



HAL
open science

Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir"

Souhaila Trabelsi

► **To cite this version:**

Souhaila Trabelsi. Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir". Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2011. Français. NNT : 2011PEST1122 . tel-00674731

HAL Id: tel-00674731

<https://theses.hal.science/tel-00674731>

Submitted on 28 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de Carthage
Institut National des Sciences Appliquées
et de Technologie



Institut Francilien des Sciences Appliquées
Ecole Doctorale ICMS

THÈSE

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Institut National des Sciences
Appliquées et de Technologie

Spécialité : Sciences et Technologies de l'Environnement

SOUHAILA TRABELSI

Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir"

Studies of landfill leachate treatment by photochemical and
electrochemical Advanced Oxidation Process. Application to the
depollution of Tunisian landfill leachate of "Jebel Chakir"

Directeurs de thèse (co-tutelle) : Pr. MEHMET A. OTURAN (Univ. Paris-Est)
Pr. NIZAR BELLAKHAL (INSAT)

Rapporteur	ADEL MNIF	Pôle Technologique de Borj Cedria
Rapporteur	PATRICK MAZELLIER	Université de Bordeaux 1
Examineur	NIHAL OTURAN	Université Paris-Est
Examineur	FATMA MATOUSSI	Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie



DÉDICACES

A ma mère

*Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré
d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi.*

*Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes
études, tu as toujours été présente à mes cotés pour me consoler quand il fallait.
En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma
vive reconnaissance et ma profonde estime.*

A mon père

*Tu as su te montrer patient, compréhensif et encourageant.
Ta chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.*

A mon mari Anis

*Tes prières m'ont toujours accompagné, je t'offre en guise de
reconnaissance, ce travail qui, sans ton aide, ta générosité infinie, tes
encouragements n'aurait vu le jour.
Nulle dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon profond
attachement.*

A mon fils Mohamed.

A ma sœur Nadia et mon frère Amine.

A ma belle famille.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

Vous qui lisez ce mémoire ; grâce à vous je continuerais...

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire de Chimie Analytique et Électrochimie de la Faculté des Sciences de Tunis à l'Université de Tunis El Manar, sous la direction du Professeur Nizar Bellakhal et au Laboratoire de Géomatériaux et Environnement (CNRS FRE 2455) de l'Université Paris - Est, sous la direction du Professeur Mehmet Ali Oturan.

C'est avec un grand plaisir que je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Mohamed DACHRAOUI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, de m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire.

Je ne saurais assez remercier mon co-directeur de thèse Monsieur **Mehmet Ali OTURAN**, Professeur à l'Université Paris Est. Sa vision scientifique et ses précieux conseils m'ont guidé tout au long de ces années de thèse. Il a toujours été très disponible et curieux pour discuter de mes travaux. Je tiens à lui exprimer tout mon respect et ma plus grande reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à l'égard de Madame **Nihal OTURAN**, Docteur ingénieur au laboratoire de Géomatériaux et Environnement de l'Université Paris-Est. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son aide scientifique qui m'a permis de mener à bien ce travail, ainsi pour la bienveillance et la confiance qu'elle a toujours bien voulu me témoigner.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse Monsieur **Nizar BELLAKHAL**, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie pour son encadrement toutes ces années. Il a su me conseiller et m'orienter pour que je mène à bien mes recherches en me laissant une grande part de liberté et de responsabilité. J'ai ainsi pu apprécier grandement la qualité de nos relations.

Je voudrais remercier mes deux directeurs de thèse d'avoir fait preuve d'une complémentarité exemplaire et d'avoir toujours été très efficaces et présents dans les moments les plus critiques.

Je tiens à remercier Madame **Fatma MATOUSSI**, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, d'avoir fait l'immense honneur de présider le jury de ma thèse.

Mes vifs remerciements vont aussi à Messieurs les professeurs **Adel MNIF**, du Pôle Technologique de Borj Cedria, et à Monsieur **Patrick MAZELLIER**, de l'Université de Bordeaux I, qui ont cordialement accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je les remercie pour leur lecture attentive de mon manuscrit et leurs remarques constructives.

Je remercie aussi le personnel de la société PACKTEC et plus particulièrement Monsieur Jalel Horriche et Mademoiselle Nedja Bannouri pour leur accueil et leur aide.

Je témoigne mon amitié à tous mes collègues du laboratoire de Géomatériaux et Environnement (Ahmed, Sylvia, Tibiriça, Keren, Minir et Pablo) et du laboratoire de chimie analytique et d'électrochimie (Bayrem, Amira, Dorsaf, Aida, Samiha...) qui m'ont accompagné dans cette aventure.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- LIXIVIATS DES CENTRES D'ENFUISSEMENT DES DÉCHETS URBAINS.....	6
I-1- GÉNÉRALITÉS	6
I-2- FONCTIONNEMENT D'UNE DÉCHARGE.....	6
I-3- LES PHASES D'ÉVOLUTION DES LIXIVIATS	7
I-3-1- Introduction.....	7
I-3-2- Évolution des déchets	7
I-4- TYPES DE LIXIVIATS.....	10
I-4-1- Les lixiviats jeunes (< 5 ans)	10
I-4-2- Les lixiviats intermédiaires	11
I-4-3- Les lixiviats stabilisés (> 10 ans).....	11
I-5- MÉCANISMES DE FORMATION DES LIXIVIATS	12
I-6- QUANTIFICATION DES LIXIVIATS.....	12
I-7- COMPOSITION DES LIXIVIATS	13
I-7-1- Types de polluants présents dans les lixiviats.....	14
I-8- IMPACT DES LIXIVIATS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE HUMAINE	17
II- LES LIXIVIATS DE LA DÉCHARGE DE JEBEL CHAKIR	19
II-1- INTRODUCTION	19
II-2- LOCALISATION GÉOGRAPHIQUE DE LA DÉCHARGE	19
II-3- CADRE GÉOLOGIQUE	20
II-4- DONNEES CLIMATIQUES	20
II-4-1- Pluviométrie.....	20
II-4-2- Température	21
II-5- RESEAU DE COLLECTE DES LIXIVIATS DE JEBEL CHAKIR.....	21
II-6- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES LIXIVIATS DE JEBEL CHAKIR....	22
III- PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES LIXIVIATS.....	23
III-1- LES MÉTHODES BIOLOGIQUES	23
III-1-1- Traitement aérobie.....	23
III-1-2- Traitement anaérobies	24
III-2- LES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES.....	24
III-2-1- Flottation	24

III-2-2- Coagulation-Floculation.....	24
III-2-3- Précipitation chimique.....	25
III-2-4- L'adsorption	25
III-3- MÉTHODES MEMBRANAIRES	25
III-3-1- La nanofiltration	25
III-3-2- L'osmose inverse.....	26
III-4- COMPARAISON DES PROCÉDÉS CLASSIQUES DE TRAITEMENT	26
III-5- CONCLUSION	28
IV- LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE.....	28
IV-1- INTRODUCTION.....	28
IV-2- LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA)	28

PARTIE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

I- PRODUITS CHIMIQUES.....	56
II- LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	56
II-1 REACTEUR ÉLECTROCHIMIQUE.....	56
II-2 RÉACTEUR PHOTOCHEMIQUE	57
II-3- DISPOSITIF D'UNE DÉCHARGE GLISSANTE (Glidarc).....	58
III- LES TECHNIQUES ANALYTIQUES	60
III-1 CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE (CLHP)	60
III-1-1 Analyses des polluants.....	61
III-1-2 Analyse des intermédiaires aromatiques	62
III-1-3 Analyse des acides carboxyliques	62
III-2 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE (CI)	63
III-3 DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE (DCO).....	64
III-4 ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT).....	64
III-5 MESURE DE LA TOXICITÉ	65

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE I : IDENTIFICATION DES PRODUITS PRESENTS DANS LES LIXIVIATS DE JEBEL CHAKIR

I- CARACTÉRISATION DU LIXIVIAT DE LA DÉCHARGE CONTROLÉE DE JEBEL CHAKIR.....	68
I-1- CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DU LIXIVIAT DE LA DÉCHARGE DE JEBEL CHAKIR.....	68
I-2- IDENTIFICATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PRÉSENTE DANS LE LIXIVIAT DE JEBEL CHAKIR	69
I-2-1- Conditions chromatographiques d'analyse	69

CHAPITRE II : TRAITEMENT DES PHTHALATES PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

II-1- INTRODUCTION	75
II-2 TRAITEMENT DE L' ANHYDRIDE PHTALIQUE PAR PLASMA D' AIR HUMIDE	76
II-2-1 INTRODUCTION	76
II-2-2- MISE EN ÉVIDENCE DES PROPRIÉTÉS DU PLASMA	76
II-3- ÉTUDE DE LA DÉGRADATION DE L' ANHYDRIDE PHTALIQUE	78
II-3-1- Étude de la dégradation de l' anhydride phtalique par Glidarc/Procédé Fenton ...	79
II-3-2- Étude de la disparition de l' anhydride phtalique par Glidarc/photocatalyse hétérogène	82
II-3-3- Comparaison des catalyseurs	84
II-4- CONCLUSION	86
III- ÉLIMINATION DE L' ANHYDRIDE PHTALIQUE PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON	87
III-1- INTRODUCTION	87
III-2- ÉTUDE DES PARAMÈTRES EXPERIMENTAUX	87
III-2-1- Étude de la nature et la concentration du catalyseur	88
III-2-2- Étude de l' effet de la densité du courant	90
III-2-3- Étude de l' oxydation de l' anhydride phtalique	92
III-3- DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE APPARENTE ET ABSOLUE	94
III-4- IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES AROMATIQUES	96
III-5- ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION.....	98
III-5-1- Cinétique de minéralisation de l' anhydride phtalique sur une électrode de BDD	99
III-5-2- Identification et suivi des acides carboxyliques	101
III-5-3- Mécanisme de Minéralisation de l' anhydride phtalique	103
III-6- CONCLUSION	105
IV- ÉLIMINATION DE L' ANHYDRIDE PHTALIQUE PAR LE PROCÉDÉ PHOTO- FENTON	106
IV-1- INTRODUCTION	106
IV-2- INFLUENCE DU RAPPORT $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$	108
IV-3- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DE Fe^{3+}	109
IV-4- EFFET DE L' IRRADIATION UV	110
IV-5- MINÉRALISATION DE L' ANHYDRIDE PHTALIQUE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES	111
IV-6- CONCLUSION	112
V- ÉTUDE COMPARATIVE DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE.....	112
VI- CONCLUSION	113

CHAPITRE III : TRAITEMENT DES QUINOLÉINES PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

I- INTRODUCTION	116
II- ÉTUDE DE LA DÉGRADATION DU 8-HYDROXYQUINOLEINE SULFATE PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE	116
II-1- DÉGRADATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON	117
II-1-1- Étude des paramètres expérimentaux	117
II-1-2- Étude de la cinétique de disparition du 8-HQS sur une électrode de Pt.....	121
II-1-2- Étude de la cinétique de disparition du 8-HQS sur une électrode de BDD.....	123
II-2- ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE PAR OXYDATION ANODIQUE.....	124
II-2-1- Principe de l'oxydation anodique	124
II-2-2- Dégradation du 8-hydroxyquinoléine sulfate par oxydation anodique	125
II-3- COMPARAISON DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE LORS DE LA DÉGRADATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE.....	126
III- ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE	128
III-1- INTRODUCTION	128
III-2- ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON.....	128
III-2-1- Optimisation de la minéralisation	128
III-2-2- Identification et suivi des acides carboxyliques.....	132
III-2-3- Étude de la toxicité d'une solution de 8-HQS lors de traitement.....	134
III-2-4- Étude de la minéralisation du 8-hydroxyquinoléine sulfate sur une électrode de BDD	135
III-3- ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON	136
III-3-1- Introduction	136
III-3-2- Influence de la concentration du fer	137
III-3-3- Effet de la concentration de H ₂ O ₂	138
III-3-4- Évolution des ions inorganiques	139
III-4- COMPARAISON DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE LORS DE L'ÉLIMINATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE.....	140
IV- CONCLUSION	141

CHAPITRE IV : TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE JEBEL CHAKIR PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

I- INTRODUCTION	143
------------------------------	------------

II- TRAITEMENT DU LIXIVIAT PAR PLASMA D’AIR HUMIDE	144
III- TRAITEMENT DU LIXIVIAT PAR LES PROCÉDÉS D’OXYDATION AVANCÉE ASSISTÉS PAR ÉLECTROCHMIE.....	145
III-1- TRAITEMENT DES LIXIVIATS PAR OXYDATION ANODIQUE	145
III-2- TRAITEMENT DES LIXIVIATS PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON AVEC UNE ANODE DE PT ET BDD	146
IV- TRAITEMENT DES LIXIVIATS PAR LE PROCÉDÉ PHOTO-FENTON.....	147
V- COMPARAISON DES PROCÉDÉS D’OXYDATION AVANCÉE AU TRAITEMENT DU LIXIVIAT DE JEBEL CHAKIR	148
VI- CALCUL DES COÛTS DE FONCTIONNEMENT DES PROCÉDÉS D’OXYDATION AVANCÉE UTILISÉS.....	149
VII- CONCLUSION	152
CONCLUSION GÉNÉRALE	154
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	159
ANNEXES.....	190

LISTE DES FIGURES

PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1 : Évolution de la composition du lixiviat et du biogaz au cours de la dégradation des déchets [10,11].	9
Figure I-2: Processus de méthanisation.	10
Figure I-3 : Structure chimique générale des phtalates	15
Figure II-1 : Vue satellitaire de la localisation de la décharge de Jebel Chakir par Google Earth.	20
Figure II-2 : Variation de la pluviométrie moyenne annuelle à Tunis durant la période 1995-2008.	21
Figure II-3 : Variation de la température moyenne à la région de Manouba durant l'année 2008.	21
Figure IV-1: Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989	29
Figure IV-2 : Spéciation des espèces de Fe ³⁺ en fonction du pH à T = 25 °C, [Fe ³⁺] = 1 mM	39
Figure IV-3 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur	44
Figure IV-4 : Formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyle	45
Figure IV-5 : Évolution de la vitesse de dégradation du malachite green pour un traitement Electro-Fenton utilisant Fe ³⁺ , Cu ²⁺ et Ag ⁺ comme catalyseur	49
Figure IV-6 : Schéma du dispositif expérimental d'un Glidarc	52
Figure IV-7: Principales espèces moléculaires présentes dans un plasma d'air humide	54

PARTIE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Figure II-1 : Réacteur électrochimique	57
Figure II-2: Réacteur photochimique	58
Figure II-3 : Dispositif expérimental du Glidarc.	59
Figure II-4 : Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante.	60

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE I : IDENTIFICATION DES PRODUITS PRESENTS DANS LES LIXIVIATS DE JEBEL CHAKIR

Figure I-1 : Chromatogramme par GC/MS de l'extrait par le dichlorométhane du lixiviat brut	70
--	----

CHAPITRE II : TRAITEMENT DES PHTHALATES PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Figure II-1: Évolution du pH d'une solution de soude 10-2 M au cours du traitement par plasma d'air humide : V = 0,2 L ; Q = 650 L h ⁻¹ ; d = 2,5 cm.	76
Figure II-2 : Évolution de la concentration des ions NO ₃ ⁻ et NO ₂ ⁻ formés lors du traitement de l'eau distillée par plasma d'air humide en fonction du temps de traitement.	78
Figure II-3 : Influence de la concentration des ions Fe ²⁺ sur la dégradation d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par plasma d'air humide	80

Figure II-4 : Influence de la concentration des ions Fe^{3+} sur la dégradation d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par plasma d'air humide	81
Figure II-5 : Influence de la nature du catalyseur sur la dégradation d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par plasma d'air humide	82
Figure II-6 : Influence de la quantité ajoutée de TiO_2 sur la décoloration d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par plasma d'air humide	83
Figure II-7 : Étude de l'effet de la nature du catalyseur sur la dégradation de l'anhydride phtalique par plasma d'air humide	85
Figure II-8 : Évolution de la concentration d'anhydride phtalique au cours du traitement par plasma d'air humide combiné avec le procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène.....	86
Figure III-1 : Évolution de la concentration de l'anhydride phtalique en fonction du temps d'électrolyse et de la nature du catalyseur.....	88
Figure III-2 : Effet de la concentration du catalyseur (Fe^{3+}) sur la cinétique de dégradation de l'anhydride phtalique en fonction du temps d'électrolyse	90
Figure III-3 : Effet de la densité de courant sur l'évolution de la concentration de l'anhydride phtalique en fonction du temps d'électrolyse.....	91
Figure III-4 : Analyse cinétique de la réaction de dégradation de l'anhydride phtalique par les radicaux hydroxyles pour les densités de courant.....	91
Figure III-5 : Chromatogrammes représentant l'évolution de l'aire du pic correspondant à l'anhydride phtalique dans la solution au cours de l'électrolyse	93
Figure III-6 : Évolution de la concentration de l'anhydride phtalique au cours de l'électrolyse par procédé électro-Fenton, dans les conditions optimales.....	93
Figure III-7 : Détermination de la constante absolue de l'oxydation de l'anhydride phtalique par les $\bullet OH$	95
Figure III-8 : Évolution de la concentration des intermédiaires aromatiques d'anhydride phtalique lors de l'oxydation par procédé électro-Fenton.....	97
Figure III-9 : Évolution du COT lors du traitement d'une solution aqueuse de l'anhydride phtalique ($C_0 = 0,2mM$) par le procédé électro-Fenton.....	99
Figure III-10 : Évolution du COT lors du traitement de l'anhydride phtalique par le procédé électro-Fenton en utilisant des anodes de Pt et de BDD	100
Figure III-11 : Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par procédé électro-Fenton.....	102
Figure III-12 : Proposition d'une voie de minéralisation plausible de l'anhydride phtalique par les radicaux hydroxyles générés par procédé électro-Fenton.....	105
Figure IV-1 : Évolution du COT au cours de la minéralisation d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique ($C_0 = 0,2 mM$) en fonction du temps d'irradiation.....	108
Figure IV-2 : Évolution de la constante de vitesse apparente (k_{app}) en fonction de R lors de l'oxydation de l'anhydride phtalique par procédé photo-Fenton	109
Figure IV-3 : Effet de la concentration initiale du catalyseur sur l'oxydation de l'anhydride phtalique en fonction du temps durant le traitement photo-Fenton	110
Figure IV-4 : Évolution de la concentration de l'acide oxalique en fonction du temps lors de l'oxydation de l'anhydride phtalique en absence d'irradiation.....	111
Figure IV-5 : Évolution du COT en fonction du temps lors du traitement d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique sous les conditions optimales	112
Figure V-1 : Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique de 0,2 mM par les procédés d'oxydation avancée	113

CHAPITRE III : TRAITEMENT DES QUINOLÉINES PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Figure II-1 : Effet de la concentration du catalyseur, $[Fe^{3+}]_0$, sur la cinétique de dégradation du 8-HQS en fonction du temps d'électrolyse	117
Figure II-2 : Analyse graphique de l'effet de : temps d'électrolyse, intensité du courant et concentration du substrat.....	120
Figure II-3 : Analyse graphique de Pareto	121
Figure II-5 : Évolution de la concentration du 8-HQS en fonction du temps d'électrolyse lors d'un traitement par procédé électro-Fenton en utilisant une anode de Pt	122
Figure II-5 : Détermination de la valeur de la constante cinétique absolue de la réaction entre 8-HQS et les radicaux hydroxyyles par la cinétique de compétition	123
Figure II-6 : Évolution de la concentration du 8-HQS en fonction du temps d'électrolyse lors d'un traitement par procédé électro-Fenton en utilisant une électrode de Pt et de BDD comme anode	124
Figure II-7 : Évolution de la concentration du 8-HQS au cours de l'électrolyse par oxydation anodique avec et sans barbotage	126
Figure II-8 : Évolution de la concentration du 8-HQS en fonction du temps lors du traitement par les différents procédés d'oxydation avancée.....	127
Figure II-9 : Évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'électrolyse pour les différents procédés d'oxydation avancée	127
Figure III-1 : (a) Courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan ($[Fe^{3+}]$, t). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration de Fe^{3+} et du temps d'électrolyse	131
Figure III-2 : (a) Courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan ($[Fe^{3+}]$, I). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration du Fe^{3+} et de l'intensité du courant.....	131
Figure III-3 : (a) Courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan (t, I). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction du temps d'électrolyse et de l'intensité du courant.....	132
Figure III-4 : Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse d'une solution du 8-HQS à 0,2 mM par procédé électro-Fenton	133
Figure III-5 : Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries <i>V. fischeri</i> lors de la minéralisation d'une solution du 8-HQS.....	135
Figure III-6 : Abattement du COT en fonction du temps de traitement lors du traitement par le procédé électro-Fenton d'une solution de 8-HQS avec une anode de Pt et de BDD.....	136
Figure III-7 : Évolution du COT en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs du rapport R lors du traitement du 8-HQS par procédé photo-Fenton.....	137
Figure III-8 : Évolution du COT en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs du rapport R lors du traitement du 8-HQS par procédé photo-Fenton.....	138
Figure III-9 : Évolution de la concentration des ions inorganiques lors du traitement d'une solution de 8-HQS par procédé photo-Fenton.....	139
Figure III-10 : Abattement du COT en fonction du temps lors du traitement d'une solution de 8-HQS par les procédés d'oxydation avancée suivants	140

CHAPITRE IV : TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE JEBEL CHAKIR PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Figure II-1 : Évolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la quantité de photocatalyseur ajoutée lors du traitement de lixiviat de jebel Chakir	144
---	-----

Figure III-1 : Évolution du COT en fonction du temps lors du traitement du lixiviat de Jebel Chakir par oxydation anodique avec une anode de BDD	145
Figure III-2: Évolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de l'électrolyse du lixiviat de Jebel Chakir par procédé électro-Fenton avec une anode de Pt et de BDD.....	147
Figure IV-1: Évolution du COT en fonction du temps lors du traitement du lixiviat de Jebel Chakir par procédé photo-Fenton.....	148
Figure V-1 : Evolution du COT en fonction du temps au cours du traitement du lixiviat de Jebel Chakir par les procédés d'oxydation avancée	149

