la floculation nécessite une vitesse relativement lente de 30 rpm pendant 30 min (afin de favoriser la rencontre et l'agrégation des colloïdes mais sans détruire les floccs déjà formés). Le surnageant retiré et filtré à l'aide d'un papier filtre.

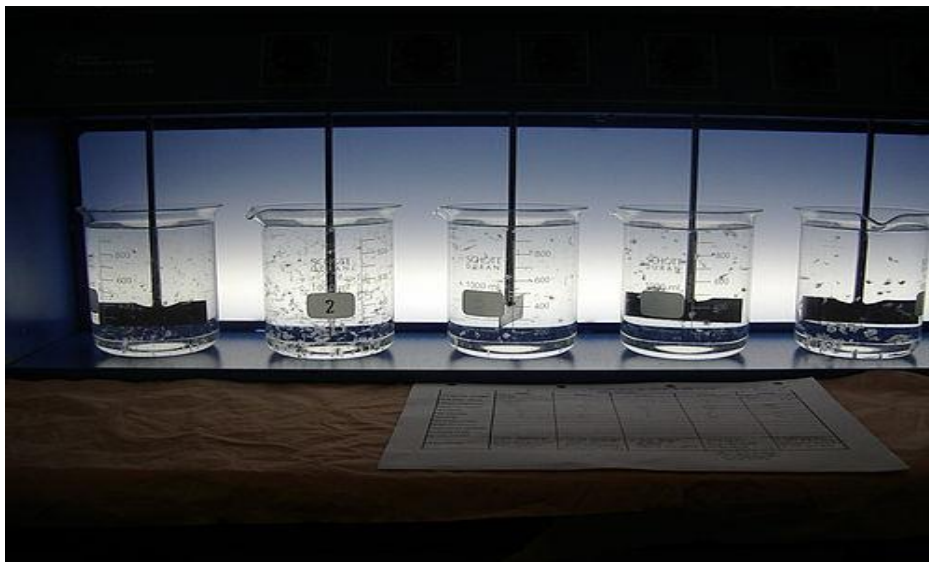


Figure III.4. Schéma du montage d'un appareil de jar test

III.2.1.2. Influence de la dose de coagulant

Au cours de nos essais, nous avons utilisé comme réactifs coagulants le chlorure ferrique et le sulfates de fer. C'est des agents très utilisés dans le traitement de l'eau usée [4, 112, 113, 114,115].

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (III.2. et III.3.) et représenté dans les figures (III.5., III.6.) .La turbidité initial = 90,1 NUT.

Tableau III.2. Influence de concentration de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur les paramètres physico-chimique et sur le taux de dégradation de rejet (pH initial= 9)

Concentration(g/l)	Turbidité finale	pH final	% dégradation
0,5	85	5,67	19,3
1	45,5	5,55	26,9
1,5	45,4	5,48	28,8
2	76,6	5,32	48,1
2,5	75,9	5,27	36,5
2,75	74,9	5,21	17,3

Nos résultats indiquent que les valeurs finales de la turbidité sont inférieures à la valeur initiale, et que les valeurs finales de pH subissent une petite variation en fonction de la dose de coagulant (exemple une diminution de 5,67 à 5,21 lorsque la dose du coagulant augmente de 0,5 g/l à 2,75 g/l).

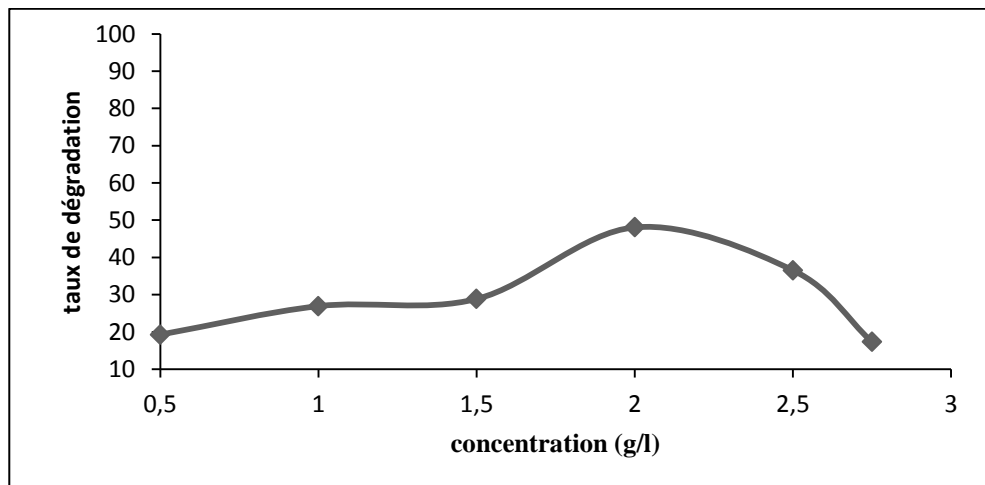


Figure III.5. Effet de la concentration de coagulant $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur le taux de dégradation du rejet.

La figure qui représente l'effet de concentration du coagulant sur les taux de dégradation montre que la dose optimale en $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est de 2g/l. Il ressort que, quelque soit la concentration de coagulant, le taux de dégradation de rejet reste faible variant entre 17,3% et 48,1%.

Tableau III.3. Influence de la concentration de $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ sur les paramètres physico-chimiques et le taux de dégradation du rejet (pH initial= 6)

Concentration (g/l)	Turbidité finale	pH final	% dégradation
1,1	15,6	4,86	23,1
1,4	13,71	4,11	28,8
1,6	8,34	3,15	30,8
1,9	2,77	3,1	34,6
2	2,55	4,7	36,6
2,4	2,77	2,74	23,1

Le tableau ci-dessus montre que les valeurs finales de la turbidité sont légèrement inférieures à la valeur initiale, ils diminuant lorsque les concentrations en coagulant augmentent. On peut voir que lorsque la concentration en $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ passe de 1,1 à 2,4 g/l, la turbidité chute de 15,6 à 2,55 NTU. Tandis que les valeurs en pH diminuent de 4,86 jusqu'à 2,74 en fonction de la concentration du coagulant.

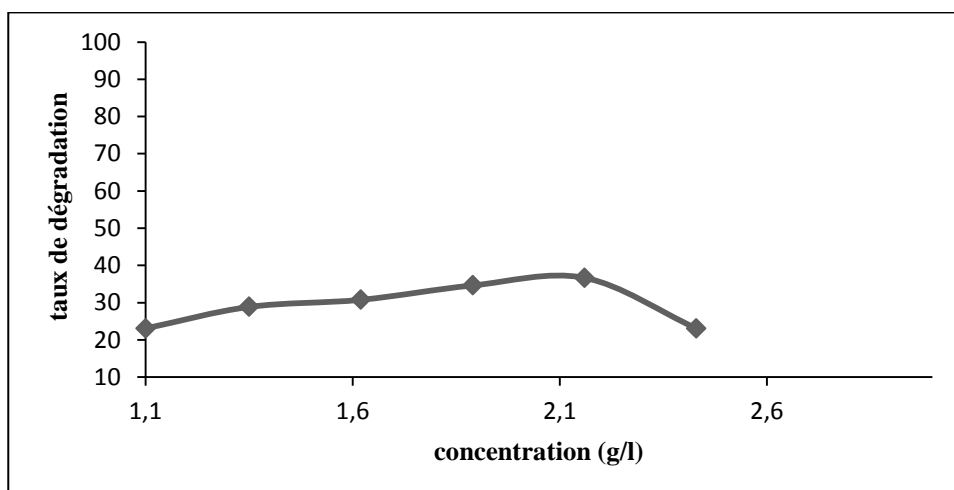


Figure III.6. Effet de concentration de coagulant $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ sur le taux de dégradation du rejet

La figure présente les taux de dégradation obtenus en fonction de la dose de $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ introduit.

Il ressort que, quelque soit la concentration de coagulant, le taux de dégradation du rejet reste faible comprises entre 23,1% et 36,6%. Nous pouvons également constater que, il existe une dose optimale de $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ égal 2 g/l.

III.2.1.3. Effet de pH sur la coagulation

L'étude de ce paramètre s'avère importante du fait qu'il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure des composés organiques en fonction de leur pKa et d'autre part la spéciation du coagulant (formes solubles ou insolubles, chargées ou neutres)[116].

La coagulation-floculation du rejet par une dose de coagulant de 2g/l pour $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 2g/l pour $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée pour une gamme de pH entre 4-9. L'ajustement du pH à été effectué sur des volumes de 400 ml à des valeurs de 4, 5, 6,7,8 et 9.les échantillons ont été ainsi préparés pour chacun des coagulants. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux (III.4. et III.5.) et représenté graphiquement dans les figures (III.7. et III.8.)

Tableau III.4. Influence du pH sur le taux de dégradation du rejet ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 2\text{g/l}$, $T=16,7\text{C}^\circ$).

pH initial	Turbidité	pH final	% dégradation
4	35	4,25	11,5
5	45	4,8	26,9
6	27,2	4,94	26,9
7	55,7	5,05	26,9
8	36,5	5,08	30,8
9	76,6	5,32	48,1

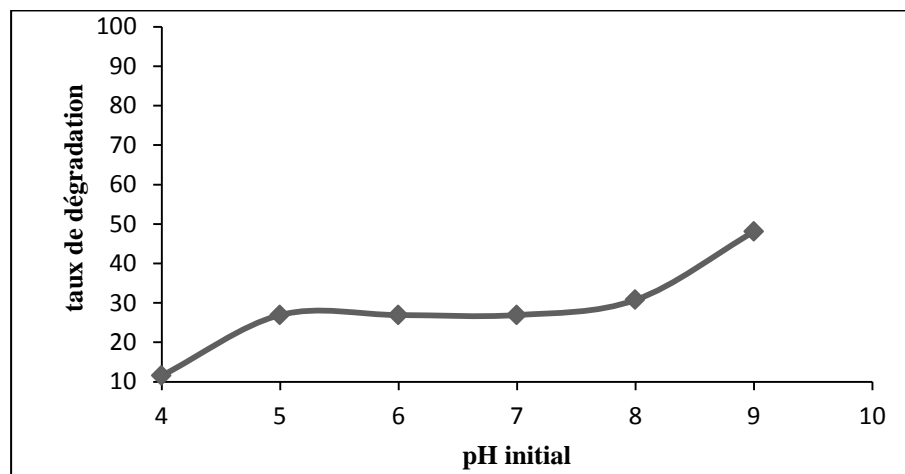


Figure III.7. Variation de taux de dégradation en fonction de pH ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 2\text{g/l}$, $T=16,7\text{C}^\circ$).

La figure récapitule les résultats obtenus et présente l'évolution des taux de dégradation du rejet en fonction de pH.

Nous pouvons observer que l'optimum de dégradation de rejet correspond à un pH de 9.

Dans la littérature, certain travaux [117] portant sur la dégradation d'eau usée par coagulation-floculation ont montré une efficacité à $\text{pH} \geq 8$.

Tableau III.5. Influence de pH sur les taux de dégradation du rejet ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{g/l}$, $T=16,7\text{C}^\circ$).

pH initial	Turbidité	pH final	% dégradation
4	62	2,39	30,8
5	10,6	2,43	34,5
6	2,55	2,46	36,6
7	10,1	2,49	42,3
8	8,81	2,41	38,5
9	16,7	4,7	38,5

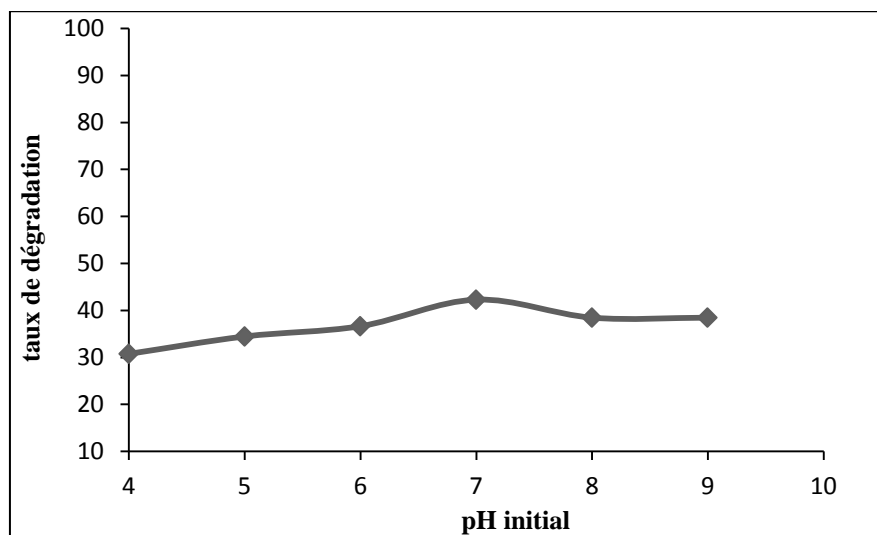


Figure III.8. Variation de taux de dégradation en fonction de pH ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{g/l}$, $T=16,7\text{C}^\circ$).

Nous avons exprimé graphiquement les taux de dégradation en fonction du pH.

Nous pouvons observer que l'optimum de dégradation du rejet correspond à un pH de 7 donnant un taux de dégradation de 42,3%.

III.2. 2. Dégradation du rejet par le procédé Fenton

Certains travaux considèrent les POA comme un moyen de prétraitement en vue d'un traitement biologique [118,119].

Dans cette étude, nous avons utilisé le procédé fenton pour la dégradation de rejet de laboratoire à la suite d'un traitement physico-chimique.

III.2.2.1. Montage utilisé pour le traitement du rejet

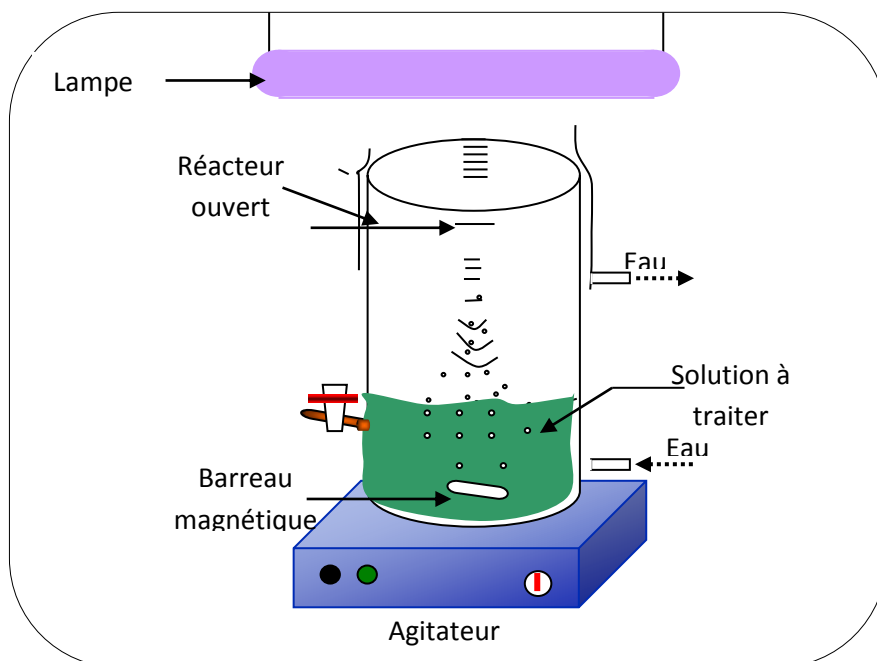
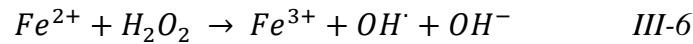


Figure III.9. Schéma du montage utilisé pour l'irradiation chimique.

Le dispositif expérimental permet de générer les radicaux hydroxydes $\cdot\text{OH}$ au sein d'une solution de rejet pour le dégrader. Le réacteur est une cellule cylindrique en verre (bécher), dont la contenance est de 400 ml. Le Fer ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) est ajouté à la solution de rejet au début de l'expérience. L'addition du peroxyde d'hydrogène correspond au lancement de l'expérience.

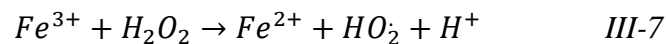
III.2.2.2. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour le traitement de rejet :

Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'oxydation d'ion Fe^{2+} par le H_2O_2 conduit à la formation des radicaux $\cdot OH$ suivant la réaction de Fenton :



Dans le cas d'excès de Fe^{2+} , le système Fe^{2+}/H_2O_2 se transforme rapidement en système H_2O_2/Fe^{3+} .

Une cinétique de catalyseur (renouvellement de Fe^{2+}) est alors mise en jeu par réaction du H_2O_2 sur Fe^{3+} suivant la réaction (III-7)



Swaminathan et al. [120] ont observé l'influence de la concentration des réactifs sur la cinétique de dégradation dans le cas de quelques colorants : une augmentation de la concentration en Fe^{2+} accélère principalement la cinétique, celle de H_2O_2 en accroît de plus l'efficacité.

Au regard de ces travaux, nous avons mené nos expériences dans le but d'étudier l'influence des concentrations en réactifs sur le rendement de dégradation de rejet de laboratoire en vue d'obtenir les concentrations optimales des réactifs correspondant à un abattement de DCO maximal.

Nous avons traité le même rejet mais nous utilisés deux coagulants déférent qu'ils sont les sulfates de fer et les chlorures ferriques.

III.2.2.3. Optimisation de la concentration de Fe^{2+}

On se propose de montrer l'influence de la concentration de Fe^{2+} sur le taux de dégradation du rejet par le procédé Fenton. Nous avons varié la concentration de Fe^{2+} de 5,8 à 105 mmol/l après coagulation par $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ avec une concentration de H_2O_2 de 105 mmol/l et de 9,5 à 105 mmol/l, après coagulation par $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ avec une concentration de H_2O_2 de 210 mmol/l.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux III.6. et III.7.