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1: Caractéristiques principales des différents types de lixiviats	11
Tableau II-1 : Les caractéristiques physico-chimiques des lixiviats de la décharge de Jebel Chakir	22
Tableau III-4: Comparaison des procédés classiques de traitement des eaux.....	27
Tableau IV-1 : Potentiels standard de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques.....	31
Tableau IV-2 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux	32
Tableau IV-3 : Constantes de vitesse de réaction entre les	33
Tableau IV-4 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur aromatique	34
Tableau IV-5 : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux •OH par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	34
Tableau IV-6 : Liste des réactions pouvant intervenir dans le système du procédé Fenton et Les constantes chimiques correspondantes	37
Tableau IV-7 : Potentiels standard de quelques couples redox présents dans le plasma d'air humide.....	54

PARTIE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

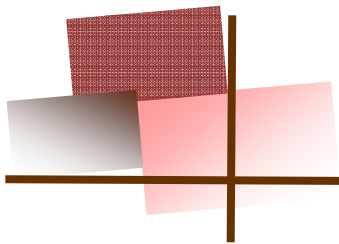
Tableau I-1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	56
Tableau III-1 : Paramètres d'analyse chromatographique	61
Tableau III-2 : Paramètres d'analyse chromatographique des acides carboxyliques provenant de l'électrolyse de l'anhydride phtalique et du 8-hydroxyquinoline sulfate	62

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau I-1 : Les principales caractéristiques physico-chimiques des lixiviats de Jebel Chakir	68
Tableau I-2 : Conditions chromatographiques utilisées en GC/MS.....	69
Tableau I-3 : Liste des produits présents dans les lixiviats de Jebel Chakir	71
Tableau I-4 : Propriétés physico-chimiques des deux polluants étudiés.....	73
Tableau III-1 : Structures moléculaires des produits aromatiques générés lors de l'électrolyse de l'anhydride phtalique par procédé électro-Fenton	97
Tableau III-2 : Acides acétiques détectés lors de la minéralisation de l'anhydride phtalique	101
Tableau III-3 : Les acides formés en deuxième phase de minéralisation à partir de précurseurs d'acides.....	104
Tableau II-1 : Domaine expérimental pour l'étude de la disparition du 8-HQS.....	119
Tableau II-2 : Plan d'expérience	119
Tableau II-4 : Surtension de dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode à 1 A m ⁻² en milieu acide	125
Tableau III-1 : Domaine expérimental de minéralisation du 8-HQS	129
Tableau III-2 : Plan d'expérience et réponse expérimentales	130
Tableau VI-1: Estimation du coût des réactifs utilisés dans chaque procédé	151
Tableau VI-2 : Quantité d'énergie consommée, estimation du coût énergétique et du coût total de chaque procédé	151

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AGV	Acides Gras Volatils
AHB	Acide 4-hydroxybenzoïque
BBP	Butylbenzylphtalate
BDD	Boron Doped Diamond
CAH	Composés Azotés Hétérocycliques
CI	Chromatographie Ionique
CLHP	Chromatographie Liquide A Haute Performance
COT	Carbone Organique Total
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
EF-BDD	Electro-Fenton avec BDD
EF-Pt	Electro-Fenton avec Pt
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
k_{abs}	Constante de vitesse absolue
k_{app}	Constante de vitesse apparente
d	Distance séparant l'électrode de la surface de la solution
j	Densité du courant
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DBO₅	Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours
DBP	Débutylphtalate
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DEHP	Di-(2-éthylhexyle) phtalate
DINP	Di-isononyle-phtalate
8-HQS	8-hydroxyquinoléine sulfate
IEE	Indice économique-environnemental
GC/MS	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
NT	Normes Tunisiennes
OA	Oxydation Anodique
ONAS	Office National de l'Assainissement
PDO	Potentiel de Dégagement D'oxygène
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
POPs	Polluants Organiques Persistants
PVC	Polyvinyl Chloride



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis toujours l'eau a été indissociable de l'activité humaine, la raréfaction des ressources en eau et la dégradation de leur qualité constituent un défi majeur. En effet, l'un des facteurs qui gouvernent le développement des sociétés humaines est la préoccupation d'obtenir et de maintenir une provision adéquate d'eau.

Etant donné que les possibilités d'augmentation de l'offre d'eau sont chaque fois plus coûteuses, sur les plans économique et environnemental, les situations de rareté se développent et renforcent la nécessité d'une gestion rationnelle des eaux.

L'utilisation des eaux engendre un nouveau produit appelé effluent ou eau usée. En effet les charges polluantes contenues dans ces eaux ont des origines diverses, leur rejet dans le milieu naturel est la principale pollution qui affecte nos cours d'eaux et plus généralement tout le milieu naturel.

L'enjeu est désormais de taille car il faudra résoudre en même temps les questions relatives à la collecte des eaux, à leur traitement et envisager leur réutilisation saine, sans risque, pour faire face à la rareté de la ressource en eau.

Les quantités et les caractéristiques des eaux usées urbaines et industrielles de plus en plus importantes sont très variées et constituent un danger croissant pour le milieu naturel. Ils provoquent des altérations du milieu environnant à cause de leurs charges en matières en suspension et en polluants organiques dissous qui sont toxiques et peuvent être persistants.

Devant la croissance démographique, l'amélioration de la qualité de vie et la grande densité des zones urbaines, de nouvelles formes de pollution des eaux sont générées. En effet, l'enfouissement et le stockage des déchets solides doit permettre non seulement une gestion efficace des déchets mais aussi le traitement après drainage et récupération des deux effluents qui sont les biogaz et les lixiviats.

En effet, dès la phase de dépôt, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes. L'eau s'y infiltre et produit des lixiviats et du biogaz chargés de substances organiques et minérales qui engendrent une pollution essentiellement de type organique et métallique, en relation avec la biodégradation naturelle des déchets confinés et avec leurs composants anthropiques qui libèrent de nombreuses substances toxiques dans le milieu naturel, notamment dans l'atmosphère, les eaux souterraines et les cours d'eau.

De par leur charge polluante souvent importante, les lixiviats doivent subir un traitement d'épuration avant d'être rejetés vers le milieu naturel. Devant des réglementations de plus en plus strictes, en termes de rejet, les filières traditionnelles, qui dérivent du traitement des eaux usées (traitement biologique, osmose inverse, nanofiltration...), ont dû évoluer avec l'introduction de nouveaux procédés. Dans ce contexte, un nombre important de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants".

Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser la quasi-totalité des composés organiques et organométalliques.

Les POA incluent des procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réactif de Fenton), $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, etc.), des procédés photochimiques (UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV , photo-Fenton, TiO_2/UV , O_3/UV , etc.), des procédés électrochimiques directs (oxydation anodique) et indirects (électro-Fenton, plasma non thermiques, etc.) des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, etc.)...

L'objectif de ce travail de thèse est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée électrochimique (oxydation anodique, procédé électro-Fenton), photochimique (procédé photo-Fenton) et plasma d'air humide sur le traitement des lixiviats tunisiens chargés en polluants organiques persistants (POPs). Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de deux molécules modèles appartenant chacune à une famille de polluants présents dans le lixiviat, à savoir, l'anhydride phtalique (appartenant à la famille des phtalates qui sont principalement utilisés comme plastifiants) et le 8-hydroxyquinoléine sulfate (utilisé généralement comme fongicide et bactéricide) en vue d'application à la dépollution d'un effluent réel, à savoir, le lixiviat de la décharge contrôlée de Jebel Chakir. Les deux polluants ont été choisis à cause de la forte présence aussi bien des plastifiants que des pesticides dans les lixiviats.

Ce travail est structuré en trois parties. La première partie de ce mémoire sera consacrée à l'étude bibliographique portant sur les lixiviats des centres d'enfouissement et de leur impact sur l'environnement ainsi que sur les différentes méthodes de traitement de cet effluent, en

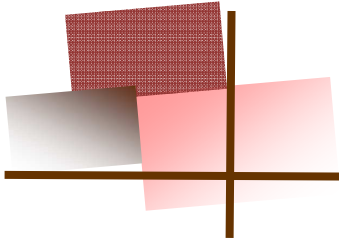
particulier, les procédés d'oxydation avancée qui sont caractérisés par la production du radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$, un oxydant non sélectif et très puissant.

Dans la deuxième partie, consacrée aux techniques expérimentales, nous décrivons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

La troisième partie sera réservée à la présentation de l'ensemble des résultats trouvés, elle est subdivisée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre portera sur la caractérisation physico-chimique du lixiviat tunisien de Jebel Chakir et l'identification de la matière organique présente dans cette matrice.
- Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de la dégradation et de la minéralisation de l'anhydride phtalique (effet des paramètres expérimentaux) par différents procédés d'oxydation avancée, en l'occurrence, le procédé « Glidarc », le procédé électro-Fenton et le procédé photo-Fenton. Une identification des intermédiaires réactionnels sera réalisée afin de proposer un mécanisme de minéralisation de l'anhydride phtalique par les radicaux hydroxyles. Ce chapitre sera clôturé par une étude comparative des différents procédés d'oxydation avancée appliqués.
- Le troisième chapitre portera sur l'étude de la dégradation et de la minéralisation du 8-hydroxyquinoléine sulfate (8-HQS) par différents procédés d'oxydation avancée, en l'occurrence, le procédé électro-Fenton en utilisant des anodes de Pt et de BDD, l'oxydation anodique et le procédé photo-Fenton. Concernant le procédé électro-Fenton, l'étude des conditions opératoires optimales de dégradation et de minéralisation du 8-HQS sera menée au moyen de la méthodologie de recherche expérimentale. Une étude comparative des procédés d'oxydation avancée sera réalisée à la fin de ce chapitre.
- Le quatrième et dernier chapitre sera consacré à l'étude de la dépollution du lixiviat tunisien de Jebel Chakir par les différents procédés d'oxydation avancée cités précédemment. Ce chapitre sera clôturé par une étude comparative des différents procédés d'oxydation avancée (oxydation anodique, électro-Fenton et photo-Fenton) en vue d'évaluer le coût de chaque procédé.

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.



PARTIE I
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- LIXIVIATS DES CENTRES D'ENFUISSEMENT DES DÉCHETS URBAINS

I-1- GÉNÉRALITÉS

L'eau est le vecteur principal de l'évolution d'une décharge. Les entrées d'eau dans un centre de stockage sont constituées de précipitations météoriques directes auxquelles s'ajoute l'eau apportée par les déchets eux-mêmes et les eaux de ruissellement qui entrent dans les alvéoles de stockage.

Dans le cas des décharges de classe II, c'est-à-dire de déchets non dangereux, l'eau favorise la transformation bio-physico-chimique des déchets, le fonctionnement d'une décharge peut alors être assimilé à un réacteur complexe à multi-compartiments (biologique, minéral et organique) qui sont en permanence en contact les uns avec les autres et qui réagissent de façon interactive. L'ensemble de ces phénomènes conduit à la génération de métabolites gazeux, du biogaz et à l'entraînement par l'eau de molécules très diverses qui donnent lieu à des lixiviats, tous deux vecteurs essentiels de la charge polluante des centres de stockage de déchets non dangereux.

I-2- FONCTIONNEMENT D'UNE DÉCHARGE

Le fonctionnement d'une décharge peut être assimilé à un réacteur bio-physico-chimique donnant lieu à des réactions et à des évolutions complexes qui aboutissent à la transformation chimique, physique et biologique des déchets. Du fait des conditions géologiques et hydrologiques du site, de la nature des déchets stockés et du mode de gestion de l'exploitation, chaque décharge est un cas unique. Il n'est donc pas envisageable de déterminer avec précision un mode d'évolution qui serait applicable à tous les centres. Cependant, certains phénomènes sont communs à la majorité des sites et peuvent être quantifiés permettant ainsi de caractériser l'évolution d'une installation de stockage, en particulier, en ce qui concerne les aspects biologiques, physico-chimiques, hydrauliques et géotechniques.

- Les matières biodégradables mises en décharge font l'objet d'une évolution biologique sous l'action des bactéries aérobies puis des bactéries anaérobies.
- En l'absence de dispositions particulières, l'eau qui s'écoule à travers la masse des déchets produit des lixiviats en se chargeant de substances chimiques ou biologiques.
- Des réactions chimiques ou physiques conduisent à la destruction partielle de la matière et à la solubilisation de certaines espèces ou à leur transformation en gaz.

➤ Les déchets stockés, et souvent les sols qui les entourent, sont constitués de matériaux hétérogènes sur le plan de leur qualité physique. Les casiers et les alvéoles subissent donc des tassements qui modifient leurs caractéristiques mécaniques et géotechniques.

I-3- LES PHASES D'ÉVOLUTION DES LIXIVIATS

I-3-1- Introduction

La législation européenne définit le lixiviat comme étant « tout liquide filtrant par percolation des déchets mis en décharge et s'écoulant d'une décharge ou contenu dans celle ci» (Art 2,(i) Directive européenne sur les décharges, adoptée le 27 avril 1999). Plus communément, le lixiviat provient de l'eau qui percole à travers les déchets en se chargeant bactériologiquement et chimiquement en substances minérales et organiques dissoutes ou en suspension.

La compréhension de la genèse des lixiviats implique non seulement la connaissance de la nature des déchets enfouis et le mode d'exploitation du centre de stockage des déchets (hauteur des déchets, surface exploitée, compactage...) mais aussi l'étude des interactions entre l'eau et les déchets. Les mécanismes de la genèse des lixiviats sont très complexes, ils sont de natures biologique et physico-chimique [1].

Les mécanismes physico-chimiques: l'évolution du pH, du pouvoir tampon, de la salinité et du potentiel d'oxydoréduction des solutions percolant à travers les déchets. Ces solutions mettent en œuvre des mécanismes chimiques de solubilisation, de complexation, d'oxydoréduction, d'adsorption, de neutralisation et de transfert de matière.

Les processus biologiques: les processus biologiques aérobies et anaérobies jouent un rôle prépondérant dans la genèse des lixiviats. En effet, les déchets enfouis servent de substrats aux micro-organismes hétérotrophes (bactéries, levures, champignons) responsables de la dégradation de la fraction organique fermentescible. Les effets de cette activité microbiologique peuvent être multiples, directs ou indirects et déclencher des phénomènes physico-chimiques secondaires.

Il en résulte alors une modification des conditions du milieu (pH, température, potentiel d'oxydoréduction) [2].

I-3-2- Évolution des déchets

Au cours de l'exploitation d'une décharge, on distingue cinq phases de décomposition des ordures ménagère [3].

❖ Phase aérobie

Au moment de la mise en place des déchets, l'oxygène présent est consommé (décomposition aérobie). L'activité des bactéries aérobies strictes permet la dégradation de la matière organique facilement dégradable et oxydable. A partir d'une modélisation obtenue sur le site de Montech, Aguilar et al. [4] estiment qu'en moyenne 5 à 15 % de la matière organique biodégradable est consommée. De plus, cette phase est caractérisée par une élévation de la température entre 50 et 70 °C. Cette phase dure de quelques jours à quelques semaines.

❖ Phase de transition

Elle représente le passage progressif des conditions aérobies aux conditions anaérobies. Elle se caractérise par une chute du potentiel redox (le milieu devient réducteur) et une augmentation de la DCO (demande chimique en oxygène, proportionnelle à la concentration en matière organique) [5]. Elle dure de quelques jours à quelques semaines.

❖ Phase acétogénique

Cette phase peut s'étendre sur plusieurs années voire plusieurs décennies. Elle est caractérisée par la présence de bactéries dites "acétogènes" qui hydrolysent et transforment la matière organique par fermentation produisant des molécules simples et solubles (acides gras, ammoniacque) [6]. Les lixiviats produits durant cette période possèdent de fortes valeurs en DBO (demande biochimique en oxygène) et un pH acide. Ces propriétés agressives facilitent la dissolution d'autres composés tels que le fer, le manganèse, le zinc, le calcium et le magnésium [7].

❖ Phase méthanogénique

Cette étape de biodégradation de la matière organique correspond à la production de méthane (de l'ordre de 50 à 60 % en volume) et de dioxyde de carbone (teneurs comprises entre 40 et 60% en volume) à partir des produits organiques issus des étapes métaboliques précédentes, exceptée la formation de biogaz, le lixiviat présente une faible DCO représentative d'une matière organique difficilement biodégradable (Figure I-1). La méthanogenèse est assurée par les bactéries méthanogènes qui sont des bactéries anaérobies strictes très particulières du point de vue structurel et physiologique et qui font partie de la classe des *Archaeobactéries* [8]. Elles ne sont capables de consommer qu'un nombre restreint de substrats organiques nécessaires pour leur croissance et leur

développement tels que le formate, l'acétate et le méthylamine. Au cours de cette étape, la concentration en acide acétique (substrat principal de la méthanogénèse) diminue rapidement conduisant à une augmentation des valeurs de pH [9] (Figure I-1).

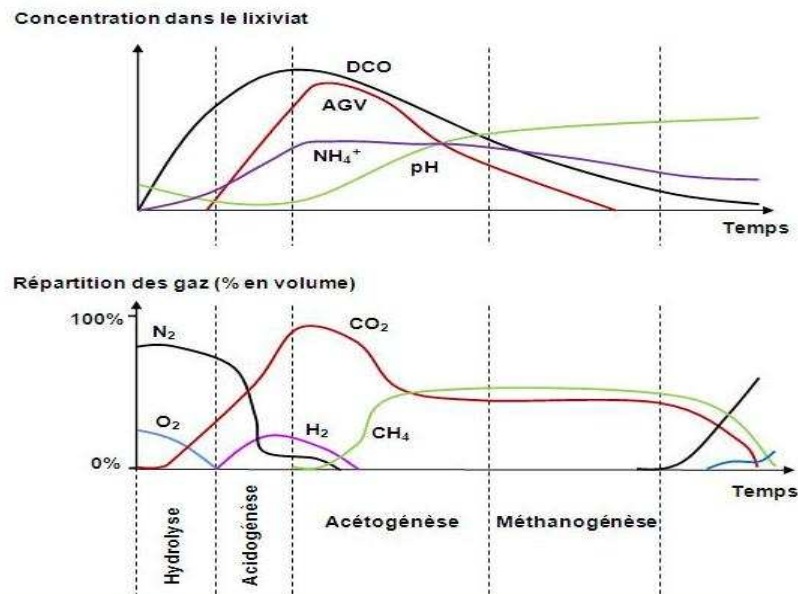
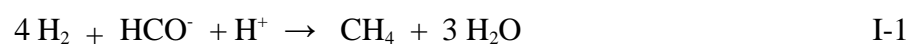


Figure I-1 : Évolution de la composition du lixiviat et du biogaz au cours de la dégradation des déchets [10,11].

Il existe deux voies métaboliques de production du méthane [12] :

- La réduction du dioxyde de carbone, des bicarbonates ou carbonates (respiration anaérobie) en méthane (en présence de dihydrogène) par les bactéries méthanogènes selon la réaction suivante (Figure I-2) :



- La production de méthane à partir de l'acétate (acétoclastie) (Figure I-2) :



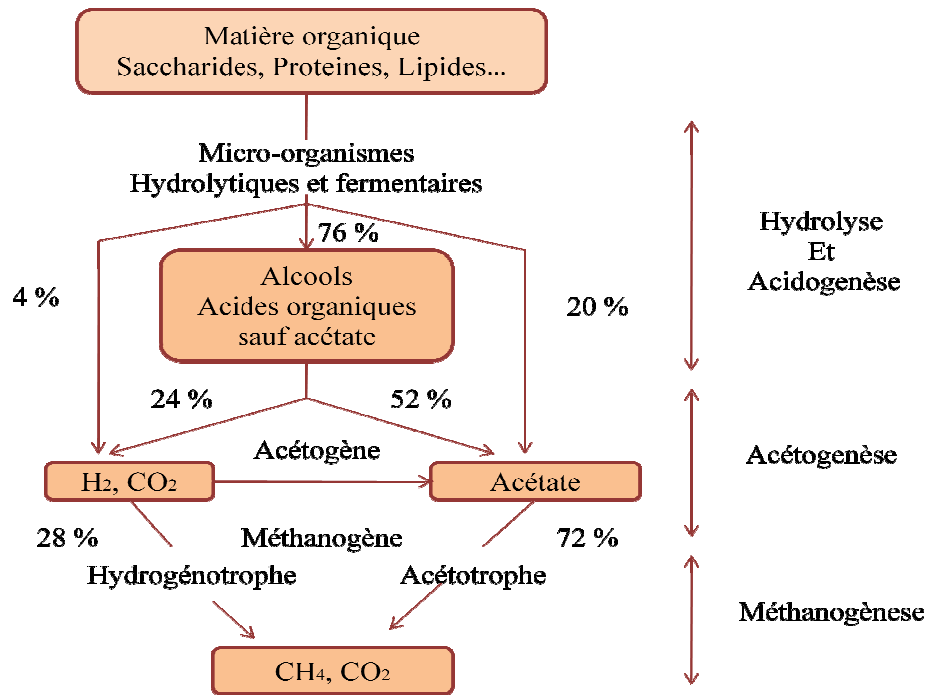


Figure I-2: Processus de méthanisation [13].

❖ Phase de maturation

C'est la phase finale de maturation et de stabilisation de la matière organique, elle s'accompagne d'une chute de la production gazeuse. Cette phase est aussi marquée par une entrée progressive d'air au sein du milieu. La matière organique relarguée est en grande partie représentée par de la DCO dure. L'oxydation par l'air au sein du massif peut entraîner le relargage des métaux lourds fortement retenus aux composés organiques ou à des espèces réduites (sulfures).