Tableau III.6. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur la dégradation du rejet par procédé Fenton, après coagulation par $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

$[H_2O_2]$ (mmol/l)	$[Fe^{2+}]$ (mmol/l)	R	%dég(t=60min)	%dég(t=120min)
---------------------	----------------------	---	---------------	----------------

105	5,8	18	65,7	65,7
105	7	15	68	68
105	8,7	12	66,8	66,8
105	11,6	9	64,6	64,6
105	17,5	6	53,1	54,3
105	35	3	52	47,4
105	105	1	39,4	39,4

Les résultats que nous avons obtenu après avoir fait varier la concentration de Fe^{2+} , c'est une augmentation du taux d'abattement de la DCO de 39,4 à 68% pour un rapport en $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 15$.

Les taux de dégradation sont maximaux à des concentrations de Fe^{2+} de à 7 mmol/l. Le taux de dégradation est inversement proportionnel à la concentration en ion ferreux.

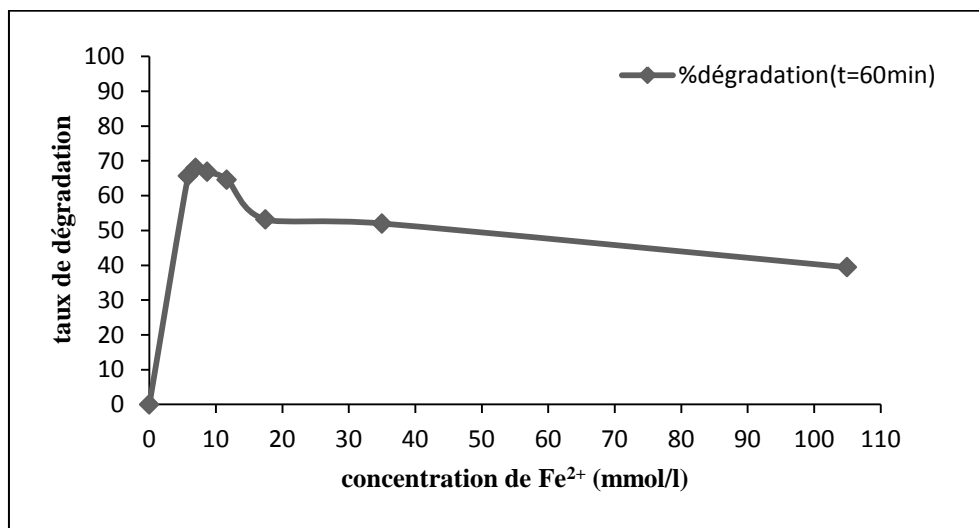


Figure III.10. Effet de la concentration de Fe^{2+} sur le taux de dégradation du rejet
 ($[H_2O_2] = 105$ mmol/l; pH = 3; t = 60 min ; T = 20°C)

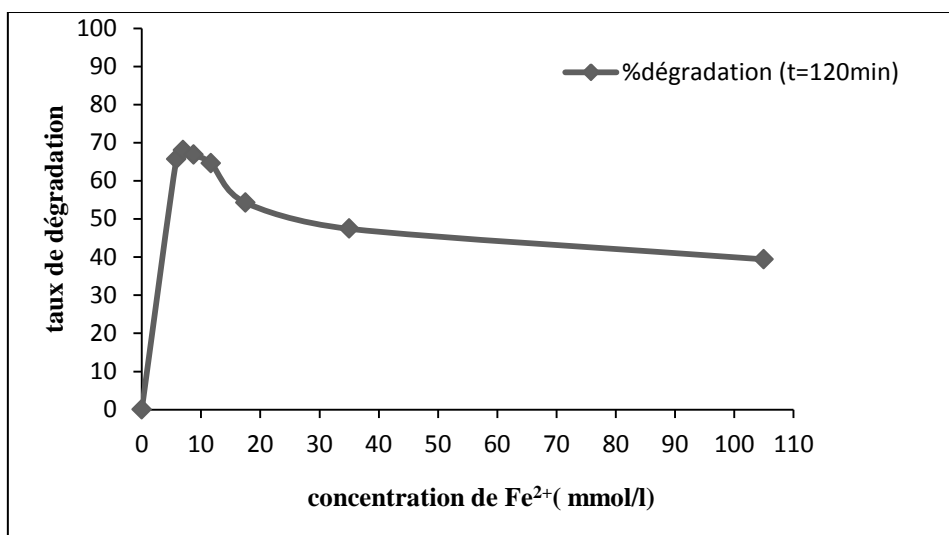


Figure III.11. Effet de la concentration de Fe²⁺ sur le taux de dégradation du rejet

([H₂O₂] = 105 mmol/l; pH = 3; t = 120 min ; T = 20°C)

L'effet de la concentration de Fe²⁺ est illustré par les figures (III.10., III.11.) on a remarqué que les taux de dégradation augmentent avec l'augmentation de la concentration de Fe²⁺ jusqu'à une valeur limite de 7 mmol/l au-delà de laquelle le taux diminue, ce qui implique que la concentration initiale de Fe²⁺ influe sur la dégradation du rejet. Les concentrations optimal de [H₂O₂] est de 105 mmol/l.

Tableau III.7. Influence de la concentration de Fe²⁺ sur la de dégradation du rejet par procédé Fenton après coagulation par FeCl₃.6H₂O

H ₂ O ₂ (mmol/l)	Fe ²⁺ (mmol/l)	R	% dég(t=60min)	% dég(t=120min)
210	9,5	22	70,6	70,6
210	11,6	18	82,9	82,9
210	13,1	16	77,1	77,1
210	15	14	80,4	80,4
210	17,5	12	78,8	78,8
210	21	10	75,5	75,5
210	26,2	8	72,2	73,9
210	35	6	70,6	70,6
210	52,5	4	69,4	69,4
210	105	2	67,3	67,3

Les résultats que nous avons obtenu après avoir fait varier la concentration de Fe^{2+} , c'est une augmentation du taux d'abattement de la DCO de 67,3 à 82,9% pour un rapport en $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 18$.

Les taux de dégradation sont le plus importants a de obtenu pour une concentration en Fe^{2+} de 11,6 mmol/l.

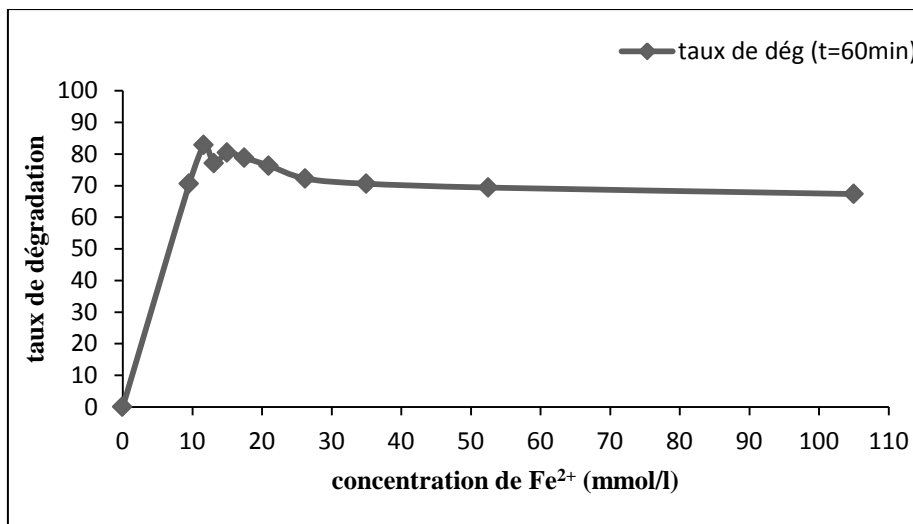


Figure III.12. Effet de la concentration de Fe^{2+} sur le taux de dégradation du rejet ($[H_2O_2] = 210$ mmol/l ; pH = 3; t = 60 min ; T = 20°C)

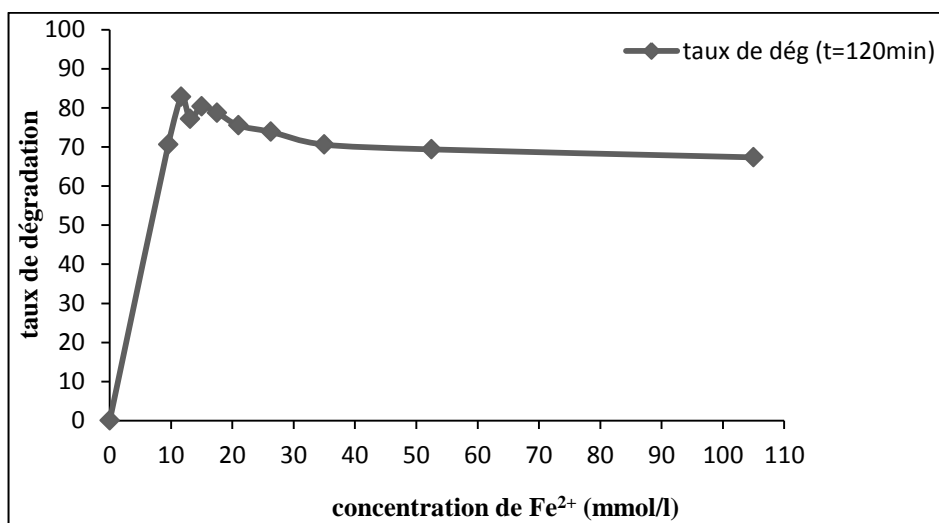


Figure III.13. Effet de la concentration de Fe^{2+} sur le taux de dégradation du rejet ($[H_2O_2] = 210$ mmol/l ; pH = 3; t=120 min ; T = 20°C)

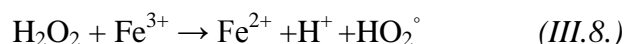
L'effet de la concentration de Fe^{2+} est illustré par les figures (III.12., III.13.) on a remarqué que les taux de dégradation augmentent avec l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} jusqu' à une valeur limite égal 11,6 mmol/l au-delà de laquelle le taux diminue, ce qui implique que la concentration initiale de Fe^{2+} influe sur la dégradation de rejet. La concentration optimale de $[H_2O_2]$ est de 210 mmol/l.