I-4- TYPES DE LIXIVIATS

Suivant le stade d'évolution biologique des déchets, trois types de lixiviats ont été distingués.

I-4-1- Les lixiviats jeunes (< 5 ans)

Ces lixiviats se caractérisent par une charge organique élevée [1] relativement biodégradable (seuil de biodégradabilité $DBO_5/DCO > 0,3$) constituée principalement d'acides gras volatils. Ces lixiviats peuvent être chargés en métaux (jusqu'à 2 g L^{-1}) du fait de leur pH relativement bas (< 6,5). Ils correspondent aux premières phases non méthanogènes de l'évolution d'une décharge [14].

I-4-2- Les lixiviats intermédiaires

Au fur et à mesure que la décharge vieillit et que les déchets se stabilisent, la charge organique diminue et les acides gras volatils se raréfient (20 à 30% de la charge du lixiviat) au profit de composés de hauts poids moléculaires. L'émergence de ces composés tend à diminuer la biodégradabilité du lixiviat. De ce fait, le pH est voisin de la neutralité et la charge en métaux devient négligeable. Ces lixiviats correspondent globalement à la phase méthanogène stable.

I-4-3- Les lixiviats stabilisés (> 10 ans)

Ils sont caractérisés par une faible charge organique, composée essentiellement de substances humiques (acides fulviques et humiques) de hauts poids moléculaire (la DCO dépasse 3000 mg L^{-1}) [1,15] qui sont réfractaires à la biodégradation ($\text{DBO}_5/\text{DCO} < 0,1$). Ces lixiviats stabilisés correspondent à la phase de maturation de la décharge.

Le tableau I-1 présente les principales caractéristiques des différents types de Lixiviats.

Tableau I-1: Caractéristiques principales des différents types de lixiviats [14]:

	Lixiviats jeunes	Lixiviats intermédiaires	Lixiviats stabilisés
Age de la décharge	< 5 ans	5 à 10 ans	> 10 ans
pH	< 6,5	6,5 à 7,5	> 7,5
DCO (g L^{-1})	10 à 20	5 à 10	< 5
DBO_5/DCO (biodégradabilité)	> 0,5 bonne	0,1 à 0,5 Assez faible	< 0,1 Très faible
AGV* (% du COT)	> 70	5 à 30	< 5

AGV* : acides gras volatils.

En résumé, les lixiviats d'une vieille décharge sont donc globalement moins chargés que ceux d'une jeune décharge mais plus difficiles à traiter. Hormis l'évolution dans le temps, la composition des lixiviats dépend évidemment de la nature des déchets enfouis, de la présence ou l'absence de la matière organique fermentescible et des conditions climatiques conjuguées au mode d'exploitation du site.

I-5- MÉCANISMES DE FORMATION DES LIXIVIATS

Les lixiviats sont produits lorsque la teneur en humidité dépasse la valeur maximale de rétention qui est définie comme la valeur maximale de liquide que peut retenir un milieu poreux sans produire de percola [16]. Ce processus dépend de plusieurs facteurs :

- Facteurs climatiques et hydrogéologiques : les pluies, la neige, l'intrusion des eaux souterraines ;
- Qualité des déchets : l'âge, la perméabilité, la teneur initiale en humidité, la taille des particules... ;
- L'exploitation et la gestion du site : compactage, végétation, couverture, recirculation, irrigation... ;
- Mécanismes internes : décomposition des composés organiques, formation de biogaz et de la chaleur.

Après la première dégradation aérobie au début de l'enfouissement, la première phase de décomposition anaérobie est une fermentation acide ; les percolas « jeunes » sont riches en acides gras volatils (AGV) qui peuvent représenter jusqu'à 95% du carbone organique total, ce caractère acide du lixiviat permet de solubiliser les métaux présents dans les déchets. Au cours du temps, l'évolution biologique complémentaire consiste en une digestion anaérobie pendant laquelle les AGV sont métabolisés. Les produits résultants de cette métabolisation sont des gaz (CO_2 et CH_4 essentiellement) et des molécules stabilisées (acides fulviques et humiques). Dès lors, au fur et à mesure de son vieillissement, une décharge produira un lixiviat de plus en plus pauvre en AGV ou en petites molécules biodégradables. Parallèlement, le lixiviat verra sa charge en molécules de hauts poids moléculaires augmenter, c'est le phénomène d'humification [17].

I-6- QUANTIFICATION DES LIXIVIATS

L'évaluation des volumes de lixiviats produits peut être obtenue en faisant un bilan hydrique en tenant compte des conditions naturelles et du mode d'exploitation [18] :

$$P + E_D + R_1 = I + E + E_{TR} + R_2 \quad \text{I-3}$$

Où :

- P est le volume des précipitations ;
- E_D est le volume d'eau apporté par les déchets ;
- R_1 est le volume d'eau apporté par ruissellement ;
- I est le volume de lixiviats infiltrés dans le sous-sol à travers le fond de la décharge ;

- E est le volume de lixiviats collectés ;
- E_{TR} est le volume d'eau éliminé par évapotranspiration réelle ;
- R_2 est le volume d'eau exporté de la décharge par ruissellement.

Cette approche très conceptuelle ne rend pas totalement compte de la complexité des phénomènes réels mais fournit des indications sur la sensibilité des systèmes à travers l'analyse paramétrique. Elle permet de prévoir l'évolution du système dans le temps à partir de modèles calés sur les observations de terrain.

I-7- COMPOSITION DES LIXIVIATS

Les compositions chimiques et biochimiques des lixiviats sont non seulement très diverses mais aussi variables dans le temps et dans l'espace.

Pronost et Matejka [19] relèvent classiquement quatre types de polluants :

- La matière organique dissoute ou en suspension, issue de la biomasse, exprimée généralement en DCO (les AGV, les substances humiques et fulviques...) ;
- Les micropolluants organiques (hydrocarbures, composés aromatiques...) ;
- Les composés minéraux majeurs sous forme ionique (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ...) ainsi que d'autres composés tels que les borates, les sulfites... [20];
- Les cations de métaux lourds à l'état de traces, sous forme majoritairement complexée par des ligands minéraux (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) ou organiques (macromolécules de type humique et fulvique).

D'autre part, les lixiviats peuvent aussi contenir certains micro-organismes pathogènes [21]. Plus de 200 familles de composés organiques ont pu être identifiées au cours des nombreuses études menées sur la caractérisation des lixiviats des décharges [22,23].

La composition globale des lixiviats est le plus fréquemment déterminée grâce à des analyses physico-chimiques. La qualité physico-chimique dépend de nombreux facteurs qui sont cités dans les paragraphes précédents.

Étant donnée la synergie de l'ensemble des facteurs mentionnés ci-dessus, il est difficile de prédire la composition moyenne d'un lixiviat d'un site donné.

I-7-1- Types de polluants présents dans les lixiviats

❖ Acides gras

Les acides gras sont d'importants constituants du monde animal et végétal. Ils se répartissent en grandes familles selon le nombre de double liaisons éthyléniques qu'ils possèdent : les acides gras saturés (aucune double liaison) ramifiés ou non, monoinsaturés (une seule double liaison) et polyinsaturés (au moins deux doubles liaisons).

❖ Composés ligno-cellulosiques

Les composés ligno-cellulosiques (cellulose, hémicelluloses et lignine) retrouvés en décharge sont principalement dus aux 12 % de déchets verts (bois, herbe, feuilles) et aux 25% de papiers, cartons et journaux entreposés [24]. Leur présence est un très bon indicateur du règne végétal.

❖ Composés associés aux matières plastiques

Les matières plastiques se définissent comme le mélange d'un polymère (ou résine) et de divers additifs donnant un produit fini. Les déchets ménagers se composent d'environ 11% (poids humide) de matières plastiques particulièrement réfractaires à la dégradation en décharge [24]. Cependant, l'appauvrissement en substrats et le lessivage permanent des déchets permettent tout de même la libération de certains constituants de ces matières. Les plastifiants et les stabilisants sont les principaux composés ajoutés aux résines pour leur conférer diverses propriétés chimiques, physiques et mécaniques. Néanmoins, le simple greffage de ces additifs sur la structure du polymère les rend potentiellement mobilisables et fait d'eux des polluants. Ces additifs peuvent donc être présents aussi dans les eaux naturelles. De la même manière, les lixiviats de décharges peuvent capter ces composés en lessivant les déchets.

▪ Les plastifiants

Les plastifiants sont des esters organiques ajoutés aux polymères afin d'accroître la flexibilité et la robustesse du produit final par une modification interne de la molécule du polymère. Les principaux plastifiants utilisés sont les esters d'acides dicarboxyliques de haut point d'ébullition appelés "*phtalates*".

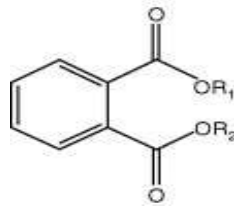


Figure I-3 : Structure chimique générale des phtalates

Les phtalates sont principalement utilisés dans la fabrication du polychlorure de vinyle souple (80%) [25], mais peuvent aussi être utilisés dans les revêtements de sol (phtalate de butylbenzyle [BBP] ; phtalate de di-isononyle [DINP] ; phtalate de di-(2-éthylhexyle) [DEHP]), les câbles (exemple : électriques), le matériel médical (DEHP est utilisé dans les poches et les tubulures) les emballages alimentaires, les garnitures de voiture, papeterie, les matériaux de construction. Ils peuvent aussi être incorporés dans les encres, les pigments, les peintures, les laques et les adhésifs.

Bien que les phtalates ne soient pas très toxiques, une exposition aigue à long terme à ces produits peut causer des dommages au niveau du foie et des testicules chez les mammifères et la mort des espèces aquatiques. Les phtalates peuvent aussi engendrer des modifications dans la mobilité et la biodiversité de certaines substances toxiques comme les biphényles polychlorés et les ions métalliques [26].

Les phtalates ont été identifiés dans de nombreux échantillons provenant de l'environnement comme le compost des déchets solides municipaux [27], les eaux usées et leurs boues [28], les rivières [26] et les lixiviats des décharges [25].

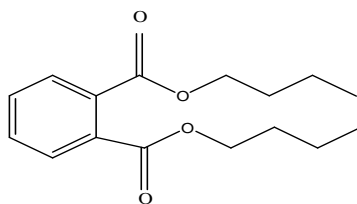
Comme les plastifiants sont des produits faiblement biodégradables, les méthodes communes de traitement des lixiviats s'avèrent peu efficaces pour dégrader ces produits. Les plastifiants peuvent donc persister dans la nature et contaminer les eaux souterraines et superficielles.

Différents types de phtalates

Parmi les phtalates qui sont largement utilisés dans les industries de plastique on cite:

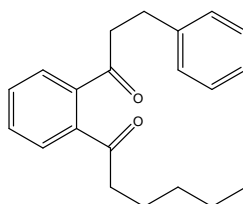
Le débutylphtalate (DBP)

Obtenu au moyen d'une réaction entre l'alcool n-butylique et l'acide phtalique, c'est un liquide incolore neutre et sans odeur, il est soluble dans tous les solvants organiques classiques [29]. Le DBP est utilisé en cosmétologie et en parfumerie (exemple : laques pour les cheveux, vernis à ongles).



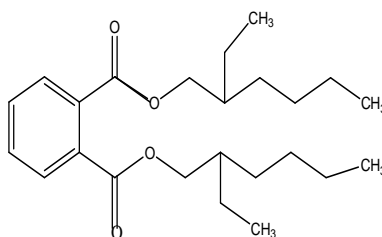
Le butylbenzylphthalate (BBP)

C'est un phtalate obtenu par réaction entre un alcool butylique et un alcool benzylique avec l'acide phtalique. Ce phtalate est utilisé principalement dans les encres pour impression sur les polyoléfines.



Le di-(2-éthylhexyle) phtalate (DEHP)

Le DEHP est un liquide huileux incolore et inodore. Il est utilisé comme additif dans beaucoup de matériaux de construction en PVC [29].



Les phtalates sont les principaux plastifiants utilisés dans la fabrication des matières plastiques, mais d'autres types de plastifiants sont aussi employés. Il s'agit essentiellement des composés synthétisés chimiquement comme les adipates (Bis(2-ethylhexyl) adipate), les glycolates, les sébacates, les sulfonamides et d'autres. Ils assurent également la protection des résines plastiques mais leur utilisation est plus spécifique à un besoin ou à une exigence.

▪ **Les stabilisants**

Les stabilisants sont des additifs introduits dans les matières plastiques, ils assurent une protection contre l'altération des matériaux provoquée par la chaleur, l'oxydation ou les rayonnements solaires. Lors de la mise en forme, de l'entreposage ou du vieillissement, la plupart des polymères subissent une certaine dégradation que les antioxydants peuvent empêcher ou retarder. Le principal stabilisant qu'on trouve dans les lixiviats est le bisphénol A [30].

❖ Les phénols

Les phénols sont principalement utilisés en tant qu'intermédiaires :

- Dans l'industrie des matières plastiques (résines phénoliques, bisphénol A...).
- Pour la fabrication de plastifiants, d'adhésifs, de durcisseurs, de dissolvants et d'isolants.

Ils sont également utilisés dans une moindre mesure en tant que composant dans les cosmétiques et les médicaments.

Les phénols ont été identifiés dans plusieurs lixiviats [23,31,32].

❖ Les pesticides

Les pesticides sont utilisés en quantité considérable depuis plus d'un demi-siècle par l'agriculture intensive. On retrouve des résidus de pesticides partout même dans les lixiviats comme le lindane, le bentazone, le 2,6- dichlorobenzamide, l'atrazine... [23].

❖ Les métaux lourds

Plusieurs métaux lourds ont été identifiés dans les lixiviats à de faibles concentrations comme le Mg, Fe, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni et le Zn. Les métaux lourds existants dans les déchets migrent pendant plusieurs années dans les décharges [33]. Cette capacité de migration peut être améliorée par la formation de complexes très stables avec la matière organique ainsi que la matière colloïdale existante dans les lixiviats [34,35].

Le tableau de l'annexe 1 établit une liste des principaux composés détectés par différents auteurs et rapporte les concentrations correspondantes. Les polluants sont classés par famille. C'est le résultat d'une compilation de données réalisée à partir de 27 publications internationales faisant état de lixiviats de décharges situées principalement en Europe et aux Etats-Unis et couvrant une période allant de 1977 à 2000 [36]. Ces décharges sont majoritairement des décharges d'ordures ménagères.

I-8- IMPACT DES LIXIVIATS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE HUMAINE

Suite au dépôt dans une décharge, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes. L'eau s'y infiltre et produit des lixiviats et du biogaz chargés en substances organiques ou minérales qui engendrent une pollution essentiellement de type organique et métallique en relation avec la biodégradation naturelle des déchets confinés et avec leurs composants anthropiques qui libèrent de nombreuses substances toxiques dans le milieu naturel.

Sur les sites de décharges on rencontre essentiellement trois types de pollution : pollution par les matières organiques et/ou minérales, pollution par les métaux lourds et pollution par les microorganismes [37].

❖ Pollution par les matières organiques et minérales

La composition des lixiviats est une photographie de l'état des déchets à un certain moment de leur dégradation, Christensen et *al.* [38], en étudiant plusieurs sites, ont défini les fourchettes de fluctuations de la composition physico-chimique des lixiviats d'ordures ménagères. La fraction minérale des lixiviats est essentiellement constituée de chlorures, sulfates, bicarbonates, potassium, sodium et ammonium. La partie organique est liée à l'âge des déchets. La matière organique peut se retrouver dans les eaux de surface et souterraines quand les conditions minimales d'enfouissement de déchets ne sont pas respectées. Cependant, même si dans certaines décharges on assiste à la mise en place des géomembranes, la durée de vie de ces matériaux est mal connue vu qu'ils sont soumis à l'agressivité chimique des lixiviats. Une éventuelle fuite dans ces membranes peut occasionner la contamination de la nappe.

❖ Pollution par les métaux lourds

La migration des métaux lourds dans les sols (à partir de décharge des déchets suite à lixiviation) et leur infiltration vers les eaux souterraines met en jeu un grand nombre de phénomènes : solubilisation à pH acide, complexation par la matière organique de type humique, précipitation à pH basique, rétention des matières en suspension sur des particules de sol, adsorption des ions ou des molécules à la surface des grains de matrice poreuse, phénomène d'échange d'ions... [39].

❖ Pollution par les microorganismes

L'effectif bactérien dans le lixiviat brut oscille entre $0,04 \times 10^6$ et $0,34 \times 10^6$ bactéries mL⁻¹ et la biomasse bactérienne varie entre 8,78 et 77,51 $\mu\text{g C L}^{-1}$,

Plusieurs maladies hydriques sont causées par la consommation des eaux contaminées par les lixiviats qui contiennent des microorganismes pathogènes. Durant la dernière décennie, les problèmes relatifs à l'eau sont devenus de plus en plus vastes, avec l'émergence de nouvelles maladies infectieuses et la réémergence d'autres qui sont déjà connues, (salmonelle, choléra, shigellose) [37].

D'après une étude toxicologique officielle conduite dans 56 décharges de déchets municipaux au Cameroun (Bamenda et Yaoundé), 133 produits chimiques toxiques (dont 32 causent le cancer, 10 causent des malformations et 21 causes des endommagements génétiques) ont été mis en évidence comparés à 72 produits dans les décharges de déchets industriels [40].

II- LES LIXIVIATS DE LA DÉCHARGE DE JEBEL CHAKIR

II-1- INTRODUCTION

Le système d'élimination des déchets ménagers du grand Tunis comprend une infrastructure constituée par un centre d'enfouissement technique de Jebel Chakir et trois grands centres de transfert installés à Raoued, Jdaïda et Ben Arous qui sont équipés de conteneurs compacteurs.

La décharge contrôlée de Jebel Chakir vient de remplacer les décharges sauvages de Henchir el Yahoudia et de Raoued. Son exploitation a commencé le 17 mai 1999, c'est la plus grande décharge et la première contrôlée en Tunisie [41].

La décharge de Jebel Chakir reçoit à elle seule 1800 à 2000 tonnes de déchets ménagers par jour [42] dont 68% sont de nature organique [43,44].

II-2- LOCALISATION GÉOGRAPHIQUE DE LA DÉCHARGE

Le site de Jebel Chakir est situé dans le gouvernorat de Tunis à 10 Km environ au Sud-Ouest de la ville de Tunis. Le site se trouve à mi-chemin des villages d'El Attar (à 1,5 Km) et de Bir El Jazzar (moins de 1 Km). Il est limité au nord par la région de Jebel Chakir et au sud par le village d'El Attar comme c'est indiqué dans la figure II-1 :



Figure II-1 : Vue satellitaire de la localisation de la décharge de Jebel Chakir par Google Earth.

II-3- CADRE GÉOLOGIQUE

L'analyse des échantillons de sol prélevés du site a montré que les terrains sont formés par des marnes et d'argile verdâtres. La couche d'argile est de 150 m de profondeur.

Ces marnes sont surmontées par les calcaires de l'Eocène Inférieur (faciès à Nummulites) et du Lutétien qui sont surmontés par le faciès du Pliocène continental formé essentiellement par des grès à Hipparion et des argiles à Hélix. En surface, le sol est argileux, siliceux, tufeux, marneux par endroits, avec un très grand pourcentage d'éléments fins. Ces argiles sont de faible à moyenne compressibilité et leurs coefficients de perméabilité varient de 8×10^{-10} à $4 \times 10^{-12} \text{ cm s}^{-1}$.

II-4- DONNÉES CLIMATIQUES

II-4-1- Pluviométrie

La pluviométrie moyenne interannuelle calculée sur des dizaines d'années est de 450 mm à Tunis-Manouba [45].

La figure II-2 présente la variation de la pluviométrie moyenne annuelle à Tunis pendant la période 1995-2008.

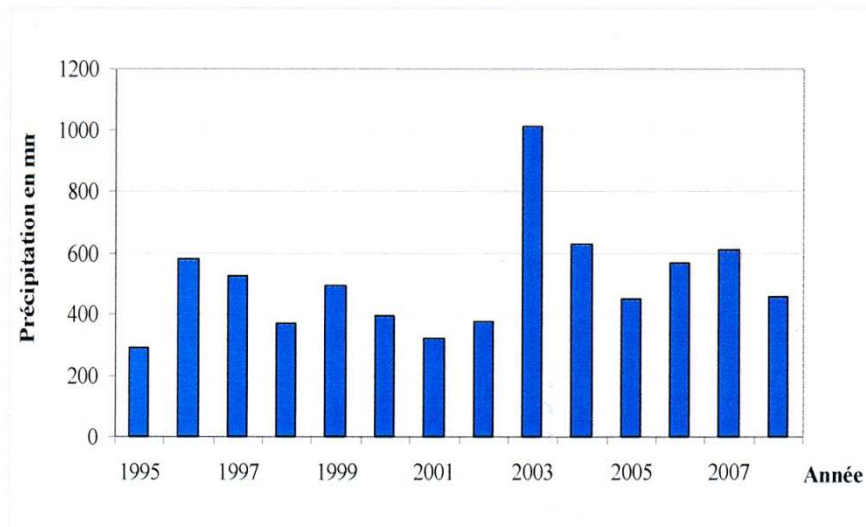


Figure II-2 : Variation de la pluviométrie moyenne annuelle à Tunis durant la période 1995-2008 [45].

II-4-2- Température

La température est liée à un régime thermique saisonnier. Pour le mois de Janvier, la température moyenne enregistrée est de 10,4 °C alors que pour le moi d’Août, elle est de 26,4°C.

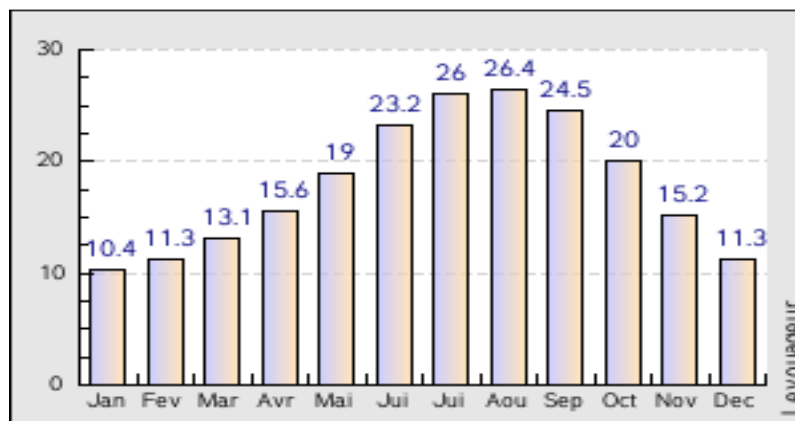


Figure II-3 : Variation de la température moyenne à la région de Manouba durant l’année 2008 [45].

II-5- RÉSEAU DE COLLECTE DES LIXIVIATS DE JEBEL CHAKIR

La gestion des lixiviats consiste à les collecter, les stocker et les traiter. Dans le cas de la décharge de Jebel Chakir, les lixiviats sont actuellement stockés dans douze bassins sans être

traités (sauf une quantité de 100 m³ est traitée par osmose inverse chaque jour et est utilisée pour l'arrosage des espaces verts dans le site).

L'évacuation des lixiviats vers les bassins de stockage peut s'effectuer de deux manières :

- Soit par gravité par le biais de collecteurs ;
- Soit par pompage par le biais de regards et pompes immergées.

Le problème le plus prononcé au niveau de la décharge réside dans la production de quantités énormes de lixiviats malgré l'implantation d'un regard pour la collecte de lixiviats et un autre pour le drainage des eaux pluviales.

La décharge de Jebel Chakir produit environ 270 m³ de lixiviats par jour qui sont pompés vers les 12 bassins de stockage [46].

II-6- PROPRIÉTÉ PHYSICO-CHIMIQUES DES LIXIVIATS DE JEBEL CHAKIR

Il est difficile de déterminer avec précision les propriétés des lixiviats vu que ces derniers évoluent dans le temps.

Le tableau II-1 récapitule les principales propriétés physicochimiques des lixiviats de Jebel Chakir ainsi que les limites réglementaires relatives aux rejets d'effluents dans le milieu hydrique et maritime (voir annexe 2).

Tableau II-1 : Les caractéristiques physico-chimiques des lixiviats de la décharge de Jebel Chakir [46] :

Caractéristiques	Unité	Lixiviat de Jebel Chakir	Limites réglementaires d'évacuation dans le domaine public hydraulique	Limites réglementaires d'évacuation dans le domaine public maritime
Température	°C	19,6	35	25
pH	-	8,11	6,5–8,5	6,5–8,5
Conductivité	ms cm ⁻¹	5,66	-	-
DCO _{dissoute}	mg L ⁻¹	7200	90	90
DCO _{totale}	mg L ⁻¹	7720	-	-
TOC	mg L ⁻¹	2420	-	-
BDO ₅	mg L ⁻¹	2200	30	30
TKN	mg L ⁻¹	3010	1	30

NH ₄ -N	mg L ⁻¹	1694	-	-
SS	mg L ⁻¹	830	-	-
VSS	mg L ⁻¹	273	-	-
MLSS	mg L ⁻¹	479	-	-
Salinité	g L ⁻¹	3,40	-	-
Ni	mg L ⁻¹	0,30	0,2	2
Pb	mg L ⁻¹	0,48	0,1	1
Fe	mg L ⁻¹	7,44	1	5
Zn	mg L ⁻¹	0,44	10	5
Cr	mg L ⁻¹	1,05	0,01-0,5	0,5-2

III- PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES LIXIVIATS

III-1- LES MÉTHODES BIOLOGIQUES

Grâce à sa fiabilité, sa simplicité et son rapport coût-efficacité élevé, le traitement biologique est couramment utilisé pour le traitement de la majeure partie du lixiviat contenant des concentrations élevées de DBO [47-49]. La biodégradation des composés organiques est effectuée par le biais de micro-organismes pour donner du dioxyde de carbone et des boues, dans les conditions aérobies, et du biogaz (un mélange composé principalement de CO₂ et CH₄) dans les conditions anaérobies [50]. Les traitements biologiques se sont révélés très efficaces pour éliminer les matières organiques et azotées des jeunes lixiviats lorsque le DBO/DCO a une valeur élevée (>0,5). Avec le temps, la présence importante de composés réfractaires (principalement des acides humiques et fulviques) tend à limiter l'efficacité du processus.

III-1-1- Traitement aérobie

Les traitements biologiques aérobies font appel aux micro-organismes naturellement présents dans le milieu naturel pour dégrader les polluants présents. L'apport d'oxygène peut être naturel (le vent ou système de cascade) dans les petites installations de lagunage ou artificiel (turbine ou diffusion de microbulles) et dans les stations d'épuration de type "boues activées".

Les bactéries peuvent être libres (boue activée, lagunage) [51,52] ou fixées (lit bactérien, filtres plantés, filtres à sable, bio-filtre) [53] ou même sous forme de biodisques.

Même si les processus aérobies se sont révélés efficaces pour l'élimination des polluants organiques et de l'ammoniac, beaucoup d'inconvénients nous mènent à se concentrer sur d'autres technologies.

Parmi ces inconvénients on cite :

- La demande d'une grande période d'aération [54] ;
- La haute demande énergétique et l'excès de la production de boues [55] ;
- Une inhibition microbienne due à la haute teneur en azote ammoniacal [50].

III-1-2- Traitement anaérobies

Contrairement au traitement aérobie, la digestion anaérobie consomme peu d'énergie et produit très peu de matières solides. En outre, il est possible d'utiliser le CH₄ produit pour réchauffer le digesteur qui travaille habituellement à 35 °C. Le principal inconvénient de ce procédé est sa sensibilité aux substances toxiques [56].

III-2- LES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES

III-2-1- Flottation

Pendant de nombreuses années, la flottation a été largement utilisée, elle est basée sur l'élimination des colloïdes, des ions, des macromolécules, des micro-organismes et des fibres [57]. Cependant, jusqu'à ce jour, très peu d'études ont été consacrées à l'application de la flottation pour le traitement des lixiviats. Récemment, Zouboulis et *al.* [58] ont étudié l'utilisation d'une colonne de flottation comme une étape de post-traitement pour éliminer l'acide humique résiduel (composés non biodégradables) des lixiviats de décharges. Sous les conditions optimales, près de 60% d'acide humique a été éliminé.

III-2-2- Coagulation-Floculation

La Coagulation floculation peut être utilisée avec succès dans le traitement des vieux lixiviats [59]. Elle est largement utilisée comme un prétraitement [60] avant l'osmose inverse ou avant les procédés biologiques ou encore comme la dernière étape de traitement afin d'éliminer la matière organique bio-récalcitrante.

Le sulfate d'aluminium, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique et le chloro-sulfate ferrique ont été couramment utilisés comme coagulants [48]. Cependant, Zouboulis et *al.* [61] ont montré que les biofloculants sont plus efficaces que les floculants inorganiques.

Ce procédé présente certains inconvénients comme la production d'une grande quantité de boues et la diminution de la concentration de l'aluminium ou du fer dans la phase liquide.

III-2-3- Précipitation chimique

Grâce à son efficacité, sa simplicité et les équipements peu coûteux utilisés, la précipitation chimique a été utilisée pour l'élimination des composés organiques bio-récalcitrants, de l'azote ammoniacal et des métaux lourds à partir des lixiviats [62-64]. Au cours de la précipitation chimique, les ions dissous dans la solution se transforment en composés insolubles par des réactions chimiques. De la même manière, les métaux présents dans la solution précipitent sous forme d'hydroxydes. La struvite (phosphate d'ammonium magnésien (MAP)) ou la chaux sont généralement employées comme précipitant en fonction de la nature de la cible (NH₃-N ou métaux lourds).

Les inconvénients de la précipitation chimique sont : la forte dose de précipitant nécessaire, la sensibilité du processus au pH, la production de boues et la nécessité de poursuivre l'élimination des boues [65].

III-2-4- L'adsorption

L'adsorption des polluants sur charbon actif, en colonne [66] ou sous forme de poudre [67,68], donne un bon taux d'abattement de la DCO par rapport aux méthodes chimiques et ce quelle que soit la concentration initiale de la solution en matière organique. Selon plusieurs travaux, le procédé d'adsorption sur charbon actif a été utilisé en conjonction avec des procédés biologiques pour le traitement des lixiviats [68-70]. Rodriguez et al. [71] ont étudié l'efficacité de différentes résines pour l'élimination de la matière organique bio-récalcitrante et ont montré que le charbon actif présente la plus forte capacité d'adsorption.

Les principaux inconvénients de ce procédé sont la nécessité de régénérer fréquemment les colonnes ainsi que la forte consommation de charbon actif [72].

III-3- MÉTHODES MEMBRANAIRES

III-3-1- La nanofiltration

En raison de ses propriétés uniques entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, la nanofiltration a montré ses preuves dans l'élimination des composés organiques récalcitrants et des métaux lourds provenant des lixiviats [73,74]. Ce procédé a la capacité d'éliminer les particules d'un poids moléculaire supérieur à 300 Da ainsi que les substances inorganiques par le biais des interactions électrostatiques entre les ions et les membranes. La nanofiltration utilise généralement des membranes en polymère moléculaire de coupure entre 200 et 2000

Da [19]. Elle a été utilisée en combinaison avec des méthodes physiques et il s'est avéré que les résultats obtenus sont satisfaisants. En effet, le taux d'abattement de la DCO obtenu est de l'ordre de 70-80% [75].

Toutefois, la réussite de la technologie des membranes nécessite un bon contrôle contre le colmatage. En effet, lors du traitement des lixiviats, les composés présents dans la matrice comme la matière organique et inorganique dissoute et les particules en suspension peuvent colmater la membrane.

III-3-2- L'osmose inverse

L'osmose inverse semble être l'une des méthodes les plus prometteuses dans le traitement des lixiviats. En effet, plusieurs études effectuées à la fois à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle ont montré l'efficacité de ce procédé dans l'élimination des contaminants présents dans les lixiviats [76,77]. Les taux d'abattement de la DCO et des métaux lourds sont respectivement supérieurs à 98 et 99%. A partir de 1984, les modules tubulaires et spiraux ont été les premiers utilisés pour le traitement des lixiviats.

Une technologie innovante a été introduite sur ce marché en 1988 avec un grand succès, c'est le disque-tube-module (DT-module) mis au point par Pall-Exekia [72].

En dépit de ses avantages, l'osmose inverse présente plusieurs inconvénients qui sont : la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane [78]. Autre limitation de l'osmose inverse est la forte consommation d'énergie. Peters [79] a précisé que le coût de la consommation d'énergie représentait environ 60-80% du coût de traitement.

III-4- COMPARAISON DES PROCÉDÉS CLASSIQUES DE TRAITEMENT

Le tableau ci-dessous présente une comparaison de quelques procédés classiques de traitement des eaux.

Tableau III-4: Comparaison des procédés classiques de traitement des eaux :

Procédés	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Biologiques	Utilisation de Culture bactérienne	<ul style="list-style-type: none"> - Peu onéreux - Eliminent NH_3, NH_4^+, le fer et la matière organique biodégradable 	<ul style="list-style-type: none"> - Production importante de boue, - Inefficaces en présence de polluants toxiques et non biodégradables
Physiques (filtration sur charbon actif, membranaire)	Non dégradatifs	Séparation des polluants particulaire ou dissous	<ul style="list-style-type: none"> - Coût d'investissement et énergétique élevé - Génération des consantrats
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des flocs formées	Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de produits chimiques - Formation de boues
Chimiques	Utilisation d'un oxydant (Cl_2 , ClO_2 , O_3)	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydation chimique des polluants - Peu ou pas de déchets - augmentation de la biodégradabilité 	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydation partielle (formation d'intermédiaires) - Gestion des oxydants

III-5- CONCLUSION

Pendant de nombreuses années, les traitements biologiques et physicochimiques ont été considérés comme les procédés les plus appropriés pour la dépollution des effluents tels que les lixiviats. Pour traiter des lixiviats immatures, les traitements biologiques s'avèrent efficace, par contre, pour traiter des lixiviats plus matures contenant plus de composés réfractaires, on a eu recours au procédés physico-chimiques. La combinaison des deux procédés peut améliorer l'efficacité du traitement.

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Les traitements conventionnels (biologiques ou physico-chimique) ne sont plus alors suffisants, ce qui implique la nécessité de développer de nouveaux procédés de traitement plus efficaces et plus propres. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes, Parmi ces technologies on cite les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ils offrent de nombreux avantages en comparaison avec les procédés biologiques et physico-chimiques.

IV- LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

IV-1- INTRODUCTION

L'apparition de nouvelles législations de plus en plus sévères qui oblige des industriels à éviter l'utilisation des réactifs chimiques pour dépolluer les effluents aqueux a stimulé les chercheurs pour la mise au point de nouvelles techniques de traitement à la fois performantes et écologiques. En effet, depuis quelques années, des études ont été menées sur la possibilité d'utiliser des entités radicalaires, en particulier les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), pour purifier les eaux polluées par des pesticides, des composés phénoliques, des colorants mais aussi pour la dépollution des sols. Ces radicaux sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques toxiques persistants et bioaccumulatifs contenus dans l'eau en les transformant en sous-produits biodégradables puis les minéraliser en eau, en dioxyde de carbone et en ions minéraux [80,81].

IV-2- LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

Ces vingt dernières années, comme l'illustre la Figure-IV-1, de nombreux travaux de recherche ont été focalisés sur les POA.

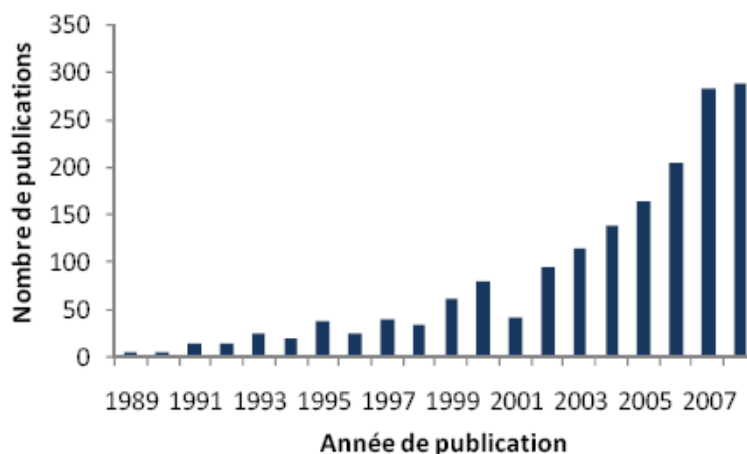


Figure IV-1: Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989 [82].

Les POA ont été définis pour la première fois par Glaze et *al.* [83] comme étant des procédés de traitement des eaux opérant à température et pression ambiantes, et qui conduisent à la formation en solution et en quantité suffisante d'oxydants très puissants: les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Ces procédés peuvent aussi inclure les procédés électrochimiques basés sur la production des $\cdot\text{OH}$ hétérogènes à la surface d'une anode à haute surtension d'oxygène sous haute densité de courant comme pour le cas de l'oxydation anodique (OA) et l'OA en présence de H_2O_2 (OA- H_2O_2).

Les POA sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles d'oxydation sont insuffisantes, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale.

Les POA comportent des procédés homogènes et hétérogènes comme la photocatalyse basée sur les radiations UV, solaires et visibles, l'oxydation anodique, les procédés Fenton, la sonolyse, l'oxydation humide et d'autres procédés moins courants basés sur l'utilisation des rayonnements ionisants avec des faisceaux d'électrons et les micro-ondes.

Les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés sont la photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV), la photocatalyse homogène (photo-Fenton), la photocatalyse solaire [84], O_3/UV [85], $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ [86], ainsi que les procédés Fenton [87,88]. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- La diversité de technologies utilisées ;
- L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable ;

- L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ;
- L'utilisation de produits facilement dégradables.

Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur.

IV-2-1- Réactivité des radicaux hydroxyles

Les POA comportent une large variété de procédés de dégradation. Ces procédés sont basés sur la production des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Les $\bullet\text{OH}$ sont considérés comme les radicaux libres les plus importants en chimie et biologie grâce à leurs multiples implications et applications [89]. Ces radicaux sont produits *in situ* du milieu réactionnel et agissent non sélectivement sur les composés organiques.

Le radical hydroxyle possède un électron non apparié, il possède un caractère électrophile [90]. C'est un acide faible, son pKa est égal à 11,9 dans le couple $\bullet\text{OH}/\text{O}^-$, il se trouve sous forme de $\bullet\text{OH}$ à pH acide et neutre. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm [91]. Les radicaux hydroxyles sont des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres) [92] à cause de leur réactivité très élevée. En effet, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [93]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production car ils ont une forte réactivité sur les composés organiques [94]. En milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 11,9$), les radicaux hydroxyles sont convertis en leur base conjuguée O^- (réaction IV-1).



Le tableau IV-1 montre que les radicaux hydroxyles ont le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor avec un potentiel standard de réduction $E^\circ (\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/ESH}$. Les radicaux hydroxyles sont capables de détruire la majorité des composés organiques et organométalliques jusqu'à leur minéralisation totale, c'est-à-dire leur transformation en CO_2 , H_2O et ions métalliques.

Tableau IV-1 : Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques [95] :

Oxydant	Réaction de réduction	E° (V/ESH)
Fluor	$F_2(g) + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow 2 HF$	3,05
	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2 F^-$	2,87
Radical hydroxyle	$\bullet OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Radical anion sulfate	$SO_4^{\cdot -} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Ion ferrique	$FeO_4^{2-} + 8 H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4 H_2O$	2,20
Ozone	$O_3(g) + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(g) + 2H_2O$	2,07
Ion peroxodisulfate	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Ion permanganate (I)	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow MnO_2(g) + 2 H_2O$	1,67
ion hydroperoxyl (I)	$HO_2\bullet + 3 H^+ + 3e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,65
Ion permanganate (II)	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
ion hydroperoxyl (II)	$HO_2\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Ion bichromate	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,36
Chlorure	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
Dioxyde de Manganèse	$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$	1,23
Oxygène	$O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,23
Brome	$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$	1,06

Il existe trois possibilités d'attaque des radicaux hydroxyles sur les composés organiques :

1. Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



2. Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles ou hydroxyariles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.



3. Transfert d'électrons (oxydoréduction)

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité des réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène, il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau IV-2):

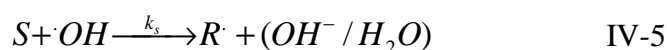
- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires $\text{R}\cdot$;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires $\text{R}\cdot$ qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

Tableau IV-2 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux $\cdot\text{OH}$:

Réactions
Initiation :
$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
Propagation :
$\text{R}\cdot + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{RH} + \text{R}'\cdot$
$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$
Terminaison :
$\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$
$\text{R}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R-OH}$
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

IV-2-2- Constantes cinétiques de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques

La vitesse de l'étape initiale d'amorçage, qui correspond à la réaction entre les radicaux hydroxyles et le substrat S, est régie par une loi cinétique de deuxième ordre :



$$-\frac{d[S]}{dt} = k_s [\bullet OH] [S] \quad \text{IV-6}$$

La valeur des constantes cinétiques de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés aliphatiques est généralement compris entre 10^6 et $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ alors que celles entre les $\bullet OH$ et les composés aromatiques sont comprises entre 10^8 et $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [95].

La valeur de la constante cinétique de réaction peut varier aussi en fonction de l'éventuelle présence de groupements activants ($-NH_2$, $-OH$) ou désactivants ($-COOH$, $-NO_2$).

Le tableau IV-3 donne des exemples de constantes cinétiques entre les $\bullet OH$ et les composés organiques.

Tableau IV-3 : Constantes de vitesse de réaction entre les $\bullet OH$ et quelques composés organiques en milieu aqueux [96] :

Composé	Substituant	$k (\bullet OH) (\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1})$
benzène	-H	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	-Cl	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	$-NO_2$	$3,9 \times 10^9$
Aniline	$-NH_2$	15×10^9
Acide benzoïque	$-COOH$	$4,3 \times 10^9$
Phénols	$-OH$	14×10^9
Acide oxalique	-	$1,4 \times 10^6$
Acide formique	-	$1,3 \times 10^8$
Acide acétique	-	2×10^7

A partir du tableau ci-dessus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques ;
- Le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants ($-OH$, $-NH_2$) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants ($-NO_2$, $-COOH$) ;
- Le radical hydroxyle présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques qui sont des sous-produits d'oxydation.

Le tableau IV-4 présente les orientations de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur les composés aromatiques.