L'allure des courbes obtenues reflète une augmentation du taux de dégradation suivi par une diminution puis un palier. Ce qui pourrait s'expliquer par la disponibilité des OH° en début de traitement qui détruisent les matières contenues dans le rejet. Par la suite les radicaux réagissent également avec les ions ferreux, ce qui se traduit par un ralentissement de la dégradation.

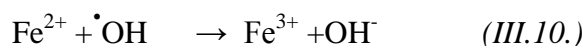
Rodriguez et al. [121], ont observé l'influence de la concentration de Fe^{2+} sur la cinétique de dégradation de NB et Phénol et ont montré dans le cas d'un excès de Fe^{2+} , le système

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ se transforme rapidement en $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$ et la cinétique de production des $\cdot\text{OH}$ est limitée, ce qui influe sur le taux d'abattement.

En effet, nous avons montré que, si aucun intermédiaire ne permettait la régénération du fer ferreux, le rendement de dégradation était limité par la concentration initiale en Fe^{2+} , sa régénération par la réduction du Fe^{3+} par le peroxyde d'hydrogène étant très lente. Dans ce cas, on observe une dégradation partielle du rejet, ce qui semble montrer que dans l'expérience précédente, la dégradation dépend de la concentration en fer ferreux dans le milieu. En effet, le fer, bien qu'il soit en excès par rapport à la quantité de substrat, peut être consommé par des réactions de compétition, en particulier la réaction avec les radicaux hydroxyles formés [122]. Normalement, en présence d'un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} , la réaction de compétition est la consommation des radicaux hydroxyles par H_2O_2 monté dans la réaction (III.8.) et (III.9.) :



Cependant, l'ion ferreux étant ajouté en large excès par rapport aux substrats, il est possible que les radicaux hydroxyles soient consommés par le fer ferreux selon la réaction (III.10.) :



III.2.2.4. Evolution des taux de dégradations de rejet par procédé Fenton pour différents rapports R (pH=3 ; T=20°C ; t= 120 min) :

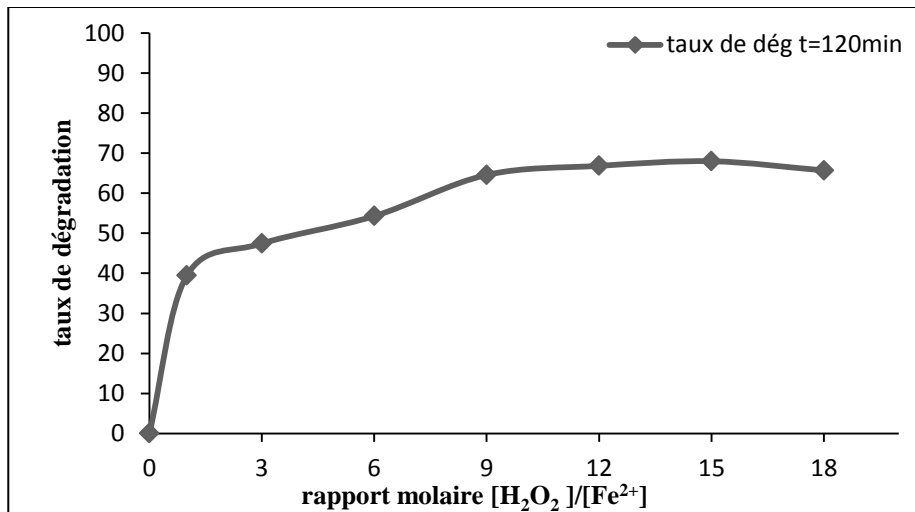


Figure III.14. Evolution des taux de dégradation de rejet traité par procédé Fenton pour différents rapports R (pH=3 ; T=20°C ; t=120 min) après coagulation par $FeSO_4,7H_2O$.

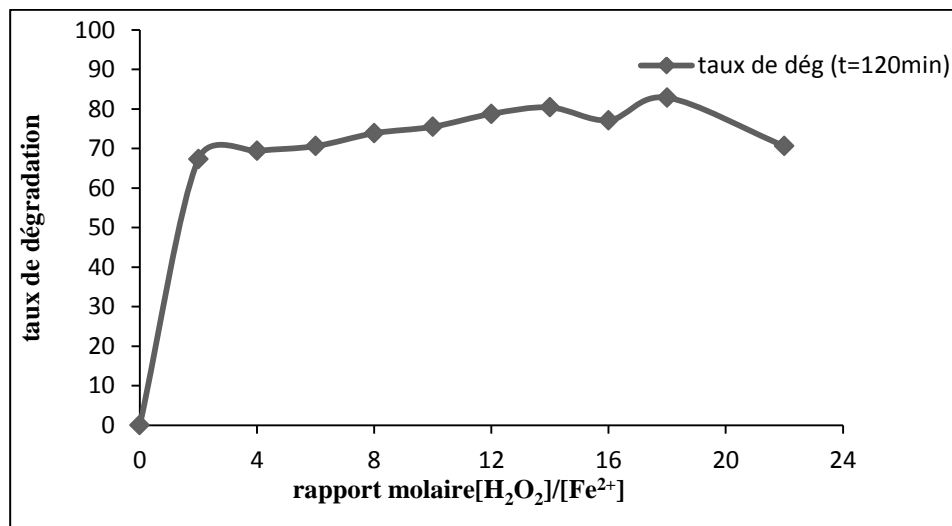


Figure III.15. Evolution des taux de dégradations de rejet traité par procédé Fenton pour différents rapports R (pH=3; T=20°C ; t=120 min) après coagulation par $FeCl_3,6H_2O$.

Dans les deux figures les taux de dégradation sont exprimés en fonction du rapport molaire R on note une augmentation du taux d'abattement du rejet pour du rapport R de 15 après coagulation par les sulfates de fer et de 18 après coagulation par les chlorures ferrique atteignant respectivement des taux de 68 et 82,9%.

III.2.2.5. Optimisation de la concentration de H_2O_2

Le rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ est un paramètre très important pour le processus Fenton. Pour obtenir le rapport optimal, nous avons varié la concentration de H_2O_2 de 7 à 147 mmol/l et en fixant la concentration de Fe^{2+} à 7 mmol/l après coagulation par les sulfate de fer et varié la concentration de H_2O_2 de 11,6 à 174,9 mmol/l en fixant la concentration de fer à 11,6 mmol/l après coagulation par chlorure ferrique.

La température et le pH des solutions traitées sont respectivement de 20 ± 2 °C et 3 le temps hydraulique de 120 min.

Tableau III.8. Influence de la concentration de H_2O_2 sur le taux de dégradation du rejet traité par le procédé Fenton ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

Fe^{2+} (mmol/l)	H_2O_2 (mmol/l)	R	% dég t=120min
7	7	1	28
7	21	3	42,9
7	42	6	52
7	63	9	54,3
7	84	12	56,6
7	105	15	58,9
7	126	18	70,3
7	147	21	70,3

Il ressort des résultats obtenus qu'une augmentation de la concentration en H_2O_2 engendre une élévation du taux d'abattement de la DCO, qui est proportionnelle au rapport $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ variable.

Les résultats ont montré qu'en augmentant la concentration de H_2O_2 de 7 à 147 mmol/l pour un temps de réaction de 2 heures, les taux d'abattement de DCO varient de 28 à 70,3%. La mise en œuvre d'une quantité de H_2O_2 supérieure ne permet pas d'augmenter ces rendements, ceci semble indiquer que l'on a atteint un seuil limite, où le peroxyde d'hydrogène agit comme piège à radicaux [123].