Tableau IV-4 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur aromatique [97] :

Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
<i>Activants modérés et forts :</i>	<i>Désactivants forts</i>
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , NHCOR, -OH, -OR	-NO ₂ , -CF ₃ , -NH ₃ ⁺ , -COOH, -COOR, -COR, -SO ₃ H, -CN
<i>Activants faibles:</i>	<i>Désactivants faibles:</i>
Alkyle, phényle	-F, -Cl, -Br, -I

IV-2-3- Réactions parasites

Les réactions des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant la limite du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [98]) ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des $\bullet\text{OH}$ et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, les composés inorganiques présents dans la matrice ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, Fe^{2+}) et /ou les réactifs eux-mêmes (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}) (Tableau IV-5). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

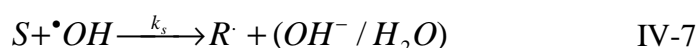
Tableau IV-5 : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux $\bullet\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire [99-10]

Réactions	k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)
$\bullet\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HO}^- + \text{HCO}_3\bullet$	$8,5 \times 10^6$
$\bullet\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HO}^- + \text{CO}_3^{2-\bullet}$	$3,9 \times 10^8$
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	10^{12} (pKa=10,33)
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	10^{12} (pKa=6,35)
$\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4\bullet + \text{HO}^-$	2×10^4
$\bullet\text{OH} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{HO}^- + \text{PO}_4^{2-\bullet}$	1×10^7
$\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$

$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{HO}^-$	$7,5 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$
$\cdot\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{HO}^-$	$4,3 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7$

VI-2-4- Détermination des constantes cinétiques

La cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques (réaction d'initiation) est régie par une loi cinétique d'ordre 2 selon la réaction IV-7:



La constante de vitesse de cette réaction peut être déterminée par la méthode de cinétique compétitive en mettant en compétition le substrat de constante k_s à déterminer avec un composé de référence dont la constante cinétique est connue $k'_{s'}$ [101]. Dans le cas où on admet que la dégradation des deux composés S et S' ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations IV-8 et IV-9 :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_s [\cdot\text{OH}] [S] \quad \text{IV-8}$$

$$-\frac{d[S']}{dt} = k'_{s'} [\cdot\text{OH}] [S'] \quad \text{IV-9}$$

L'intégration et le rapport des équations donnent :

$$\text{Ln}\left(\frac{[S]_0}{[S]_t}\right) = \frac{k_s}{k'_{s'}} \text{Ln}\left(\frac{[S']_0}{[S']_t}\right) \quad \text{IV-10}$$

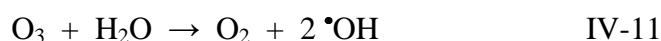
La constante $k'_{s'}$ est connue et la cinétique de dégradation est supposée être de pseudo-premier ordre. La pente du graphe $\ln([S]_0/[S]_t)$ en fonction de $\ln([S']_0/[S']_t)$ nous permet d'accéder à la constante cinétique de dégradation k_s . C'est la méthode qui a été utilisée dans cette étude pour déterminer les constantes cinétiques des composés organiques étudiés.

VI-3- PRODUCTION DES RADICAUX HYDROXYLES : LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

VI-3-1- Procédés d'ozonation

VI-3-1-1- L'ozonation simple (O₃)

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ($E^\circ (O_3/O_2) = 2,07 \text{ V}$), il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique suivant [102] :



Les réactions directes par O₃ sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

IV-3-1-1- La peroxonation (H₂O₂/O₃)

Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène [103-105]. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suit :



Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction en plus de la faible solubilité de O₃ et la forte consommation énergétique.

VI-3-2- Procédé Fenton

VI-3-2-1- Origine

En 1876, les innovateurs du procédé Fenton ont travaillé sur la possibilité de l'utilisation du mélange Fe²⁺ et H₂O₂ pour détruire l'acide tartrique [106] mais la majorité considère que la chimie de Fenton a débuté en 1894 par H,J,H, Fenton qui a rapporté l'oxydation de l'acide maléique par les ions ferreux en présence du peroxyde d'hydrogène [107]. Durant la période 1901- 1928, Manchot et ses co-équipiers [108] étudiaient la stœchiométrie de la réaction entre Fe²⁺ et H₂O₂.

L'utilisation du système Fenton pour l'oxydation des composés organiques a commencé en 1930 quand Haber et Weiss [109] proposaient un mécanisme radicalaire pour la décomposition catalytique de H₂O₂ en présence de sel ferreux, pour cette raison, la réaction de Fenton est souvent appelée « réaction de Haber et Weiss ». L'application du procédé Fenton pour l'oxydation des polluants organiques a commencé vers l'année 1960.

Au cours des dernières décennies, l'importance de la réaction de Fenton est de plus en plus reconnue.

IV-3-2-2- Le Procédé Fenton

Le mécanisme de Fenton est basé sur la formation du radical hydroxyle via la réaction IV-13 [95,109] :



Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



La génération du radical hydroxyle a été vérifiée par Walling [95] et confirmée en utilisant des sondes chimiques et des techniques spectroscopiques [110].

La réaction des radicaux hydroxyles sur les composés aromatiques ou aliphatiques déclenche une chaîne radicalaire permettant d'oxyder des polluants organiques jusqu'à l'obtention de CO₂. De nombreuses réactions interviennent dans le système Fenton. Une liste limitée de celles-ci est présentée dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Liste des réactions pouvant intervenir dans le système du procédé Fenton et Les constantes chimiques correspondantes [96]

Réaction	k (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
Initiation Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + OH ⁻ + •OH	55
Catalyse (régénération du fer(II)) Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ²⁺ + HO ₂ • + H ⁺	3,1 × 10 ⁻³
Fe ³⁺ + HO ₂ • → Fe ²⁺ + O ₂ + H ⁺	2,0 × 10 ⁴
Fe ³⁺ + O ₂ • ⁻ → Fe ²⁺ + O ₂	5,0 × 10 ⁷

Propagation		
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \times 10^7$
$\text{HO}_2\cdot$	$\rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2\cdot^-$	$1,6 \times 10^5$
$\text{RH} + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^9$
$\text{RH} + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \text{ROOH}\cdot$	$10^8 - 10^{10}$
Inhibition		
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^8$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^6$
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\cdot^- + 2\text{H}^+$	$\rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$
$\text{O}_2\cdot^- + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$
$\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2\cdot^-$	$\rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^{10}$
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,0 \times 10^7$
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9$
Oxydation de matière organique		
$\text{R}\cdot + \text{R}'\text{H}$	$\rightarrow \text{R}'\cdot + \text{RH}$	
$\text{R}\cdot + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{ROO}\cdot$	
$\text{RHOH}\cdot + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{ROH} + \text{HO}_2\cdot$	
$\text{R}\cdot + \text{R}\cdot$	$\rightarrow \text{R}-\text{R}$	
$\text{R}\cdot + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \text{R}-\text{OH}$	
$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{3+}$	$\rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R}^+$	
	$\rightarrow (\text{R}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{R}-\text{OH})$	
$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{2+}$	$\rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{R}^-$	
	$(\text{R}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH})$	

Mis à part les réactions de propagation et de terminaison qui agissent sur le polluant à oxyder, deux processus jouent un rôle direct sur l'efficacité de la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ et par conséquent sur l'efficacité de la minéralisation : il s'agit des réactions catalytiques conduisant à la régénération des ions ferreux et des réactions d'inhibition (ou de compétition) des radicaux $\cdot\text{OH}$. Pour limiter ces réactions, il convient d'optimiser les rapports initiaux $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe(II)}]$ et $[\text{Fe(II)}]/[\text{substrat}]$, le pH de la réaction et la température.

❖ Effet du pH

De nombreux travaux sur les procédés Fenton [111-114] ont montré qu'un pH proche de 3 semble être le meilleur pour une dégradation optimale des polluants organiques. En effet, lorsque le pH est inférieur à 3, des complexes ferreux se forment diminuant ainsi l'efficacité du réactif de Fenton. Des valeurs de pH très acides favorisent la complexation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} par H_2O_2 et entraînent une diminution de la concentration de ces ions libres dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 5), les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la concentration d'ion Fe^{3+} en solution reste très faible et donc la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux $\bullet\text{OH}$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

Safarzadeh-Amiri et al. [115] ont déterminé la spéciation du Fe^{3+} et de ses complexes en milieu acide (Figure IV-2). Ainsi, pour un $\text{pH} < 3$, l'ion ferrique Fe^{3+} prédomine dans la solution. La catalyse du peroxyde d'hydrogène peut être réalisée par le complexe $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ en solution à un $\text{pH} = 3$ puisque ce complexe se présente en concentration maximale à cette valeur de pH.

Selon la valeur du pH, les espèces suivantes prédominent :

- $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ entre $2 < \text{pH} < 4$;
- $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ entre $4 < \text{pH} < 7$;
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour $\text{pH} = 8$
- $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ lorsque le $\text{pH} > 8$.

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

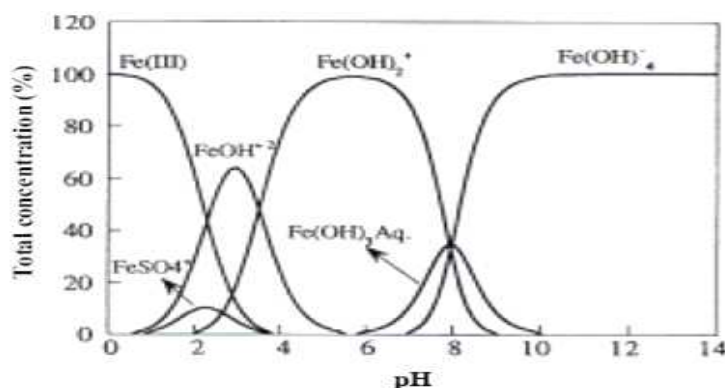


Figure IV-2 : Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{ mM}$ [115].

❖ **Influence du rapport des réactifs $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$**

Le rapport des concentrations des réactifs $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques par le procédé Fenton. Edelahi [116] a montré que l'augmentation du taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation du rapport R et celle de la concentration du Fe^{2+} et H_2O_2 qui peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

La réaction de Fenton classique reste toujours un procédé de choix dans le traitement des sols et des eaux souterraines polluées pour lesquels les procédés photochimiques ne sont pas adaptés et la bioremédiation peut être très coûteuse ou nécessiter des durées très longues. Par contre, ce procédé souffre d'un certain nombre de limitations dont les principales sont :

- la nécessité d'opérer à pH acide ($pH \approx 3$) ;
- la difficulté d'oxyder certaines classes de composés organiques ce qui nécessite des doses élevées de réactifs d'où une augmentation du coût de fonctionnement ;
- la production importante de boues d'hydroxydes ferriques lors de la neutralisation de l'eau avant un traitement biologique.

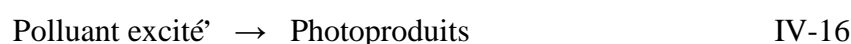
Ces inconvénients peuvent être surmontés en assistant la réaction de Fenton soit par voie électrochimique (procédé électro-Fenton) soit par voie photochimique (procédé photo-Fenton).

IV-3-3-Les procédés photochimiques

Les procédés photochimiques constituent autre type de procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux. On cite par exemple la photolyse directe, la photolyse de l'ozone, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et le procédé photo-Fenton.

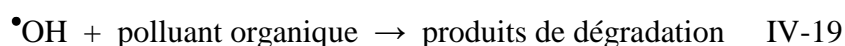
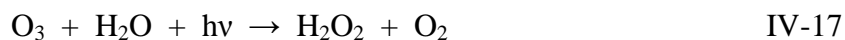
IV-3-3-1- Photolyse directe

Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière UV ou visible par le polluant étudié. On peut schématiser de la manière suivante les principales étapes du procédé :



IV-3-3-2- Photolyse de l'ozone

L'ozone absorbe les radiations UV en solution aqueuse pour se transformer en peroxyde d'hydrogène qui à son tour réagirait avec une molécule d'ozone conduisant à la formation du radical hydroxyle selon les réactions suivantes:



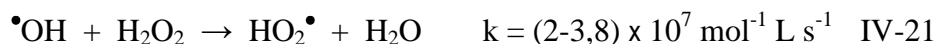
Outre son prix élevé, ce procédé reste limité en application car il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [117,118].

IV-3-3-3- Photolyse de H₂O₂ (système UV/H₂O₂)

La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application est moins complexe. C'est un processus photochimique indirect basé sur la photolyse de H₂O₂ par la lumière UV (UV ≤ 300 nm) pour donner des radicaux hydroxyles :



La production des radicaux hydroxyles permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions sont :

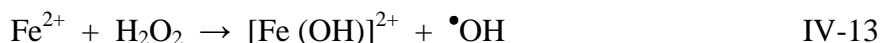


Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de H₂O₂ qui est un oxydant bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de H₂O₂ est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction de H₂O₂ en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ mol⁻¹). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux.

IV-3-3-4- Procédé photo-Fenton

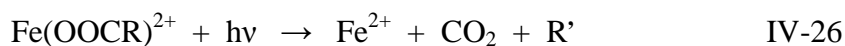
L'étude menée par Zepp *et al.* [119] montre qu'à pH compris entre 2,8 et 3,5, l'espèce prédominante de l'élément Fe (III) est le $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ (Figure IV-2). Cette espèce joue un rôle important quand la réaction de Fenton est assistée par des irradiations UV conduisant à ce qu'on appelle le procédé photo-Fenton. Ce procédé peut utiliser les UVA ($\lambda = 315\text{-}400\text{ nm}$), UVB ($\lambda = 285\text{-}315\text{ nm}$), et UVC ($\lambda < 285\text{ nm}$) comme source d'énergie. L'intensité et la longueur d'onde de la radiation ont une grande importance dans la destruction des polluants organiques. L'inconvénient de ce procédé est son coût très élevé à cause de l'utilisation d'une lumière artificielle. Des études récentes ont montré qu'il est possible d'utiliser les rayons solaires comme source d'énergie ($\lambda > 300\text{ nm}$) [120-122]. En effet, la détermination de ce qu'on appelle « l'indice économique-environnemental » (IEE) montre que l'utilisation des rayons solaires est préférable à celle d'une lampe UV vu que cela respecte à la fois les cotés économique et environnemental [123].

L'action des photons dans le procédé photo-Fenton est complexe. Le radical hydroxyle est produit par la photolyse de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ qui est l'espèce dominante aux alentours de pH 3. Sa réduction photochimique génère l'ion Fe^{2+} qui catalyse la réaction de Fenton en produisant en même temps une quantité additionnelle de $\bullet\text{OH}$ [124].

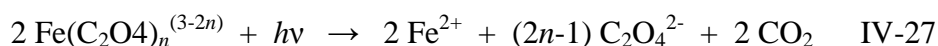


Le rendement quantique de la réaction IV-25 est de 14-19% à 313 nm [95].

L'irradiation UV peut aussi causer la photodégradation des sous produits présents dans la solution et de leurs complexes avec le fer ; c'est le cas de la photo-décarboxylation des complexes Fe(III)-carboxylate comme suit [125] :



Les différents complexes de l'acide oxalique comme $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ qui absorbent les photons à des λ entre 250 et 580 nm et leur photo-décarboxylation suit la réaction ci-dessous :



La photolyse du peroxyde d'hydrogène suivant la réaction IV-28 et IV-29 peut aussi avoir lieu si on utilise un arc Xe/Hg ou une lampe à basse pression de Hg dans la région UVC avec un rendement de 90% à 253,7 nm et 10% à 184,9 nm.



L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ présent dans la solution ainsi que du pH [126]. Selon Huaili et *al.* [127], l'augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère la formation des radicaux hydroxyles ce qui conduit à une plus grande vitesse de dégradation du colorant acide Eosin Y. Cette augmentation atteint une limite au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles.

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment être adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes comme, par exemple, les phénols [128], les colorants [129] ainsi que les pesticides [130].

IV-3-3-5- Photocatalyse hétérogène avec TiO_2

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits ;
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi conducteur de type oxyde (TiO_2 , ZnO) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trou dans la bande de valence (Figure IV-3) [131]. Ces deux entités porteuses de charge peuvent soit se recombinaison en dégageant de la chaleur soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. Cette étape confère au solide son activité photocatalytique.

La Figure IV-3 représente les phénomènes qui se produiraient lors de la réaction de photocatalyse:

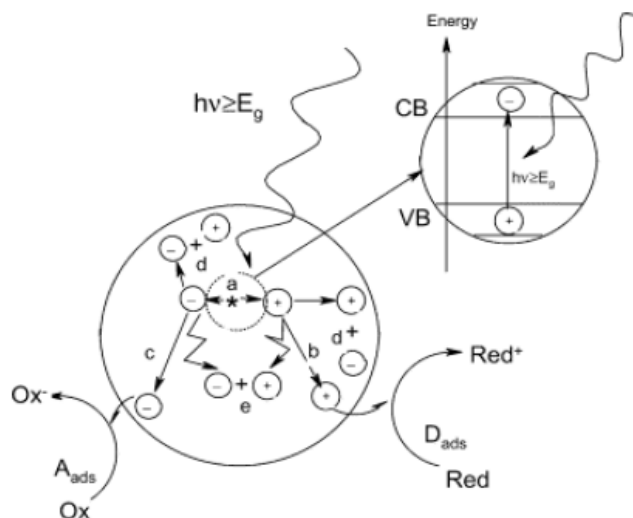


Figure IV-3 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire électron trou, (b) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (d) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement [132].

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées en surface de TiO_2 . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes:



Comme le montre la figure IV-4, la formation d'espèces très réactives à la surface du semi-conducteur est le résultat d'une interaction entre les molécules d'eau, les groupements hydroxyles ou les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du photocatalyseur [131]. Plusieurs auteurs ont mis en évidence la formation d'intermédiaires hydroxylés confortant l'hypothèse d'une oxydation par les radicaux hydroxyles formés à la surface. Dans d'autres études, l'hypothèse de l'attaque du polluant par les radicaux superoxydes a été étayée.

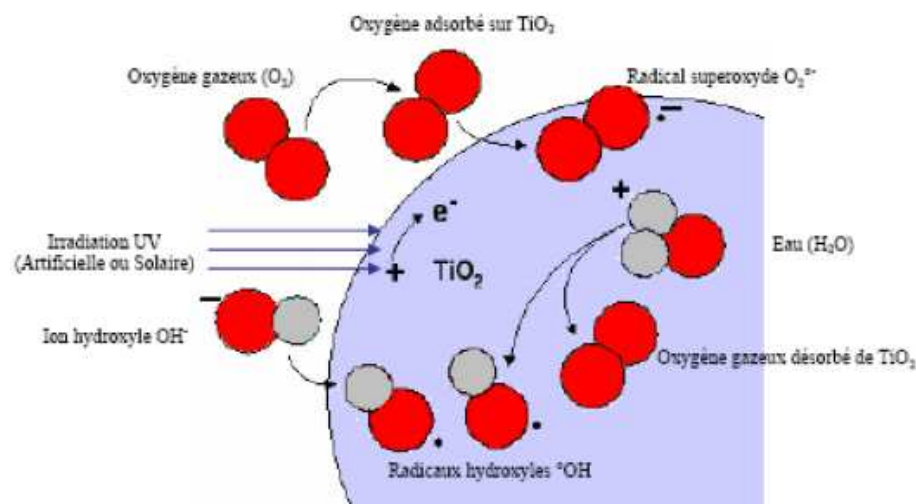


Figure IV-4 : Formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxydes [132].

Dans l'objectif d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 , de lui conférer une autre propriété catalytique ou encore d'élargir son domaine d'absorption notamment dans le domaine du visible, certains auteurs ont adjoint au photocatalyseur des métaux tels que le platine et l'argent avec des proportions allant des fois jusqu'à 2% en poids [133].

IV-3-3-6- Sonolyse (irradiation par les ultrasons)

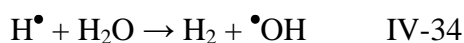
En milieu liquide, le passage d'une onde sonore et plus particulièrement d'une onde ultrasonore provoque le phénomène de cavitation : des bulles de vapeur se forment puis disparaissent dans la solution. Cette disparition est accompagnée d'un transfert rapide, intense et local d'énergie vers le solvant [134]. La faible densité d'énergie du champ acoustique est donc convertie en forte densité d'énergie au voisinage des bulles : des microdomaines à haute température sont créés de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et dont la température varie entre 750 °K et 6000 °K selon la technique et les conditions employées [135]. Par exemple, des ultrasons de 20 kHz forment des domaines moyens de 250 nm à 1900 °K [136]. Cette haute température est suffisante pour provoquer une thermolyse significative de nombreuses liaisons chimiques comme la formation de H^\bullet et $\bullet\text{OH}$ à partir de l'eau.

Formation du radical hydroxyle

Comme mentionné précédemment, la disparition des bulles de cavitation provoque une élévation très importante de température jusqu'à permettre la rupture homolytique de l'eau vaporisée ($D_0 = 492 \text{ kJ mol}^{-1}$) [137]:



La température élevée favorise la transformation de l'eau en H_2 en présence de H^\bullet comme suit [138] :



IV-3-4- Les procédés électrochimiques

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

Il existe deux types de procédés électrochimiques :

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

IV-3-4-1- Electrochimie directe : Oxydation anodique

Dans ces dernières années, l'utilisation des procédés électrochimiques pour l'élimination des polluants organiques réfractaires a eu beaucoup de succès. Le procédé le plus connu est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\bullet\text{OH}$) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau en milieu acide et neutre (réaction IV-36) ou par l'oxydation des ions hydroxydes à $\text{pH} \geq 10$ (réaction IV-37) [139-141]:



Cependant, la majorité des effluents contenant des composés aromatiques traités par oxydation anodique (en milieu acide ou alcalin en utilisant des électrodes conventionnelles telles que Pt, PbO_2 , PbO_2 dopé, SnO_2 dopé et IrO_2) sont difficilement dépollués à cause de la

production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables [142-144]. Un nouveau matériau est apparu: le diamant dopé au bore (BDD pour «boron doped diamond», en anglais) qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents ce qui donne une concentration plus importante en $\bullet\text{OH}$ adsorbé d'où une meilleure oxydation du polluant.

L'oxydation anodique en utilisant une électrode de BDD semble être la méthode adéquate pour l'oxydation des polluants organiques persistants jusqu'à leur minéralisation quasi-complète.

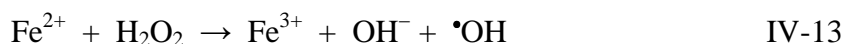
IV-3-4-2- Electrochimie indirecte: Procédé électro-Fenton

Contrairement aux autres procédés électrochimiques, le procédé électro-Fenton est basé sur la production in situ du réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Le H_2O_2 et Fe^{2+} réagissent ensemble au sein de la solution pour générer les radicaux hydroxyles suivant la réaction de Fenton. Il s'agit donc de la réaction de Fenton assistée par électrochimie.