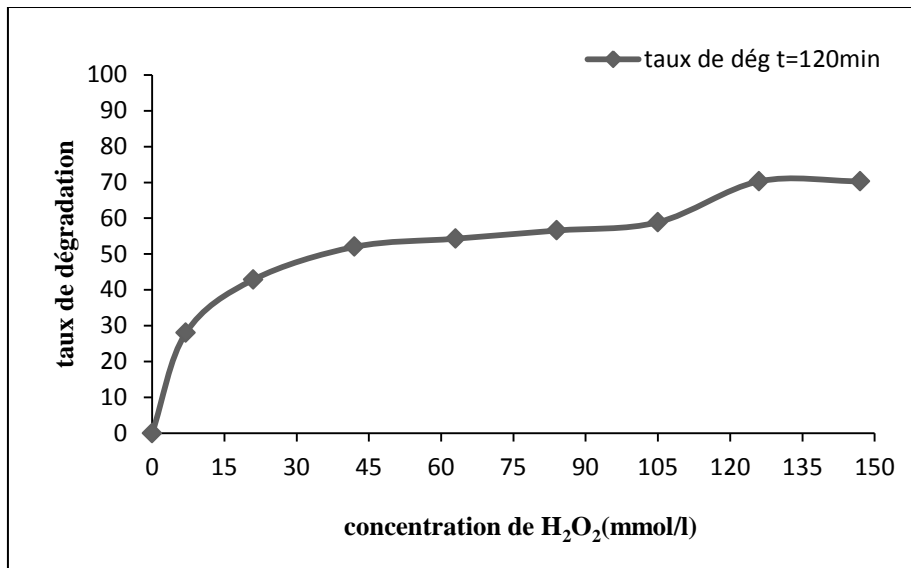


Figure III.16. Effet de la concentration de H₂O₂ sur le taux de dégradation de rejet traité par procédé Fenton ([Fe²⁺] = 7 mmol/l ; pH = 3; T =20 C°)

Tableau III.9. Influence de la concentration de H₂O₂ sur le taux de dégradation du rejet par le procédé Fenton (FeCl₃.6H₂O)

Fe ²⁺ (mmol/l)	H ₂ O ₂ (mmol/l)	R	% dég t=120 min
11,6	11,6	1	47,7
11,6	34,9	3	62,4
11,6	69,9	6	65,7
11,6	104,9	9	73,9
11,6	139,9	12	73,1
11,6	174,9	15	70,6

Les résultats ont montré qu'en augmentant la concentration de H₂O₂ de 11,6 à 174,9 mmol/l pour un temps de réaction de 2 heures, les taux d'abattement de DCO varient de 47,7 à 73,9%. La mise en œuvre d'une quantité de H₂O₂ supérieure ne permet pas d'augmenter ces rendements, ceci semble indiquer que l'on a atteint un seuil limite, où le peroxyde d'hydrogène agit comme un scavenger vis à vis des radicaux hydroxyles à radicaux [124].

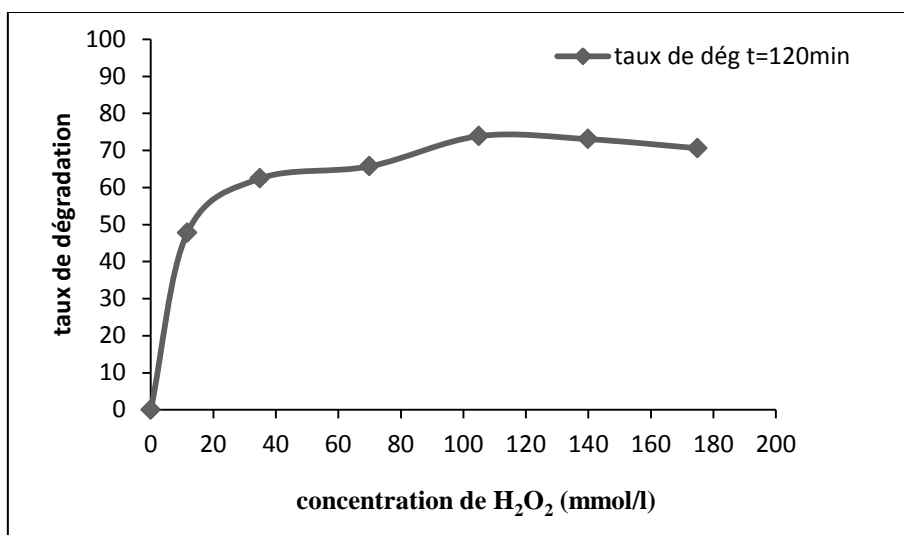


Figure III.17. Effet de la concentration de H₂O₂ sur le taux de dégradation du rejet par procédé Fenton ([Fe²⁺] = 11,6 mmol/l ; pH = 3; T = 20°C)

Dans les figures III.16., III.17., on constate qu'une augmentation de la concentration de H₂O₂ engendre un accroissement de l'efficacité du procédé Fenton. En effet pour une concentration de H₂O₂ égale à 126 mmol/l après coagulation par FeSO₄·7H₂O et de 104,9 mmol/l après coagulation par FeCl₃·6H₂O et un temps de réaction de 2 heures. Le taux de dégradation atteint respectivement des maximums de 70,3 et 73,9%.

Ces résultats sont en accord avec ceux de H.Zhang et al. [125], qui ont observé qu'une augmentation de la concentration de H₂O₂ accélère principalement l'efficacité du procédé. Il est à noter aussi qu'un trop grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le Fe²⁺ et H₂O₂ pouvant se comporter comme des pièges à radicaux et provoquer le ralentissement de la dégradation par inhibition de la réaction de Fenton [126].

III.2.2.6. Evolution des taux de dégradation en fonction de rapport molaire

Dans la figure III.18. et III.19., les taux de dégradation sont exprimés en fonction du rapport [H₂O₂]/ [Fe²⁺], il en ressort qu'une augmentation du rapport R ([H₂O₂]/ [Fe²⁺]) engendre une augmentation des taux d'abattement de rejet pour des rapports R de 18 après coagulation par le sulfate de fer et de 9 après coagulation par chlorures ferrique sous un temps de réaction de 2 heures.

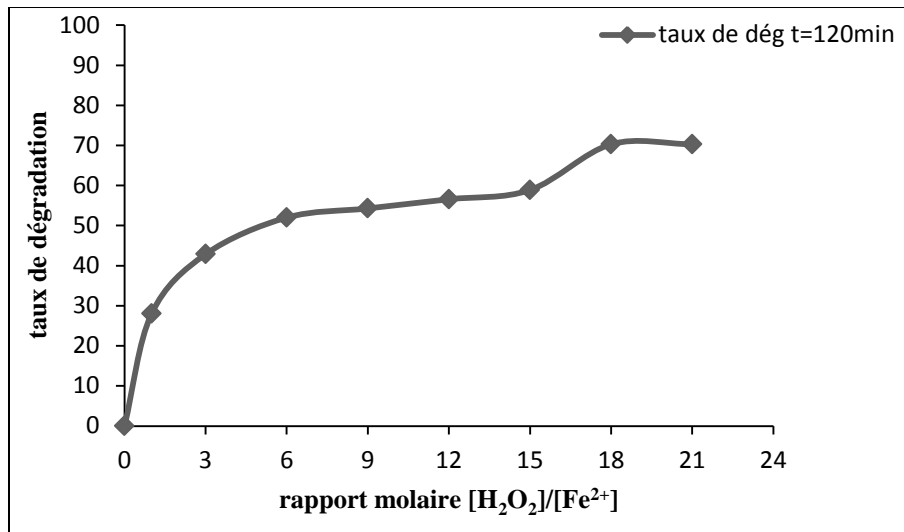


Figure III.18. Evolution des taux de dégradation du rejet traité par procédé Fenton pour différents rapports de R après coagulation par $FeSO_4,7H_2O$.

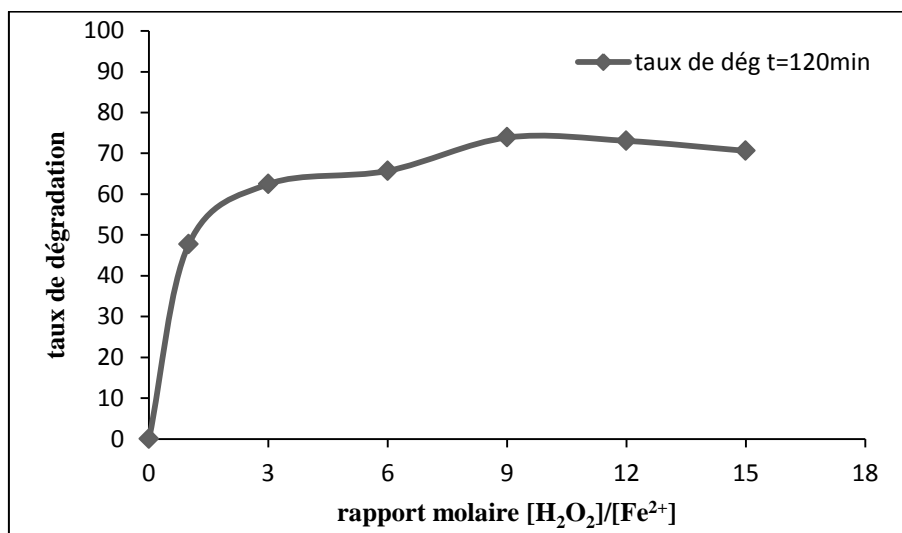


Figure III.19. Evolution des taux de dégradation du rejet par procédé Fenton pour différents rapports de R après coagulation par $FeCl_3,6H_2O$.

A partir de l'étude précédente, nous avons abouti aux valeurs optimales des concentrations de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux pour chaque coagulant, qui sont résumés dans le tableau III.10.

Tableau III.10. Rapports $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$ optimaux des deux coagulant le temps de réaction égal 2heure :

coagulant	$[H_2O_2](mmol/l)$	$[Fe^{2+}](mmol/l)$	$R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$	%dégradation
$FeSO_4,7H_2O$	126	7	18	70,3
$FeCl_3,6H_2O$	104,9	11,6	9	73,9

III.2.2.7. Etude de la cinétique de dégradation

Après avoir obtenu les rapports optimaux $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$ pour l'abattement de la DCO des 2 coagulants, nous avons suivi les cinétiques de dégradation pendant 4 heures de traitement.