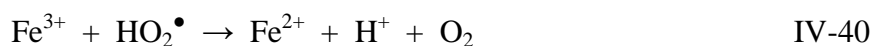
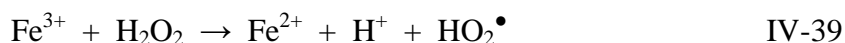
L'oxygène moléculaire et les ions ferriques sont simultanément réduits au niveau de la cathode pour générer le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux (réactions IV-37 et IV-38) :



Par la suite, la réaction de Fenton prend lieu :



Les ions ferreux nécessaires au déroulement de la réaction de Fenton sont régénérés soit à partir de la réaction électrochimique III-38 soit à partir des réactions chimiques ci dessous :



$\text{R}\bullet$: radical alkyl

Il existe une grande variété de cathodes qui peuvent être utilisées telles que les électrodes planes comme l'électrode de graphite, la cathode à diffusion d'oxygène [145,146] ou les électrodes tridimensionnelles comme l'électrode de carbone vitreux réticulé [147], l'électrode de fibre de carbone activé [148] ou l'électrode de feutre de carbone [88, 149-151]. La cathode en feutre de carbone a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande ($0,7 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-2}$

²), elle est couramment appliquée avec une anode de Pt [152] mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO₂ [153] et le diamant dopé au bore [154] peuvent aussi être utilisés.

Le critère fondamental du choix du matériau de l'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une forte surtension de dégagement d'oxygène pour l'anode [155].

D'un autre côté, le peroxyde d'hydrogène peut aussi être électrocatalyser. En effet, l'oxygène nécessaire à la réaction III-37 peut aussi être produit par oxydation de l'eau au niveau de l'anode en platine [81] (réaction IV-42).



Le procédé électro-Fenton présente plusieurs avantages par rapport aux autres procédés à savoir :

- Permettre une dégradation rapide des polluants organiques ;
- Conduire à la minéralisation totale des polluants organiques ;
- Utiliser une concentration minimale de réactifs chimiques ;
- Posséder le coût énergétique le plus faible possible.

Le procédé électro-Fenton dépend d'un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres on cite : le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et cinétiques (concentration en catalyseur [Fe³⁺]).

❖ Nature et concentration du catalyseur

Différents types de catalyseurs peuvent être utilisés pour produire les radicaux hydroxyles via le procédé électro-Fenton tels que les ions Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ag⁺.

Pimentel et *al.* [156] ont étudié l'efficacité des systèmes Fe/H₂O₂, Co/H₂O₂, Cu/H₂O₂ et Mn/H₂O₂ sur la minéralisation du phénol. Cette étude a montré que le fer, pris individuellement, se révèle le meilleur catalyseur, Gallard et *al.* [157] ont montré que les vitesses de décomposition de H₂O₂ et d'oxydation de l'atrazine sont beaucoup plus lentes en présence de Cu²⁺ qu'en présence de Fe³⁺ seul et que l'addition de Cu²⁺ augmente l'efficacité du système Fe³⁺/H₂O₂. Guivarch [158] a montré l'ordre des constantes cinétiques suivant : k(Fe³⁺) > k(Ag⁺) > k(Cu²⁺) dans la dégradation du malachite green (Figure IV-5). D'après

Bandara *et al.* [159], la catalyse dépend essentiellement des énergies d'hydratation, de la taille des ions solvatés et de la stéréo-isométrie des catalyseurs.

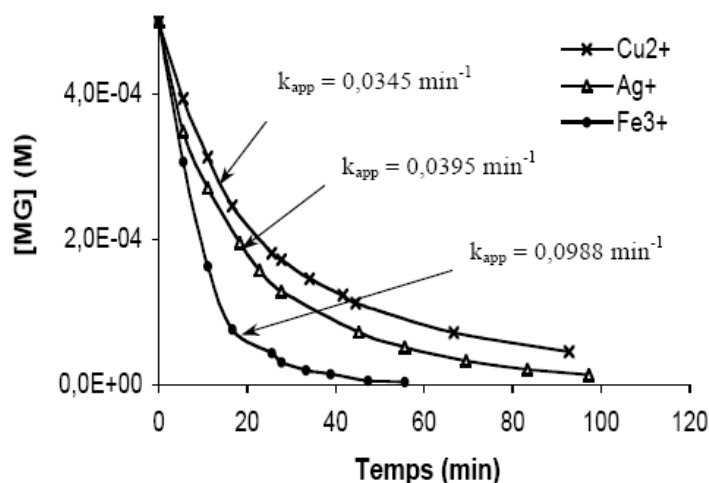


Figure IV-5 : Évolution de la vitesse de dégradation du malachite green pour un traitement Electro-Fenton utilisant Fe³⁺, Cu²⁺ et Ag⁺ comme catalyseur, [MG]₀ = 0,5 mM, pH = 3, [Na₂SO₄] = 0,05 M, V = 250 mL, I = 60 mA, [Fe³⁺] = [Cu²⁺] = [Ag⁺] = 0,25 mM [158].

Dans leur étude sur l'influence de la concentration de Fe³⁺ sur la dégradation du phénol, Tomat et Vecchi [160] ont conclu que pour une gamme de concentration variant de 0,1 mM à 0,5 mM, le rendement de dégradation augmentait lorsque la concentration en fer diminuait. Ces auteurs ont suggéré que le taux de formation du fer ferreux devait être égal au taux de formation du peroxyde d'hydrogène. Néanmoins, il est difficile de déterminer avec exactitude la concentration de fer à ajouter dans le milieu car la concentration de H₂O₂, qui dépend de la solubilité de l'oxygène, et la quantité de Fe²⁺ régénérés chimiquement et électrochimiquement est difficilement contrôlable. Qiang *et al.* [161] ont ajouté qu'à potentiel constant, une hausse de concentration en Fe³⁺ entraînait une hausse du courant et par conséquent une augmentation de l'électricité consommée. En revanche, la vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration en Fe³⁺ augmente ce qui est dû à l'augmentation de la réaction parasite (IV-43) consommant les •OH formés.



❖ Intensité du courant

L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'augmenter la capacité du système à dégrader les polluants organiques. Ceci s'explique par une production plus importante de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux (réaction III-37 et III-38) et par conséquent, celle des radicaux hydroxyles. Cependant, cette augmentation peut avoir un effet

positif jusqu'à une certaine limite au-delà de laquelle elle peut inhiber la dégradation des polluants en solution [149]. En effet, l'élévation du courant électrique appliqué accélère la cinétique de minéralisation mais augmente également la quantité de courant consommé. Elle favorise un dégagement de dihydrogène à la cathode et une perte d'énergie par effet Joule.

❖ La température

La température de la solution affecte le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse et par conséquent influe sur la régénération de Fe^{2+} . En effet, pour des températures variant entre 10 et 46°C, Qiang et al. [161] ont montré que le taux de régénération de Fe^{2+} passe de 48 à 80% en fin d'électrolyse. Toutefois, l'augmentation de la température diminue la solubilité de O_2 ce qui a pour effet de réduire la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène. De plus, la constante cinétique de réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} varie avec la température.

IV-3-5-Plasma d'air humide

IV-3-5-1- Généralités

Le terme plasma a été utilisé pour la première fois en 1928 par le physicien américain Langmuir pour décrire la région centrale d'une décharge électrique.

Le plasma est défini comme un gaz neutre ionisé, il est constitué de particules en permanente interaction. Ces particules peuvent être des photons, des électrons, des anions, des cations, des atomes, des radicaux libres et des molécules excitées ou non. Les électrons et les photons sont généralement appelés des espèces « légères » au contraire des autres espèces appelées « lourdes ». Un plasma est donc un milieu qui résulte d'un apport d'énergie (bombardement électrique, rayonnement, décharge électrique, onde de choc, champ électromagnétique, énergie thermique ou ultrasonique...) à un gaz.

Il existe deux types de plasma suivant les conditions de leur création ; le plasma thermique et le plasma non thermique. La classification est basée sur les niveaux relatifs d'énergie des électrons et des espèces « lourdes » du plasma. Les plasmas thermiques sont obtenus à haute pression ($\geq 10^5$ Pa) et ont besoin d'une pression substantielle supérieure à 50 MW [162] pour être observés. La température du gaz est à peu près la même pour tous les composants du plasma et peut être très élevée (5 à 20×10^3 °K). Ce type de plasma se trouve, par exemple, dans les torches à plasma ou dans l'arc soufflé.

❖ **L'arc soufflé**

Le gaz plasmagène est soufflé à travers un arc électrique crée entre deux électrodes connectées à un générateur de haute tension délivrant un courant d'intensité supérieure à 10 A. Il s'extrait à grande vitesse un plasma dont la température peut dépasser 10000 °K. L'intérêt de ce procédé est d'offrir une énergie très élevée et extrêmement concentrée utilisable pour des opérations de découpage, de soudage et de fusion-projection de métaux réfractaires. Cette décharge est réalisée à pression atmosphérique ou légèrement supérieure.

❖ **La torche à plasma**

Cette source d'excitation admet comme principe de base le plasma d'arc. Si dans la flamme de l'arc on injecte un gaz inerte (Argon) à pression atmosphérique, on assiste à la production d'un plasma thermique. L'argon ionisé a tendance à revenir à l'état fondamental, il libère une grande quantité d'énergie qui constitue un panache lumineux pouvant atteindre des températures de 5000 à 8000 °K. Le jet de plasma est formé entre deux électrodes en carbone et une cathode en tungstène disposées en Y inversé. Un faible débit d'argon arrive par les jaquettes des deux électrodes en graphite.

Les plasmas non thermiques sont obtenus à des pressions moins élevées et nécessitent beaucoup moins d'énergie.

Il existe une troisième catégorie de plasma qui n'est pas encore bien identifiée, elle fait partie du plasma non thermique parce qu'elle est formée à pression atmosphérique et à température ambiante. Ces conditions opératoires représentent un véritable intérêt pour les industries puisque cela ne nécessite pas d'apport d'énergie. Ce type de plasma se retrouve, par exemple, dans la décharge couronne et la décharge de type Glidarc.

❖ **Décharge « couronne »**

Les décharges couronnes sont des décharges électriques pré-disruptives qui se développent dans l'intervalle gazeux entre deux électrodes fortement asymétriques. Le champ électrique réduit, produit dans l'espace inter-électrodes, est fortement inhomogène, il a une valeur élevée au voisinage de l'électrode ayant le rayon de courbure le plus faible puis décroît rapidement au fur et à mesure qu'on s'approche de la cathode plane. A proximité de la pointe anodique, l'amplitude importante du champ électrique réduit permet de générer des électrons avec des énergies suffisantes pour ioniser le gaz. C'est une zone où se développent les avalanches électroniques ce qui permet rapidement l'accumulation d'une charge d'espace à

l'origine de la propagation de la décharge. Naturellement, dans cette zone proche de la pointe, les processus d'ionisation prédominent sur les processus d'attachement des électrons. En revanche, si on s'éloigne de la pointe, le champ électrique devient plus faible.

L'avantage de la décharge couronne est de pouvoir fonctionner avec tous les types d'alimentation électrique.

Grâce à sa facilité d'opération, les décharges plasma ont été appliquées dans une multitude d'applications de l'électro-précipitation au traitement de surfaces, des liquides et des aérosols [163-165].

❖ Décharge de type "Glidarc"

La décharge Glidarc a été proposée par Lesueur et *al.* [166] et Czernichowski [167]. Elle est considérée comme une source pratique de production de plasma non thermique notamment pour la dépollution des gaz [168,169].

Un Glidarc est une décharge électrique dans une haute intensité de courant électrique formée entre (au moins) deux électrodes divergentes [166,167,169]. Dans le réacteur Glidarc, les flux de gaz entre les électrodes doivent être très élevés afin de maintenir les caractéristiques quasi-thermiques du plasma. Le flux de gaz, qui est placé tout au long de l'axe des électrodes, fait bouger doucement l'arc jusqu'à la pointe de ces dernières de telle sorte que la longueur de l'arc augmente et la température et l'énergie diminuent jusqu'à la rupture de l'arc et l'apparition d'un autre (Figure IV-6),

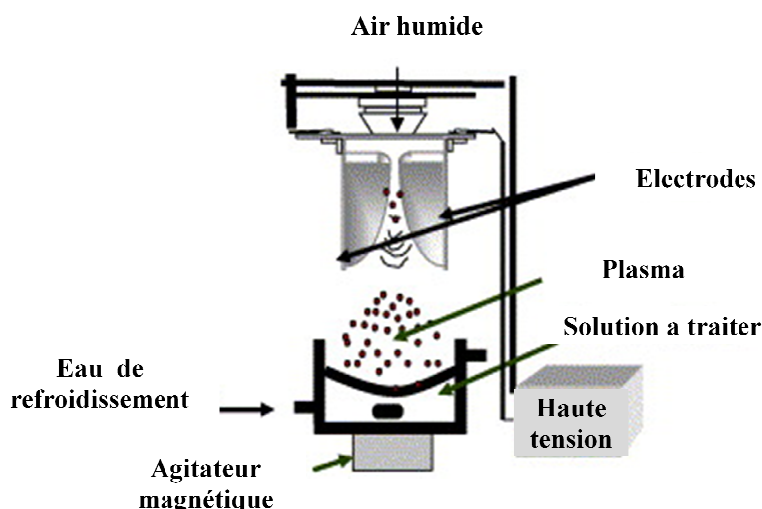


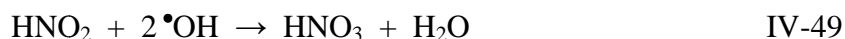
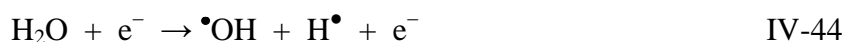
Figure IV-6: Schéma du dispositif expérimental d'un Glidarc [170].

Une solution aqueuse peut être exposée à ce type de plasma et les réactions chimiques auront lieu à l'interface liquide/gaz. Plusieurs paramètres comme la composition de la solution, la nature et le débit du gaz utilisé, la nature des électrodes et la tension d'alimentation jouent un rôle important dans la dégradation des composés organiques ainsi que dans la variation du pH, de la conductivité et du potentiel électrique de la solution.

Les espèces chimiques présentes dans le plasma sont gouvernées par la nature du gaz utilisé, la nature de la solution ainsi que les paramètres de la décharge. Par exemple, lorsque le gaz utilisé est l'air, le N₂ et l'O₂ présents dans le flux du gaz conduisent à la formation d'oxydes d'azote comme le NO qui est capable de réagir à la surface du liquide avec les molécules organiques [171].

IV-3-5-2- Propriétés chimiques des espèces présentes dans un plasma d'air humide

Récemment, des propriétés chimiques remarquables ont été mises en évidence lors de l'application de la technique de décharge d'air humide au traitement de la matière condensée. Des propriétés acides et oxydantes ont été observées et mesurées dans le soluté [172-174]. Ces propriétés sont directement liées à la composition du gaz employé. Comme il a été mentionné dans le paragraphe précédent, dans le cas de l'air humide, les espèces actives dérivent d'O₂, N₂ et H₂O (Figure IV-7). La figure ci-dessous montre que les propriétés oxydantes de la décharge sont principalement dues aux radicaux hydroxyles alors que les radicaux NO[•] sont à l'origine de la formation des espèces à caractère acide tels HNO₂ et HNO₃:



Cependant, le potentiel standard moyennement élevé des couples HNO₂/NO[•] et NO₃⁻/HNO₂ (1,00 et 1,04 V/ENH, respectivement) explique le caractère oxydant de l'ion nitrate. Le radical [•]OH étant l'oxydant le plus fort (E[°]_{([•]OH/H₂O) = 2,85 V/ENH), il est responsable des réactions d'oxydation ou bien lui-même ou bien à travers les molécules mères dont il dérive H₂O₂ (E[°]_{(H₂O₂/H₂O) = 1,68 V/ENH):}}

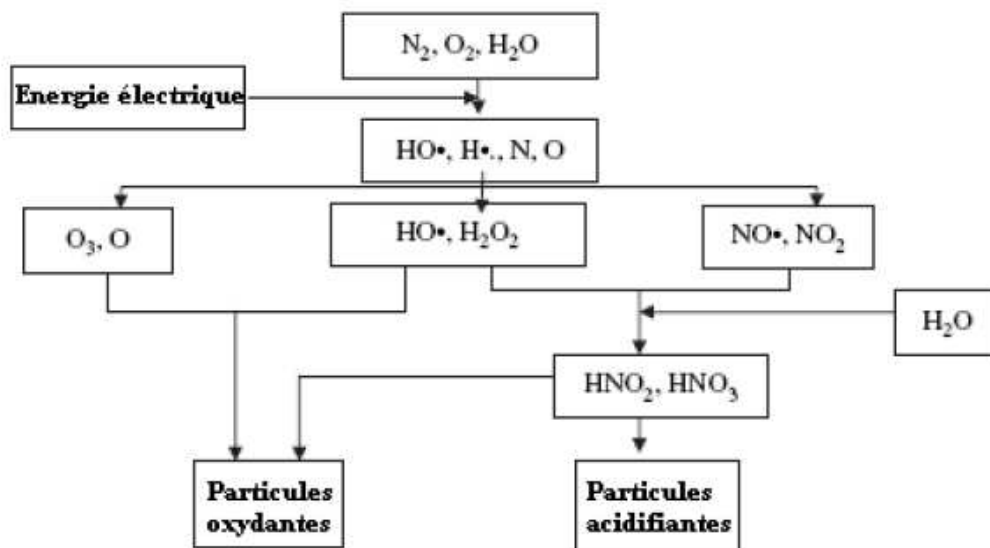
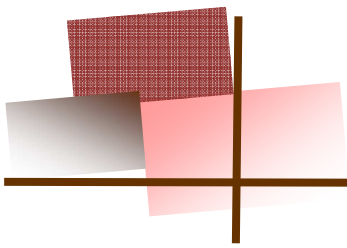


Figure IV-7: Principales espèces moléculaires présentes dans un plasma d'air humide [171].

Par ailleurs, Benstaali et al. [173] ont prouvé que le radical hydroxyle est présent dans le plasma d'air humide avec une densité plus importante que celle des radicaux NO•. D'autres espèces à potentiel élevé telles que HO2•, H2O2 et O3 confèrent un caractère fortement oxydant au plasma d'air humide (Tableau IV-7).

Tableau IV-7 : Potentiels standard de quelques couples redox présents dans le plasma d'air humide [174] :

Ox + n e ⁻ ↔ Red	E° (V/ENH)
•OH + H ⁺ + e ⁻ ↔ H ₂ O	2,85
O _(gaz) + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ↔ 2 H ₂ O	2,42
O ₃ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ↔ O ₂ + H ₂ O	2,07
•OH + e ⁻ ↔ OH ⁻	2,02
HO• + 3 H ⁺ + 3 e ⁻ ↔ 2 H ₂ O	1,70
H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ↔ 2 H ₂ O	1,68
O ₃ + 6 H ⁺ + 6 e ⁻ ↔ 3 H ₂ O	1,51
HO ₂ • + H ⁺ + e ⁻ ↔ H ₂ O ₂	1,50
O ₂ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻ ↔ 2 H ₂ O _(liq)	1,23
NO ₂ + H ⁺ + e ⁻ ↔ HNO ₂	1,09
NO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ↔ NO + H ₂ O	1,05
NO ₃ ⁻ + 3 H ⁺ + 2 e ⁻ ↔ HNO ₂ + H ₂ O	0,96
NO ₃ ⁻ + 4 H ⁺ + 3 e ⁻ ↔ NO + 2 H ₂ O	0,92



PARTIE II
MATÉRIEL ET MÉTHODES

I- PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau I-1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau I-1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude :

- | | |
|---|---|
| ▪ Anhydride phtalique: 97%; Fluka | ▪ TiO ₂ : 99% ; Riedel-de Haën |
| ▪ 8-Hydroxyquinoline sulfate: 98%; Aldrich | ▪ HCl : 32%; Riedel-de Haën |
| ▪ CuSO ₄ ·5H ₂ O : 99%, Na ₂ SO ₄ : 99%; Acros | ▪ NaCl: 99,5%; Fluka |
| ▪ Méthanol : 99,9 %; Sigma Aldrich | ▪ KNO ₃ : >99%; Fluka |
| ▪ Acide acétique : 99%; Acros | ▪ Acétate d'ammonium: 99%; Aldrich |
| ▪ H ₂ SO ₄ : 99 %; Acros | ▪ Nitrite de sodium: pour analyses ; Merck. |
| ▪ Fe ^{III} ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O: 97%, Acros | ▪ FeSO ₄ ·7H ₂ O: 99,5%; Riedel-de Haën |
| ▪ Acide glycolique : 99% ; Acros | ▪ Bicarbonate de sodium: 99,7% ; Fluka |
| ▪ Acide maléique : ≥99,5 % ; Aldrich | ▪ Carbonate de sodium: 99,8% ; Prolabo |
| ▪ Acide malonique : ≥99 % ; Fluka | |
| ▪ Acide glyoxylique : 98 % ; Fluka | |
| ▪ Acide malique : 99 % ; Acros | |
| ▪ Acide oxalique : ≥ 99,5 ; Fluka | |
| ▪ Acide 4-hydroxybenzoïque : 99,5%; Acros | |
| ▪ Acide formique : 99%; Acros | |
| ▪ Ag ₂ SO ₄ : Riedel-di-Haen | |
| ▪ Benzoquinone : 99,5 %; Fluka | |
| ▪ Hydroquinone : 99 %; Aldrich | |

II- LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

II-1 REACTEUR ÉLECTROCHIMIQUE

La dégradation de la matière organique par le procédé électro-Fenton a été réalisée dans une cellule électrochimique non divisée à deux électrodes de capacité maximale de 0,25 L (Figure II-1). L'électrode de travail est constituée de feutre de carbone (Carbone Lorraine 4,5 × 16 cm), un matériau souple, résistant et facile à manipuler. La contre électrode est une grille

de platine ($4,5 \times 3,1$ cm) ou une électrode de diamant dopé au bore (BDD) de surface 25 cm^2 . Le courant appliqué entre ces électrodes est assuré par une source d'alimentation stabilisée « HAMEG International », model HM8040-3. De l'air comprimé a été barboté au préalable dans les solutions à traiter à travers un verre fritté à température ambiante pendant une dizaine de minutes avant le début d'électrolyse afin d'assurer la saturation du milieu en oxygène. Une concentration de 50 mM de sulfate de sodium (Na_2SO_4) est ajoutée à la solution comme électrolyte support.

Le sulfate de fer servant de catalyseur à la réaction de Fenton est ajouté au milieu réactionnel avant le début d'électrolyse. Le milieu est acidifié avec de l'acide sulfurique à $\text{pH} \approx 3$ pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes.

Les solutions sont homogénéisées par un barreau magnétique et les échantillons ont été prélevés manuellement par une micropipette à des intervalles de temps réguliers.

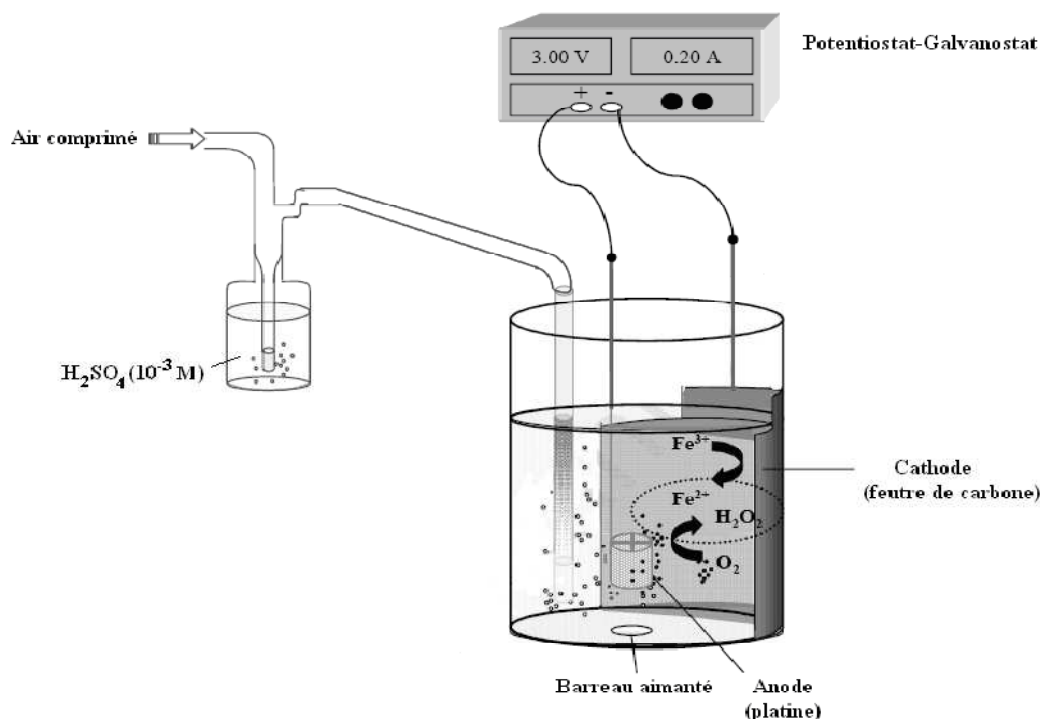


Figure II-1 : Réacteur électrochimique

II-2 RÉACTEUR PHOTOCHEMIQUE

Les études de minéralisation de l'anhydride phtalique, du 8 hydroxyquinoléine ainsi que du lixiviat de la décharge de Jebel Chakir ont été réalisées dans un photoréacteur de 1,4 L (Figure II-2) équipé d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure, qui fonctionne au voisinage de la température ambiante (Heraeus-Noblelight NNI 40/20). La lampe UV est protégée de la solution par un tube en quartz placé en position axiale. L'excitation des atomes

de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. La lampe possède une puissance nominale électrique de 40 W. Un rayonnement monochromatique de 253,7 nm est émis avec un flux photonique incident de $1,12 \times 10^{-5}$ Einstein s^{-1} . Cette longueur d'onde correspond à la raie de résonance du mercure. Ce photoréacteur comporte une double paroi pour la circulation à contre-courant d'eau de refroidissement du système. Le mélange de la solution a été assuré par une pompe.

Le H_2O_2 et le Fe^{3+} sont introduits dans le photo-réacteur 5 min après l'allumage de la lampe UV. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe pour se protéger du rayonnement UV émis d'une part et éviter toute réaction impliquant la lumière solaire d'autre part.

Les prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers.

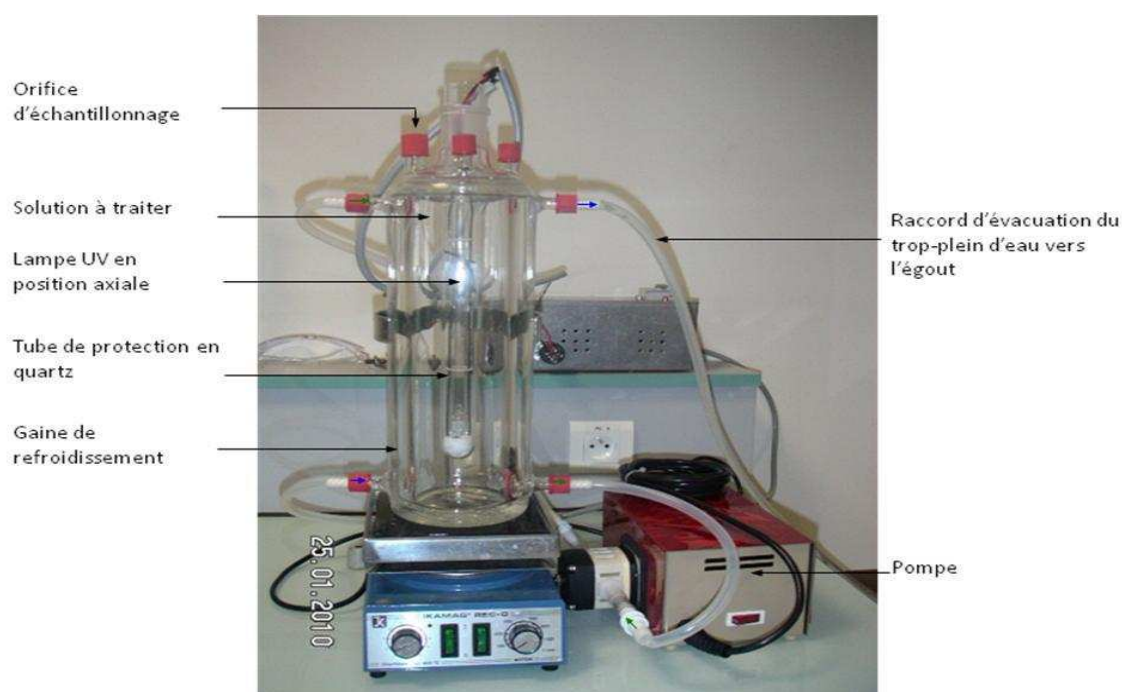


Figure II-2: Réacteur photochimique

II-3- DISPOSITIF D'UNE DÉCHARGE GLISSANTE (Glidarc)

Le dispositif expérimental de la décharge glissante est schématisé dans la figure II-3. Le réacteur est constitué d'une cuve de 500 mL pourvue d'une double enveloppe pour la circulation à contre-courant de l'eau de refroidissement. L'alimentation électrique est assurée par un transformateur électrique délivrant à la sortie un courant périodique d'environ 100 mA sous une tension de 9000 V, la puissance injectée est donc de 900 W. La connexion entre le

générateur et les électrodes est assurée par des câbles électriques standards conformes aux normes en vigueur. Les jonctions électriques sont soigneusement protégées de tout choc électrique.

Les électrodes sont préparées à partir d'un profil plat d'aluminium en forme de T (figure II-4) d'environ 2 mm d'épaisseur et sont disposées verticalement et symétriquement par rapport à l'axe du réacteur passant par la buse d'admission de jet cylindrique de diamètre 1 mm à un écartement minimum (e) de l'ordre de 3,5 mm.

Le gaz employé est de l'air provenant directement d'un compresseur. L'air passe dans un barboteur rempli d'eau, avant de passer à travers un débitmètre à bille monté en série, travaillant dans une gamme de 0 à 1000 L h⁻¹.

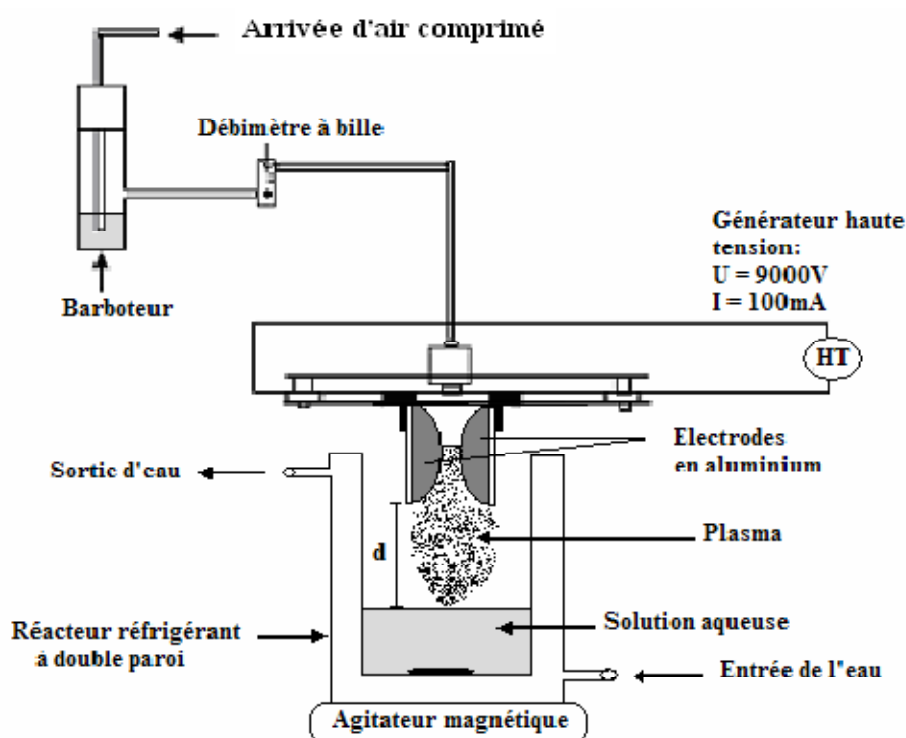


Figure II-3 : Dispositif expérimental du Glidarc.

Lorsque le circuit se ferme, il s'établit un arc électrique à l'endroit où la distance inter-électrodes est la plus courte. Une forme particulière donnée aux électrodes leur confère une géométrie divergente et facilite ainsi le déplacement de l'arc sous l'effet du flux du gaz plasmagène qui va souffler l'arc ainsi formé et le fait glisser le long des bordures des électrodes dans la direction de l'axe du réacteur. Avant la rupture et l'éclatement, un nouvel arc se renouvelle et le cycle reprend, il se produit donc un panache de plasma engendré par l'arc glissant et le gaz l'entourant (Fig II-4).

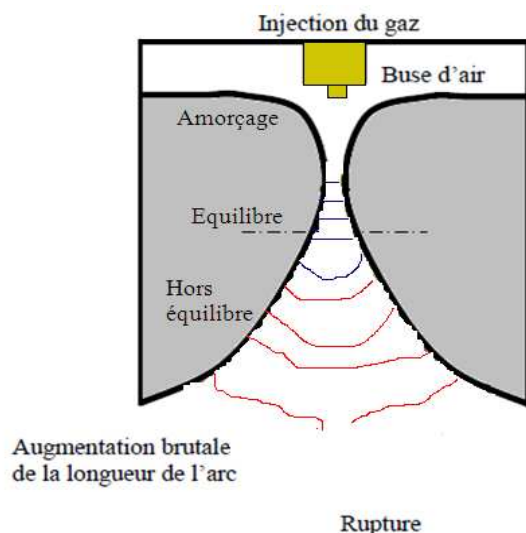


Figure II-4 : Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante.

Le volume de l'échantillon traité est de 200 mL. Le débit du gaz est fixé à 650 L h^{-1} et la distance entre les électrodes et l'échantillon est de 2,5 cm.

III- LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour suivre l'évolution des concentrations des composés organiques et minéraux lors des électrolyses.

III-1 CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE (CLHP)

Parmi les techniques chromatographiques dont la phase mobile est un liquide, la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est la plus connue. Son champ d'application recouvre une gamme très large de famille de composés organiques incluant les composés non analysable avec la chromatographie en phase gazeuse tels que les composés thermosensibles ou de masses moléculaires très grandes comme les protéines ou les enzymes. Son succès est dû à la possibilité d'agir de manière très précise sur la sélectivité entre les composés par le choix de la colonne et de la composition de l'éluant, c'est-à-dire, en exploitant les interactions soluté/phase mobile/phase stationnaire.

Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par la phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité du composé et donc son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. On peut ainsi, en

faisant varier la composition des phases, jouer sur la qualité de la séparation et le temps de rétention.

Les composés organiques ont été dosés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) à l'aide d'une chaîne d'analyse Merck Lachrom composée de :

- Dégazeur (L-7614) ;
- Pompe d'injection Merck Lachrom L-7100 équipée d'une boucle d'injection de 20 μL ;
- Colonne en phase inversée Purospher RP-18, 5 μm ; 4,6 cm \times 25 cm, Merck pour la détection des composés aromatiques ;
- Colonne pour la chromatographie à exclusion d'ions (C_{18} de type Acclaim OA, 4 mm \times 250 mm) pour les acides carboxyliques;
- Four Merck L-7350 (température constante à 40 $^{\circ}\text{C}$) ;
- Détecteur UV-visible Merck L-7455, réglé sur la longueur d'onde d'absorption maximale du composé étudié.

Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse EZChrom Elite 3.1.

III-1-1 Analyses des polluants

Les échantillons de colorants ont été prélevés au cours des électrolyses et analysés par CLHP. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage externe construites à partir des standards. La linéarité des courbes d'étalonnage dans l'intervalle de concentration étudiée était dans tous les cas supérieure à 99%.

Les conditions de détection chromatographique (composition de la phase mobile, temps de rétention, longueur d'onde, etc.) des polluants étudiés (anhydride phtalique et 8-hydroxyquinoline sulfate (8-HQS)) sont regroupées dans le tableau III-1. La détection a été faite à la longueur d'onde maximale d'absorption du composé étudié.

Tableau III-1 : Paramètres d'analyse chromatographique :

Polluants	Composition de la phase mobile			Débit (mL min^{-1})	Longueur d'onde (nm)	Temps de rétention (min)
	eau (%)	Méthanol (%)	Acide acétique (%)			
A phtalique	24	75	2	0,8	232	9
8HQS	89	10	1	0,6	240	20

III-1-2 Analyse des intermédiaires aromatiques

Au cours de la dégradation des différents polluants par le procédé électro-Fenton, on remarque l'apparition d'intermédiaires réactionnels résultant de l'addition des radicaux hydroxyles sur les noyaux aromatiques des molécules initiales. Ces intermédiaires réactionnels peuvent être plus toxiques que la molécule mère ce qui nécessite leur identification, leur suivi et leur quantification au cours du traitement.

L'identification des intermédiaires s'est faite par comparaison des temps de rétention et des spectres UV-visible avec ceux des composés standards. Lorsqu'on trouve une concordance dans les caractéristiques, un troisième échantillon contenant un mélange de solution et de produit de référence est analysé par CLHP. Lorsque l'aire du pic du chromatogramme de l'intermédiaire étudié augmente proportionnellement à l'ajout de standard, on peut considérer alors que l'intermédiaire et la référence sont identiques. Les concentrations sont calculées à partir de courbes de calibration obtenues dans les mêmes conditions que celles des échantillons prélevés.

III-1-3 Analyse des acides carboxyliques

L'oxydation intensive de l'anhydride phtalique et du 8-hydroxyquinoline sulfate fragilise les noyaux aromatiques et conduit à leur rupture. Les composés émanant de la rupture des noyaux sont les acides carboxyliques.

La séparation et analyse des acides carboxyliques provenant de la minéralisation des deux polluants est réalisée dans les conditions citées dans le tableau II-3 :

Tableau III-2 : Paramètres d'analyse chromatographique des acides carboxyliques provenant de l'électrolyse de l'anhydride phtalique et du 8-hydroxyquinoline sulfate :

	Anhydride phtalique	8 HQS
Colonne	C ₁₈ de type Purospher RP 18, 5µm (4,6 ×250 mm)	Supelcogel H, (4,6 ×250 mm)
Détecteur	DAD-UV Visible L-7455	Dionex AD20
Pompe	L-7100	Alltech (Model 426)
Température	40°C	25 ± 0,2°C
Débit	0,8 mL min ⁻¹	0,8 mL min ⁻¹
Phase mobile	Méthanol / eau / acide acétique 74 / 24 / 2	l'acide ortho-phosphorique 0,1%
Pression	201 bars	-
Volume d'injection	20 µL	20 µL
Longueur d'onde	232 nm	240 nm

III-2 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE (CI)

La chromatographie ionique (CI) est une technique qui s'apparente à la CLHP mais qui présente cependant suffisamment de particularités. Elle est adaptée à la séparation des ions minéraux et de toutes sortes de molécules organiques ioniques ou ionisables. La phase mobile est constituée par un milieu aqueux ionique et la phase stationnaire par un solide qui se comporte comme un échangeur d'ions.

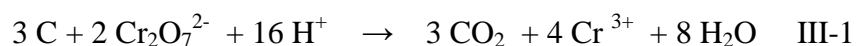
La progression et la séparation des composés de l'échantillon reposent sur des phénomènes d'échanges ioniques. On distingue deux situations :

- Si on cherche à séparer des espèces cationiques (type M^+), on choisit une colonne appelée cationique dont la phase stationnaire comporte des sites aptes à échanger les cations. Une telle phase est constituée, par exemple, par un polymère greffé avec des groupements $-SO_3H$ (c'est par conséquent l'équivalent d'un polyanion).
- En revanche, si on cherche à séparer des anions (type A^-), on choisit une colonne dite anionique. Celle-ci est obtenue, par exemple, à partir d'un polymère comportant des groupements ammonium).

Dans cette étude, l'appareil utilisé pour l'analyse des ions minéraux était un système Dionex ICS-1000. L'acquisition des données est réalisée grâce au logiciel «Chroméléon». Ce système est équipé soit d'une colonne anionique (AS4A-SC) soit d'une colonne cationique (CS12A) de 4 mm de diamètre et de 25 cm de longueur couplée à un détecteur conductimétrique DS6. Dans le cas du dosage des anions, la phase mobile est constituée d'un mélange de $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$). L'emploi du tampon CO_3^{2-}/HCO_3^- permet une détection des pics en un temps très court, c'est-à-dire une élution rapide des ions. Une boucle d'injection de 50 mL a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 2 mL min^{-1} . Un courant de suppression SRS (suppresseur auto régénérant) de 30 mA a été appliqué pour augmenter la conductivité des ions à analyser par rapport à celle de l'éluant utilisé. Son rôle est de supprimer les ions de l'éluant, et par conséquent, la conductivité de l'éluant afin que l'ion à analyser soit mieux détecté sur le chromatogramme. Dans le cas du dosage des cations, la phase mobile était constituée de 9 mmol L^{-1} d'acide sulfurique, le débit étant fixé à 1 mL min^{-1} et le courant de suppression appliqué est de 53 mA. L'évolution des ions inorganiques libérés au cours de l'électrolyse est suivie à partir des courbes d'étalonnage qui ont été réalisées avec les sels suivants: nitrate de potassium pour le dosage des nitrates, sulfate de sodium pour les ions sulfates et oxalate d'ammonium pour les ions ammonium.

III-3 DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène est définie comme étant la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dissoutes. Ces dernières sont oxydées par le bichromate de potassium en milieu acide fort (H₂SO₄) et au reflux pendant 2 heures.



La préparation des échantillons a été réalisée suivant la méthode décrite par Knechtel [175]. Les tubes fermés hermétiquement sont ensuite mis dans un bain sec (réacteur DCO – HANNA modèle C 9800) à 150°C pendant 2 heures.

La mesure de la DCO est effectuée par un photomètre : C 214 Multiparameter Bench Photometer de la marque HANNA.

III-4 ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT)

A cause de sa grande diversité, le carbone organique est susceptible d'être oxydé par les procédés chimiques ou biologiques. Le dosage du COT se révèle être très adapté dans le cas où une partie de ce carbone échappe à ses mesures chimiques ou biologiques. La valeur du COT détermine complètement les composés difficilement oxydables chimiquement et non biodégradables qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents. Pour déterminer la teneur en carbone total, les molécules organiques doivent être converties en une forme moléculaire susceptible d'être mesurée quantitativement. Cette forme moléculaire est le dioxyde de carbone (CO₂). La conversion nécessite des oxydants chimiques ou de l'énergie thermique (T = 680 °C en présence d'un catalyseur en platine) et de l'oxygène pur pour convertir le carbone organique en carbone minéral (CO₂).

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu Vcsh équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC). Les échantillons acidifiés à 1% par de l'acide chlorhydrique sont soumis préalablement à un barbotage d'azote exempt de dioxyde de carbone et ce afin d'éliminer toute trace de CO₂ de la solution. Une cinquantaine de microlitres est ensuite prélevée automatiquement pour être analysée. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux meilleures valeurs (les plus proches) obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été effectuées par des solutions standards d'hydrogénophthalate de potassium.