Le pH et la température des solutions traitées sont fixés à 3 et 20 °C respectivement.

Pour chaque heure, nous avons prélevé les échantillons pour mesurer la DCO.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.11.

Tableau III.11. Evolution des taux de dégradation par traitement Fenton en fonction de temps.

coagulant	Temps (h)	R	%dégradation
$FeSO_4,7H_2O$	1	18	57,1
	2	18	70,3
	3	18	68,6
	4	18	66,9
$FeCl_3,6H_2O$	1	9	70,6
	2	9	73,9
	3	9	75,5
	4	9	73,5

Dans ce tableau, les résultats montrent que le rejet subit une dégradation progressive en fonction du temps, les taux de dégradation augmentent avec l'augmentation du temps de réaction.

Pendant la première heure, les taux d'abattement de rejet était respectivement de 57,14% après l'utilisation des sulfates de fer en premier temps comme un coagulant et 70,61% pour les chlorures ferrique. La dégradation de rejet atteint son maximum : 70,29% (après l'utilisation des

sulfates de fer comme un coagulant) sous un temps égal 2 heures de traitement. La dégradation de rejet atteint son maximum : 75,1% (après l'utilisation les chlorures ferriques comme un coagulant) après 3 heures de traitement

Les figures (III.20., III.21.) Expriment les variations des taux de dégradation en fonction de temps de traitement.

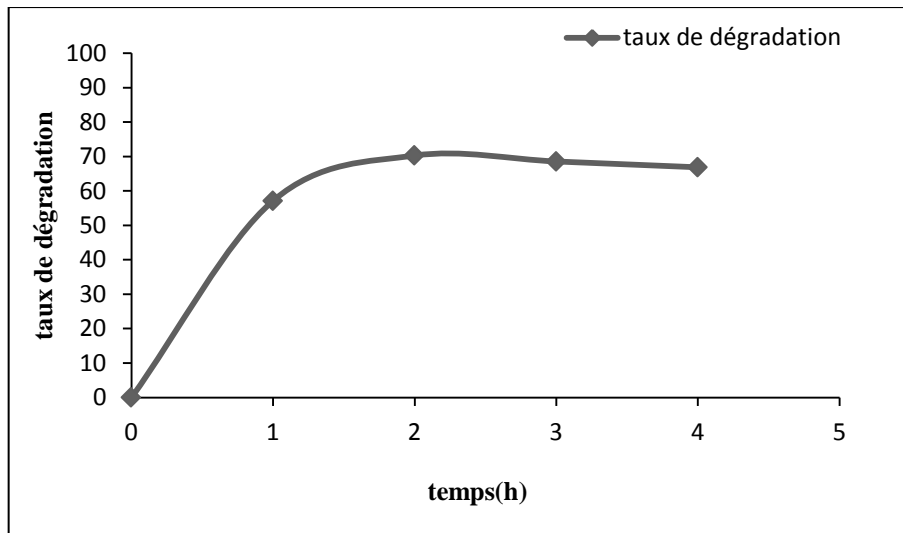


Figure III.20. Cinétique de la dégradation du rejet traité par procédé Fenton ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 126 \text{ mmol/l}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 7 \text{ mmol/l}$; $\text{pH} = 3$; $T = 20^\circ\text{C}$)

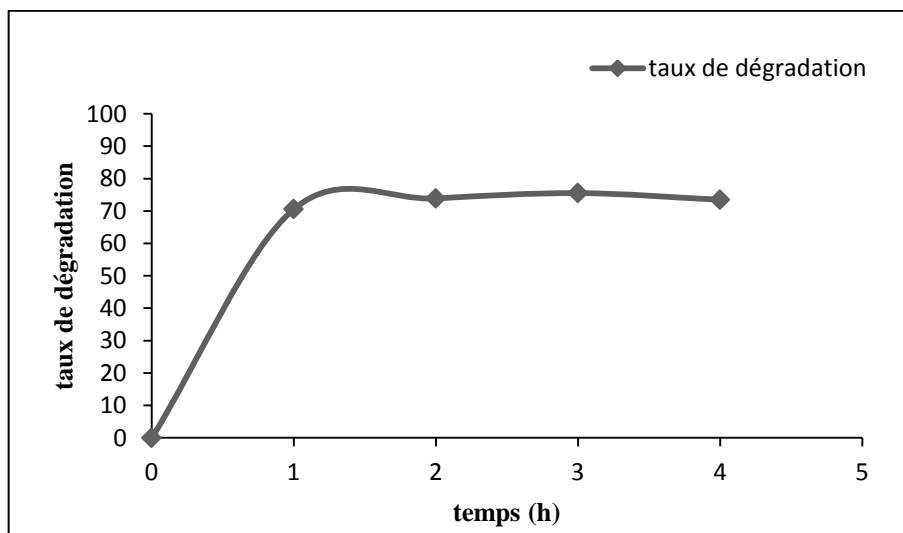


Figure III.21. Cinétique de la dégradation du rejet traité par procédé Fenton ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 104,9 \text{ mmol/l}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 11,6 \text{ mmol/l}$; $\text{pH} = 3$; $T = 20^\circ\text{C}$)

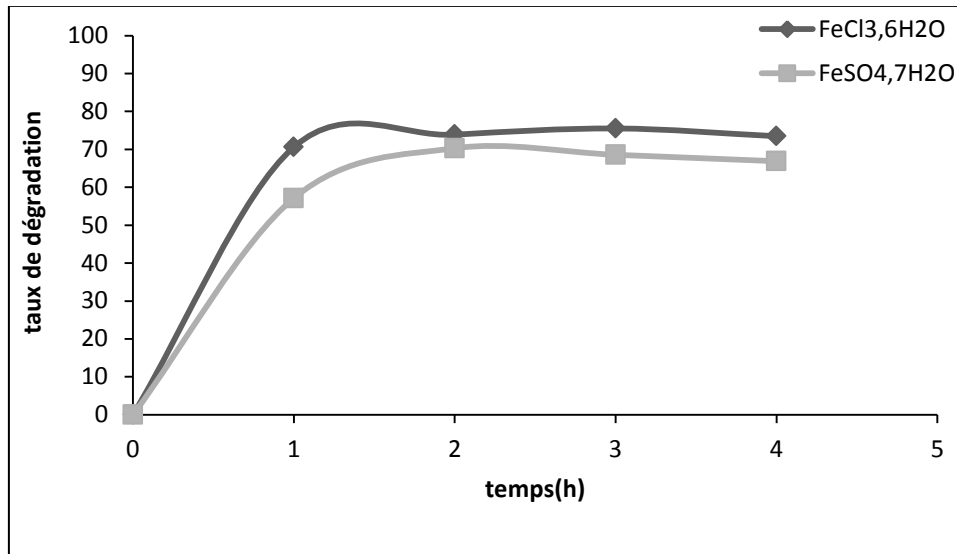


Figure III.22. Evolution de taux d'abattement de la DCO du rejet traité par procédé Fenton ($R = 18$ et 9 pour $\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = 3$; $T = 20^\circ\text{C}$)

Le traitement par procédé Fenton du rejet a aboutit à un même type de dégradation, un profil pseudo exponentiel.

Lorsque le temps de réaction augmente, le taux d'abattement de la DCO augmente pour les deux coagulants, et à partir de 2 heures de réaction Fenton les valeurs forment un palis avec un maximum de dégradation de 70,3 et 75,5% respectivement par $\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$. Ces résultats prouvent que les $\cdot\text{OH}$ produits par le processus Fenton, sont actifs en présence de matières organiques. Les mêmes résultats sont trouvés par Kim et al [126].

H.zhang et al ont montré que la cinétique de dégradation organique est de pseudo premier ordre [124].

Conclusion général

Cette étude, s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, et pour objectif de coupler entre deux procédés de traitement coagulation-floculation et un procédé d'oxydation avancée POA qui est le procédé Fenton.

Le traitement par coagulation-floculation permet l'élimination des matières en suspension colloïdales et d'une partie de la matière organique.

Pour le procédé Fenton la dégradation des polluants est effectuée par l'action oxydant des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydants très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Le couplage entre la coagulation-floculation et le procédé Fenton à pour but de :

- Réduire les valeurs de la DCO de rejet en premier lieu par le traitement par coagulation-floculation.
- Les ions ferreux et ferriques restant dans le rejet après le traitement par physico-chimique réagiront avec H_2O_2 dans le procédé Fenton.
- Les composés solubles qui n'ont pas été pigés par le traitement coagulation-floculation doivent être dégradés par le procédé Fenton.

Nous avons déterminé les caractéristiques physico-chimiques de rejet de laboratoire de Mostaganem S.T.E.V.A dont la valeur de la DCO est de 1776 mg/l et DBO_5 de 200 mg/l.

Au cours de ce travail, l'étude de la dégradation de rejet s'est faite à base de la mesure de la DCO.

En première étape de travail nous avons optimisé les concentrations de coagulant sulfate de Fer et de les chlorures ferriques qu'ils sont de 2 g/l, le pH de coagulation est de valeur égal à 9 pour les sulfates de fer et 7 pour les chlorures ferriques.

Le taux de dégradation atteint une valeur de 48,1% par coagulation-floculation par les sulfates de fer et de 42,3% par les chlorures ferriques.

Après le traitement par la coagulation-floculation nous avons optimisé les concentrations de peroxyde d'hydrogène et de sulfates de fer employés dans le procédé Fenton. Nous avons déterminer les rapport optimum $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de réactif Fenton qui ils sont de 8 et 9 après traitement par coagulation-floculation respectivement par les sulfates de fer et les chlorures ferriques .

Conclusion général

Le couplage coagulation-floculation et procédé Fenton a permis d'améliorer les taux de dégradation comme montre le tableau ci-dessous par les sulfates de fer et les chlorures ferriques.

coagulant	taux de dégradation	
	coagulation-floculation	Couplage coagulation-floculation procédés Fenton
FeSO ₄ ,7H ₂ O	48,1% (t=35 min)	70,3% (t=120 min)
FeCl ₃ ,6H ₂ O	42,3% (t=35min)	75,5% (t=180 min)

En conclusion, notre travail confirme l'efficacité du couplage entre un procédé physico-chimique et un procédé d'oxydation avancée POA pour le traitement de rejet de laboratoire.

Dans le cadre des traitements de rejets de laboratoire, nous comptons développer une stratégie de système combiné associant les procédés physico-chimique, les procédés d'oxydation avancée POA et les traitements biologiques.

Références bibliographiques

- [1] A. Picot , P.G renoulet. « la sécurité en laboratoire de chimie et biochimie », 2^{ème} édition, 29 novembre 1993.
- [2] Extraites de la fiche « prévention du risque chimique » de l'observatoire National de la Sécurité.
- [3] Tak-Hyunkim ,C hulhawan Park ,Jeongmok Yang ,Sangyong KimI(Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation) .Journal of Hazardous Materials B 112 (2004) pp 95-103 .
- [4] J.A. Perdigon-Melon ,J.B. Carbajo,A.L.Petre ,R.Rosal,E.Garcia-Calvo (coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater).Journal of Hazardous Materials 181 (2010) pp 127-132.
- [5] EAP,2000a : Environmental protection Agency (2000).wastewater Technologie Fact Sheet,chemical precipitation, EPA 832-F-00-018 , september 2000.
- [6] Kochany J and Maguire R.J. Sunlight photodegradation of metolachlor in water. J Agric Food Chem, 1994, 42, 406-412.
- [7] Desjardins.R, « Le traitement des eaux », 2^{ème} édition revue de l'école polytechnique de Montréal, 1990.
- [8] Masschelein W.J., processus unitaires du traitement de l'eau potable. Editeur : Cebedoc (novembre5, 1999).
- [9] Desjardins, R (1997) Le traitement des eaux. Édition de l'École Polytechnique de Montréal.
- [10] Degrémont (1 988). Mémento technique de l'eau. 9^e édition, 1200 p.
- [11] Desjarins.C "Simulation et étude en laboratoire de la floculation lestée (Actiflo) à l'aide d'une procédure modifiée de jar test"mémoire présentée en vu de l'obtention du diplôme de maîtrise ès science appliquées en génie civil, 1999.
- [12] Amirtharajah, A., O'mella, C.R. (1990). Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation. Chapitre 4 dans *Water quai!^ and Treatment : a Handbook of Commzinity Water Supplies. A WWA. 4e édition*, p. 269-365.
- [13] Aouabed.A, "Réduction de la turbidité d'une eau de surface : Application à l'eau du barrage de Keddara", mémoire de Magister, U.S.T.H.B, Alger 1991.
- [14] Matijevic.E, "Colloid stability and complex chemistry", J.C, and Interf. Sci, 43, 217-245, 1973.

Références bibliographiques

- [15] Tchobanoglous, G., Soeder, E.D. (1987). *Water Quality. Addison- Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts, 768 p.*
- [16] Wang, D., W. Sun, Y. Xu, H. Tang and J. Gregory (2004) Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 243 (1-3): 1-10.
- [17] Lengo, K.M. (1994). Effets comparés de divers coagulants sur l'enlèvement de la matière organique des eaux à potabiliser - influence de la préhydrolyse. *Mémoire de maîtrise - Département de Génie Civil. École Polytechnique de Montréal. 120 p.*
- [18] [http : fr.wikipedia.org/wiki/coagulation-floculation](http://fr.wikipedia.org/wiki/coagulation-floculation) .
- [19] Hammer.M.J, *Water and wastewater Thechnology*, Second Edition, John Wiley and Sons, 1986.
- [20] Franceschi.M, "Contribution à l'étude des mécanismes de coagulation floculation, modélisation de la phase de floculation. Etude de la morphologie des agrégats formés" Thèse de doctorat physique et chimie de l'environnement Université Paul Sabatier-Toulouse, 1991.
- [21] Peng F.F, Pingkuan DI, "Effect of multivalent salts-calcium on the flocculation of kaolin suspension with anionic polyacrylamide". *Journal of colloid and interface science* 164 pp 229-237, 1994.
- [22] M. Sekiou.F, "Effet de la nature des particules solides disperses et des conditions de formation du floc sur l'efficacité de la floculation" Mémoire de Magister en hydraulique. Ecole Nationale Supérieure de l'hydraulique, 2001.
- [23] Letterman R.DD "Influence of rapid mix parameters on flocculation" *Journal of AWWA*, pp 716-722, 1973.
- [24] Kellil.A, "Caractéristiques morphologiques des particules floculées : Influence des conditions hydrodynamiques de formation". Thèse de Doctorat d'état, INP Toulouse, Mars 1989.
- [25] Francois R.J, "Ageing of aluminium hydroxide flocs" *Water Research* Vol 21 N°5. pp 523-531, 1987.
- [26] Bazer-Bachi, Puech-Coste, Benaimr et Al, "Modélisation mathématique du taux de coagulant dans une station de traitement d'eau" *Revue des sciences de l'eau*. pp 377-397, 1990.
- [27] Lurie.M, Rebhun.M, "Effect of properties of polyelectrolyte on their interaction with particulates and soluble organics" pp 84-91. 4th international conference: the role of particle characteristics in separation process Monday 28 October-Wednesday 30 October, The Hebrew University of Jerusalem Edited by Professor K J IVES and Professor A Adin.
- [28] Dentel S.K, "Application of precipitation-charge neutralisation model of coagulation"

Références bibliographiques

- [29] Fiessinger.F, "Coagulation", paper presented in congress of AIDE, Kyoto 1978.Liaison Cortambert, vol.53, p. 32-37, Avril 1979.
- [30] Kaoula.B et Marsali.S, "Détermination des conditions optimales de traitement d'une eau de surface". Projet de fin d'étude. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (U.S.T.H.B), 1989.
- [31] Masschlein.W.J, "Processus unitaire du traitement de l'eau potable". Edition Cebedoc, 181, 222-647, 1996.
- [32] Gallard H., de Laat J., Leguebe B., 1999. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂. Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau 12, 713-728.
- [33] Doré M, 1989. Chimie des oxydants et traitements des eaux. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp : 373-457.
- [34] Chen S., Sun D., Chung J.S., 2007. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. Journal of Hazardous Materials 144,577-784.
- [35] Zawlotzki Guivarch E, 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Université de Marne-La-Vallée.
- [36] Androzzzi R, Caprio V, Insola A, and Marotta R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. Catal Today, 1999, 53, 51-59.
- [37] Dussert B.W. Advanced oxidation. UK : Industrial wastewater, 1997.oxidation technique. J Hazard Mater, 2003, 98, 33-50.
- [38] J. Staehelin, and J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. and Techn.*, 16, 1982, 676-680.
- [39] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mat.*, 92, 2002, 33-50.
- [40] A. Henglein, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, *Ultrasonics*, 25, 1987, 6-16.
- [41] N. Karpel Vel Leitner, P. Berger, G. Dutois, B. Legube, Removal of hydroxylamine by processes generating HO• radicals in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. AChemistry*, 129, 1999, 105-110.
- [42] Wan B.H, Wong K.M and Mok C.Y. Comparative study on the quantum yield of direct

Références bibliographiques

photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution. *J Agric Food Chem*, 1994, 42, 2625-2630.

[43] Kochany J and Maguire R.J. Sunlight photodegradation of metolachlor in water. *J Agric Food Chem*, 1994, 42, 406-412

[44] Legrini O, Oliveros E and Braun A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev*, 1993, 93, 671-698.

[45] Nicole I, De Laat J, Dore M, Duguet J.P and Bonnel C. Use of UV radiation in water treatment : measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Wat Res*, 1990, 24, 157-168.

[46] Baxendal J.H and Wilson J.A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans faraday Soc*, 1957, 53, 344-356.

[47] Sun Y and Pignatello J.J. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe^{3+}/H_2O_2 and $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$. *J. Agric. Food. Chem*, 1993c, 41, 1139-1142.

[48] Pulgarin C and Kiwi J. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia*, 1996, 50, 50.

[49] Herrmann J.M, Guillard C, Arguello M, Aguera A, Tejedor A, Piedra L and Fernandez-Alba A. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catal today*, 1999, 54, 353-367.

[50] Konstantinou K.I and Albanis A.T. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light : Intermediates and degradation pathways. *Appl Catal B : Environ*, 2003, 42, 319-335.

[51] Trillas M, Peral J and Donèch X. Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO_2 in a flow system. *J Chem Technol Biotechnol*, 1996, 67, 237-242.

[52] Hoffmann M.R, Martin S.T, Choi X and Bahnemann W.D. *Environmental application of semiconductor photocatalysis*. *Chem Rev*, 1995, 95, 69-75.

[53] Prairie R.M, Evans R.L, Stange M.B and Martinez S.L. An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ Sci Technol*, 1993, 27, 1776-1782.

[54] Vinodgopal K, Stafford U, Gray K.A and Kamat P.V. Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-Chlorophenol on immobilized TiO_2 particulate films. *J Phys Chem*, 1994, 98, 6797-6803.

Références bibliographiques

- [55] Torimoto T, Ito S, Kuwabata S and Yoneyama H. Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propyzamide. *Environ Sci Technol*, 1996, 30, 1275-1281.
- [56] Hoigné J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation process. In : Hrubec J (Ed), *The Handbook of Environmental Chemistry(5) Part C, Quality and treatment of drinking water , Part II*, Berlin : Springer, 1998.
- [57] H.J.H Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron; *Chem. Soc*, 1894, 65, 899-910.
- [58] F. Haber, J.J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts; *Proceeding of the Royal Society London*, 147, 1934, 332-351.
- [59] C. J. Walling, Intermediates in the reaction of Fenton type reagents, *Acc. Chem. Res*, 1998, 31, 155-157.
- [60] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, 462-500 and 591-616.
- [61] M.A. Tarr, Chemical degradation methods for wastes and pollutants. In *Environmental Science and Pollution control series*, 26 , 2003, 165-200.
- [62] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Envi. Sci. Technol.* 36, 2006, 1-84; Erratum, 37, 2007, 273-275.
- [63] B.C. Faust, R.G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters; *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1993, 2517-2522.
- [64] T. Ganz, Hepcidin, A key regulator of iron metabolism and mediator of anemia of inflammation, *Blood*, 102, 2003, 783-788. .
- [65] Site internet de la D.D.A.S.S.-D.R.A.S.S. <http://ile-de-france.sante.gouv.fr>.
- [66] Fenton.H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the présence of iron. *J.Chem.Soc.* 1894, 65, 899.
- [67] Gallard H, De Laat J and Legube B. Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by FeII/H₂O. Mechanisms and simulation. *New J Chem*, 1998, 263-268.
- [68] Neyens E and Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater*, 2003, 98, 33-50.

Références bibliographiques

- [69] Swaminathan K, Sandhya S, Carmalin Sophia A, Pachhade K and Subrahmanyam Y.V. Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxidesystem. *Chemosphere*, 2003, 50, 619-625.
- [70] De Laat J, Gallard H, Ancelin S and Legube B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II)/H₂O₂. *Chemosphere*, 1999, 39, 2693-2706.
- [71] Von Sonntag C and Isak V.G. The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30, 1229-1253.
- [72] Sychev A.Y and Isak V.G. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and the oxidation of organic substrates. *Russian Chem Rev*, 1995, 12, 1105-1129.
- [73] Gallard H. Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieux aqueux dilué par des procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III). Doctorat de l'Université de Poitiers, Université de Poitiers, 16 septembre 1998.
- [74] De Laat J and Gallard H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution : Mechanism and kinetic modeling. *Environ Sci Technol*, 1999 33, 2726-2732.
- [75] Gallard H, De Laat J and Legube B. Spectrophotometric studt of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Wat Res*, 1999, 13, 2929- 2936.
- [76] Walling C, Goosen A. *J Am Chem Soc*, 1973, 95, 2987-2991.
- [77] Sanz J, Lombrana J.I, De Louis A.M, Ortueta M and Varona F. Microwave and fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environ Chem lett*, 2003, 1, 45-50.
- [78] Walling C. Fenton's reagent revisited. *Acc Chem Res*, 1975, 8, 125-131.
- [79] 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.
- [80] Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O., 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *J. Hazard Mater.* 116, 95–102.
- [81] 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.

Références bibliographiques

- [82] Chen S., Sun D., Chung J.S., 2007. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. *Journal of Hazardous Materials* 144, 577-784.
- [83] 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.
- [84] Liu R., Chiu H.M., Shiao C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.
- [85] 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.
- [86] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of hazardous materials B136*, 763-769.
- [87] Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics indecolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76, 714-720.
- [88] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J.Agric. Food Chem* 49, 1873-1880.
- [89] 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 ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci Technol* 44; 103-8.
- [90] 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.
- [91] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128-134.
- [92] Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water Air Soil Pollut* 105, 685–700.
- [93] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003a. Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation. II. Process modelling, *J. Hazard. Mater* 96, 259–276.
- [94] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003b. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines, *J. Hazard. Mater* 96, 277–290.
- [95] Kurt U., Avsar Y., Gonullu M.T., 2006. Treatability of water-based paint wastewater with nFenton process in different reactor types. *Chemosphere* 64, 1536-1540.

Références bibliographiques

- [96] 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.
- [97] Ioan I., Wilson S., Lundanes E., Neculai A., 2007. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of hazardous materials* 142, 559-563.
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] 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 résiduelles. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.
- [101] R.M.R. Zamaro, A.D. Moreno, M.T.O. Velasquez, I.M. Ramirez, Treatment of landfill leachates by comparing advanced oxidation and coagulation–flocculation processes coupled with activated carbon adsorption, *Water Sci. Technol.* 41, 2000, pp. 231-235. pp. 305-312.
- [102] F.J. Rivas, F. Beltran, F. Carvalho, B. Acedo, O. Gimeno, Stabilized leachate: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 116, 2004, pp. 95-102.
- [103] AFNOR, « Le livre de l'eau », NFT 90-102, 1998.
- [104] AFNOR, « Le livre de l'eau », NFT 90-101, 1998.
- [105] H.chun,W.yizhog,« Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater ». *Chemosphere.* 32 N° 12, 1999, pp. 2017-2115.
- [106] Ricardo A .Torres,Victor sarria,Walter torres,Paul peringer 'Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical–biological coupling', *Water Research* 37 ,2003, pp. 3118-3124.
- [107] AFNOR, « Le livre de l'eau », NFT 90-103, 1998.
- [108] J. Rodier ; *Analyse de l'eau*,Septième édition, Dunod, Paris, 1984.
- [109] J. Rodier ; *Analyse de l'eau*,Septième édition, Dunod, Paris, 1984.
- [110] Colin Lafleur, M.SC.A. Julien Fortier,M.SC.A.Lynda Kharoune,ing.ph.D.Mourad Kharoune,ing.pH.D. 'évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles)Ecole de technologie supérieure (ETS) 1100, rue Notre-Dame Ouest Montréal (Qc) H3C1K3.dossier n° 710-149 pp,1-49 Février 2008.

Références bibliographiques

- [111] Tak-Hyunkim ,Chulhawan Park ,Jeongmok Yang ,Sangyon Kim (Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation) .Journal of Hazardous Materials B 112 (2004) pp 95-103 .
- [112] W. Chen, N.J. Horan, The treatment of a high strength pulp and paper mill effluent for wastewater re-use, Environ. Technol. 19 (1998) 173–182.]badawy
- [113] Diamadopouls,E.,1994 Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate.Water Res28,2439-2445.
- [114] Amokrane,A.,Comel.C.,Veron,J.,1997.landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation.Water Res .31,2775-2782.
- [115] Tatsi,A.A.,Zouboulis, A.I. ,Matis,K.A.,Samara,P.,2003.Coagulation-flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachates. Chemosphere 53,737-744.
- [116] S. Achour, N. Guesbaya. Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phenoliques et de substances humiques. Larhyss Journal,ISSN 1112.3680 n°04 juin 2005 pp.153-168.
- [117] J.A.perdigon-Melon,J.B.Carbajo,R.Rosal,E.Gatcia-Calvo coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater.journal of Hazardous Materials 181,2010,pp.127-132
- [118] J.P. Scott, D.F. Ollis, Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations, Environ. Prog. **14**, 1995, pp. 88-103.
- [119] S.H.Lin,C.D.Kiang,Combined physical,chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant,J.Hazard.Mater.**B97**,2003, pp. 159-171.
- [120] K. Swaminathan, S. Sandhya, A. Carmalin sophia,K. Pachhade and Y.V.Subrahmanyam, Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. Chemosphere, **50**, 2003, pp. 619-625.
- [121] M.Rodriguez, " Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement", Thèse de doctorat, université de Barcelona, 2003.
- [122] V.Flotron, " La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduairees.", thèse de doctorat, l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, 2004.

Références bibliographiques

[123] M.C.Edelahi," Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer.Application aux herbicides phénylurées. " Thèse de doctorat,université de Marne-La-Vallée,2004.

[124] H.Zhang,H.J.Choi,C.-P.Huang,Treatment of landfill leachate by Fenron's reagent in a continuous stirred tank reactor Journal of Hazardous Materials xxx ,2006, xxx–xxx.

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

[126] S.M. Kim, S.U. Geissen, A. Vogelpohl, Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction, Water Sci. Technol. 35, 1997, pp. 239–248.