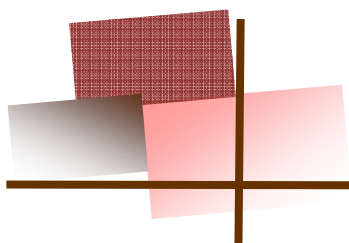
III-5 MESURE DE LA TOXICITÉ

La toxicité potentielle des différents polluants étudiés et celle de leurs intermédiaires formés au cours du traitement électro-Fenton ont été déterminées à l'aide du luminomètre BERTHOLD AutoLumat Plus LB 953, selon la méthode Microtox[®] suivant le procédé international (OIN 11348-3). Ce test est basé sur la mesure de la bioluminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri* (LUMISTox LCK 487, fournies par Hach Lange France SAS) exposées aux échantillons. Deux valeurs de l'inhibition de la luminescence en (%) ont été calculées après un temps d'exposition de 5 et 15 minutes aux échantillons à 15 °C. Le pourcentage d'inhibition de la bioluminescence des bactéries est calculé à partir de la relation suivante:

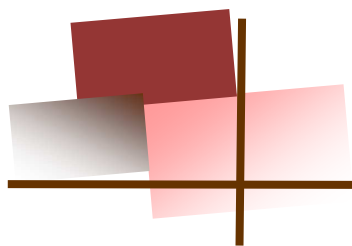
$$Inhibition (\%) = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad \text{III-2}$$

Où I_0 représente la bioluminescence initiale des bactéries (sans échantillon), I représente la bioluminescence des bactéries après un temps t d'incubation dans le système après exposition aux échantillons et $R = \frac{RLU_{blanc}(t \text{ min})}{RLU(bactérie)}$

Le protocole et les étapes de mesure de la luminescence sont détaillés dans l'annexe 3.



PARTIE III
RÉSULTATS ET DISCUSSION



CHAPITRE I
IDENTIFICATION DES PRODUITS
PRESENTS DANS LES LIXIVIATS DE JEBEL
CHAKIR

I- CARACTÉRISATION DU LIXIVIAT DE LA DÉCHARGE CONTROLÉE DE JEBEL CHAKIR

I-1- CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DU LIXIVIAT DE LA DÉCHARGE DE JEBEL CHAKIR

La quantité de Lixiviat nécessaire à ce travail a été prélevée à partir d'un bassin de stockage des Lixiviats intermédiaires. Cet échantillon a été transporté directement au laboratoire où il a été conservé à 4 °C.

Le tableau ci-dessous présente quelques caractéristiques du lixiviat de la décharge de Jebel Chakir.

Tableau I-1 : Les principales caractéristiques physico-chimiques des lixiviats de Jebel Chakir :

Paramètres	Valeur
Température	29,8°C
DCO ₀ (mg L ⁻¹)	10200
COT (mg L ⁻¹)	4940
pH	8,15
Conductivité (mS cm ⁻¹)	39,7 à 23°C
[Fe] complexés (mmol L ⁻¹)	0,135

Le lixiviat prélevé est un mélange liquide brunâtre ayant un pH alcalin, il possède une valeur très importante de la demande chimique en oxygène (DCO) témoignant de la forte présence de la matière organique dans cette matrice.

La valeur de la DCO est beaucoup plus importante que la valeur standard exigée par les normes Tunisiennes NT 106.002 (annexe 3) relatives aux rejets publics et qui est de l'ordre de 1000 mg L⁻¹ d'où la nécessité de traiter ce rejet avant son renvoi au réseau de l'ONAS.

La conductivité du lixiviat est aussi élevée à cause de la présence des ions inorganiques tels que les sulfates et les chlorures.

Il est aussi à signaler que ces lixiviats contiennent une quantité assez importante de fer qui peut jouer le rôle de catalyseur lors du traitement par les procédés Fenton.

I-2- IDENTIFICATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PRÉSENTE DANS LE LIXIVIAT DE JEBEL CHAKIR

La Matière Organique (MO) constitue une matrice particulièrement délicate à étudier mais surtout à identifier. Les procédures de caractérisation par fractionnement chimique (selon la polarité) et physique (selon la taille) présentent des limites liées à la complexité de la matrice. Toutefois, une caractérisation précise est nécessaire pour essayer de comprendre l'origine de la matière organique, les mécanismes de sa genèse ainsi que les méthodes de traitement convenables.

Ainsi, dans l'objectif d'accéder à la composition de la matière organique du lixiviat, nous avons choisi d'utiliser une technique apportant directement une identification de niveau structural : la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG/SM).

D'une manière générale, la plupart des techniques de caractérisation demande des opérations préalables avant l'analyse de la matière organique. Elles requièrent souvent de travailler sur des échantillons suffisamment concentrés et purifiés. L'extraction trouve alors un intérêt indéniable pour ces travaux à caractère plus fondamental nécessitant un contrôle rigoureux des conditions expérimentales. L'extraction, qui sous-entend la séparation de la phase organique de la phase aqueuse contenant les espèces minérales s'avère même indispensable à de nombreux outils de caractérisation pour limiter les interférences lors de l'étude structurale des matières organiques.

La séparation de la fraction organique du lixiviat de Jebel Chakir a été réalisée par des extractions liquide-liquide successives en utilisant 30 mL de dichlorométhane suivie d'un séchage avec le Na₂SO₄ anhydre et un passage sur une colonne de gel de silice.

I-2-1- Conditions chromatographiques d'analyse

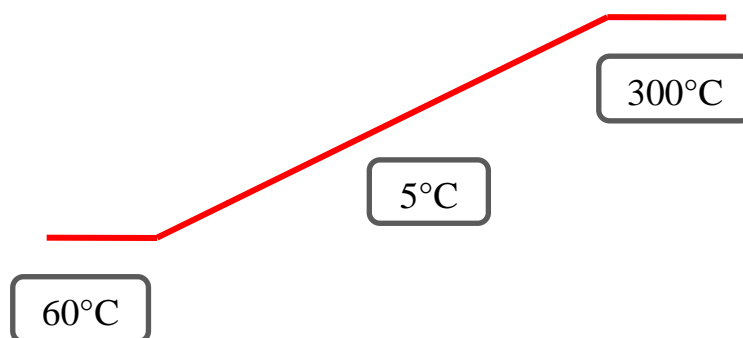
L'identification des contaminants organiques par GC/MS a été réalisée dans les conditions suivantes :

Tableau I-2 : Conditions chromatographiques utilisées en GC/MS :

Appareil	Agilent serie 6890
Détection	Détecteur à impact électronique Agilent 5973
Colonne	HP19091L-133T (30m × 250µm × 0,5 µm)
Phase stationnaire	50% phényl-méthyl-siloxane
Pression	0,92 bar

Débit	1,5 mL min ⁻¹
Vélocité moyenne	45 cm sec ⁻¹
Volume d'injection	1 µL
Température d'injection	250°C

Le programme de température était le suivant :



L'analyse qualitative par chromatographie gazeuse du lixiviat brut donne le chromatogramme présenté dans la figure I-1 :

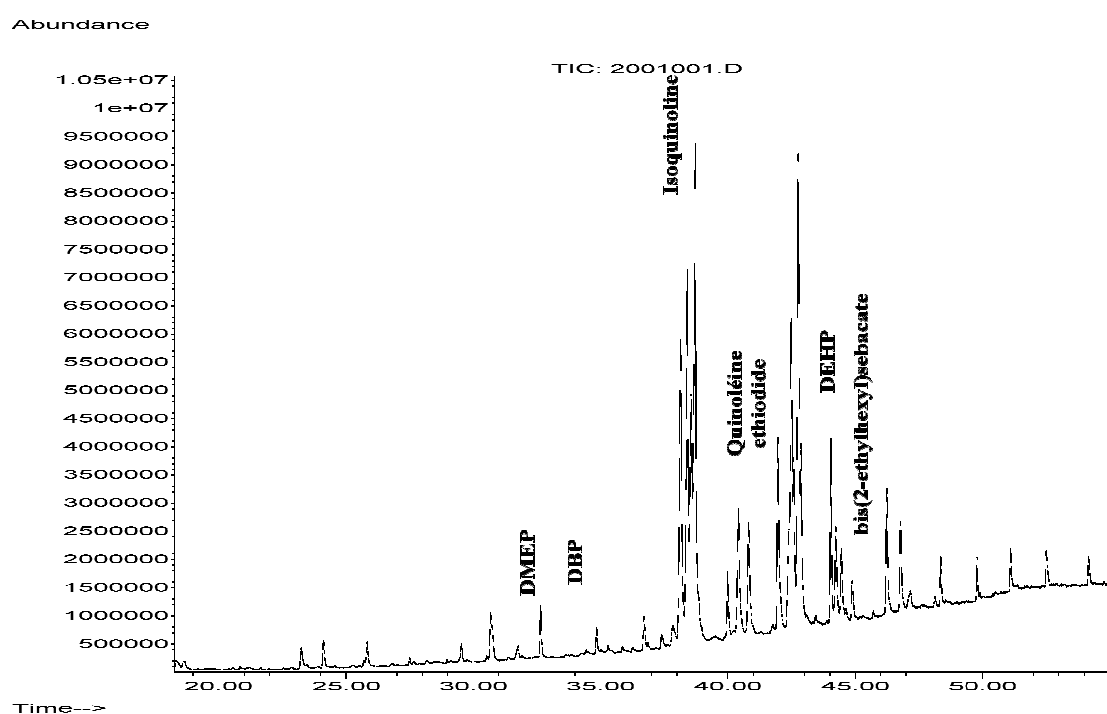


Figure I-1 : Chromatogramme par GC/MS de l'extrait par le dichlorométhane du lixiviat brut

L'identification de la matière organique est réalisée en comparant les spectres de masse des produits présents dans la matrice avec ceux des standards qui sont enregistrés dans la bibliothèque de l'appareil.

Le tableau suivant présente la liste des composés organiques présents dans le lixiviat de la décharge de Jebel Chakir.

Tableau I-3 : Liste des produits présents dans les lixiviats de la décharge de Jebel Chakir :

Identification	Formule chimique	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Temps de rétention	Qualité du pic
1,2-diphenyl cyclobutane	C ₁₆ H ₁₆	208,13	29,53	80
1,1'-(1,2cyclobutanediyl) bis-trans-benzène	C ₁₆ H ₁₆	208,13	30,68	91
1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methoxyethyl)ester = DMEP	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	282,11	32,64	93
butylphtalate DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278,15	34,85	96
1,3,3-trimethyl-1-phthalanol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178,10	35,29	59
1-(1,1-dimethylethyl)-4-ethenyl benzene	C ₁₂ H ₁₆	160,13	35,86	60
4 phenylcyclohexane	C ₁₂ H ₁₄	158,11	36,71	58
octadecamethyl cyclononsiloxane	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉	666,17	36,89	27
Propenedinitrile,(phenylmethylene)	C ₁₀ H ₆ N ₂	154,05	37,40	72
1H-purin-6-amine,[2-fluorophenyl]	C ₁₂ H ₁₀ FN ₅	243,09	37,84-44,89	59
isoquinoline	C ₉ H ₇ N	129,06	38,15	80
quinoline ethiodide	C ₁₁ H ₁₂ IN	285,00	38,55-40,42	64
propanedinitrile,(2-methylphenyl)	C ₁₀ H ₈ N ₂	156,07	38,72	59
1,2-dihydro-1-methyl-2,3,1-benzodiazaborine	C ₈ H ₉ BN ₂	144,09	39,99	49
1,2-dimethyl-3-butenyl benzene	C ₁₂ H ₁₆	160,13	41,97	58
alpha-bromo-p-xylène	C ₈ H ₉ Br	183,99	42,58	40
benzeneacetonitrile,alpha-methylene	C ₉ H ₇ N	129,06	42,87	43
DEHP	C ₂₄ H ₃₈	390,28	44,04	91
ethyl-2-fluoro-5-phenyl-4-pentenoate	C ₁₃ H ₁₅ FO ₂	222,11	44,24	44

bis(2-ethylhexyl)sebacate	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	426,37	46,24	91
cyclododecasiloxane	C ₂₄ H ₇₂ O ₁₂ Si ₁₂	888,23	52,51	80

Ce tableau ne présente qu'une partie de la matière organique présente dans le lixiviat de Jebel Chakir. On peut groupés les polluants identifiés en plusieurs familles.

Les composés aromatiques : tels que le 1,2-diphényl cyclobutane ; le 1,1' (1,2cyclobutanediyl) bis-trans-benzène ; le 1-(1,1-diméthylethyl)-4-éthényl benzène ; le 1,2-diméthyl-3-butenyl benzène et le 4 phénylcyclohexane.

Les phtalates : comme le DMEP, le DEHP, le DBP et le 1,3,3-triméthyl-1-phthalanol. Ils sont principalement utilisés comme plastifiants pour rendre le PVC souple et flexible [176]. Les phtalates sont présents aussi dans de nombreux produits de consommation courante tels que les emballages alimentaires, les revêtements de sol, le matériel médical... Ils sont peu liés à leur matrice donc ils migrent rapidement d'où leur présence à des concentrations assez importantes dans les lixiviats (supérieur à 460 µg L⁻¹) [177-182].

Autre plastifiants : le bis(2-ethylhexyl)sebacate.

Les siloxanes : Le cyclododecasiloxane et l'octadecaméthyl cyclononsiloxane. Les siloxanes peuvent être trouvés dans les cosmétiques, les déodorants, les enduits hydrophobes pour pare-brise et dans certains savons. Ils ont été identifiés dans les lixiviats de décharge [183].

Les composés bromés : tels que le 1,2-dihydro-1-méthyl-2,3,1-benzodiazaborine et le alpha-bromo-p-xylène. Ce sont des produits utilisés généralement comme retardateur de flamme.

Les quinoléines : telles que l'isoquinoléine et la quinoléine éthiodide. La quinoléine et ses dérivés azotés polycycliques sont extraits du goudron de houille, du schiste bitumeux ou du pétrole. Ils sont utilisés comme solvants dans l'industrie des colorants et des peintures comme ils sont présents dans les produits pharmacologiques et antiseptiques. A cause de leur grande solubilité et leur faible biodégradabilité, les quinoléines sont classées parmi les polluants les plus présents dans les eaux souterraines et le sol [184]. Les quinoléines ont été aussi identifiées dans 9 échantillons de lixiviats prélevés de différentes décharges au Japon [185].

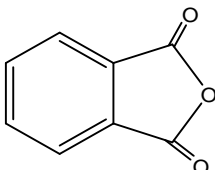
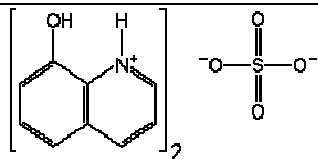
➤ Pour la suite du travail, nous avons choisi deux molécules modèles appartenant chacune à une des familles de polluants organiques présents dans le lixiviat de Jebel Chakir.

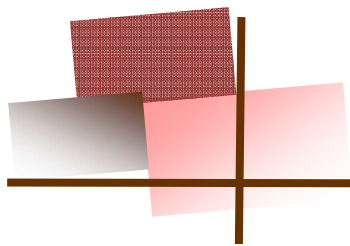
L'anhydride phtalique a été choisi comme molécule modèle de la famille des phtalates vu qu'il constitue le composé principal pour la fabrication de ces derniers.

De la famille des quinoléines nous avons choisi le 8-hydroxyquinoléine sulfate qui est utilisé comme fongicide et bactéricide. Ces deux molécules vont être traitées par la suite par les différents procédés d'oxydation avancée.

Le tableau I-4 présente la formule chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques des deux molécules étudiées.

Tableau I-4 : Propriétés physico-chimiques des deux polluants étudiés :

	Anhydride phtalique	8-hydroxyquinoléine sulfate
Formule semi-développée		
Formule brute	$C_8H_4O_3$	$C_{18}H_{16}N_2O_6S$
Masse molaire	148,11	388,44
Etat physique	Cristaux blancs brillants	Poudre cristalline jaune
Température d'ébullition	284°C	-
Solubilité dans l'eau ($g L^{-1}$) à 20°C	6,2	100



CHAPITRE II
TRAITEMENT DES PHTHALATES PAR
LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

I- INTRODUCTION

Les phtalates représentent un groupe de composés organiques employés couramment comme plastifiants pour améliorer la flexibilité et la longévité des plastiques à base de polychlorure de vinyle (PVC) (la proportion des phtalates peut atteindre jusqu'à 50% dans certains produits, notamment dans les sacs en plastique). Puisqu'ils ne sont pas chimiquement liés au polymère, les phtalates peuvent s'échapper des produits pendant l'utilisation ou après disposition. En outre, plusieurs usines produisent de grandes quantités d'eau usagée contenant des concentrations élevées de phtalates.

Les phtalates sont considérés comme les polluants les plus redoutés à cause de leur effet de perturbateurs endocriniens. Six phtalates ont été reconnus comme des polluants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement aux états unis (USEPA), à savoir, le di-méthyl phthalate (DMP), le di-éthyl phthalate (DEP), le di-n-butyl phthalate (DnBP), le benzyl butyl phthalate (BBP), le DEHP et le di-octyl phthalate (DOP). A cause de la forte abondance d'objets contenant des phtalates dans les déchets solides municipaux, une concentration très élevée de ces derniers a été trouvée dans les lixiviats (supérieure à $460 \mu\text{g L}^{-1}$ dans certains lixiviats) [177].

Par conséquent, en raison de leur importante production et consommation ainsi que leur haute toxicité, il s'avère nécessaire de développer des méthodes de traitement économiques et écologiques capables d'éliminer ces polluants.

Les traitements les plus utilisées pour l'élimination des phtalates sont les traitements biologiques qui sont basés sur l'utilisation des microorganismes sous des conditions aérobies [186] ou anaérobies [187]. Cependant, des études ont montrés que les phtalates à longue chaîne carbonée sont faiblement dégradés [188] et peuvent être considérés comme récalcitrants aux traitements biologiques [189].

D'autre part, plusieurs études ont montrés que les procédés d'oxydation avancée (POA) représentent une alternative économique et écologique très efficace pour l'élimination de la majorité des polluants organiques persistants (POPs) [190-193].

Dans ce travail, nous allons nous intéresser au traitement de l'anhydride phtalique (molécule modèle appartenant à la famille des phtalates) par différents procédés d'oxydation avancée.

II- TRAITEMENT DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE PAR PLASMA D'AIR HUMIDE

II-1 INTRODUCTION

Dans cette partie nous allons étudier l'oxydation de l'anhydride phtalique par plasma d'air humide. Ce procédé combine plusieurs types de POA simultanément et grâce à son caractère oxydant, il permet de dégrader efficacement les polluants organiques biorécalcitants.

En premier lieu, certaines propriétés du plasma non thermique seront étudiées avant la détermination des conditions expérimentales de dégradation, à savoir, la nature et la concentration du catalyseur. Par ailleurs, l'évolution du carbone organique total sera suivie en fonction du temps de traitement.

II-2- MISE EN ÉVIDENCE DES PROPRIÉTÉS DU PLASMA

II-2-1- Suivi du pH et de la conductivité

Un volume de 0,2 L d'une solution de soude 10^{-2} M est soumis à l'effluage électrique de la décharge d'arc glissant avec un débit d'air $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$ et à une distance de 2,5 cm entre la surface du liquide et le plasma. A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements effectués à partir de la solution traitée sont analysés afin de suivre l'évolution du pH. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure II-1.

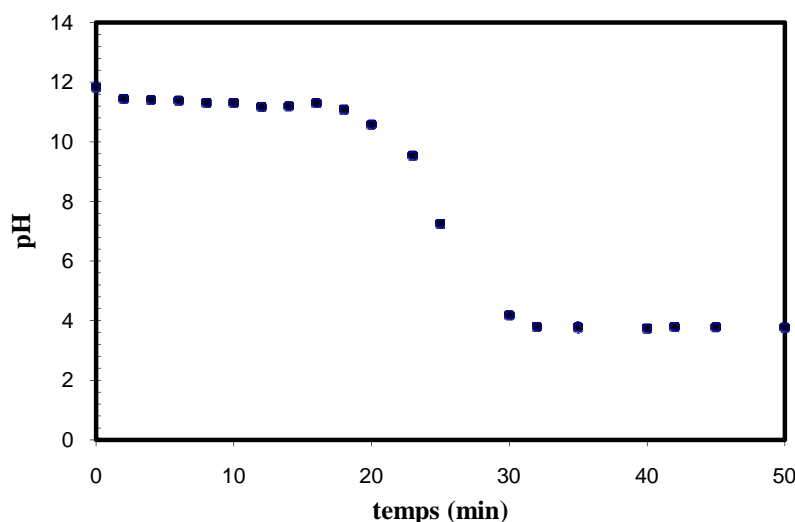


Figure II-1: Évolution du pH d'une solution de soude 10^{-2} M au cours du traitement par plasma d'air humide : $V = 0,2 \text{ L}$; $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$; $d = 2,5 \text{ cm}$.

La figure II-1 montre que le pH de la solution ne change pas pendant les 15 premières minutes et qu'au bout de vingt minutes d'exposition au plasma d'air humide, le pH décroît de

12 à 4. Ceci peut être expliqué par le pouvoir tampon du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ ($\text{pK}_a = 3,3$) [194].

D'autre part, la diminution du pH peut être expliquée par l'augmentation de la quantité de NO au cours du temps ; un composé précurseur de la formation de NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_2 et HNO_3 qui sont responsables du pouvoir acide du plasma [195]. Ces espèces sont formées dans la phase gazeuse et à l'interface du plasma/liquide [195]. D'autre part, les espèces NO_2 , N_2O_4 et N_2O_5 sont hydratées dans le milieu aqueux pour générer les acides HNO_2 et HNO_3 [196].

D'autres travaux ont étudié la variation du pH d'une même solution exposée à différents gaz plasmogènes et ont montré qu'avec l'oxygène, l'air ou l'argon, on a toujours la même valeur du pH final [197].

La diminution de la valeur du pH est accompagnée par une augmentation de la conductivité de la solution. En effet, après 50 minutes d'exposition, la conductivité passe de 0 à $2500 \mu\text{S cm}^{-1}$. Ceci peut être expliqué par la formation des ions hydronium H_3O^+ provenant de l'ensemble des bombardements électriques et ioniques durant le traitement (réaction II-1 et II-2) [198].



La réaction II-1 peut avoir lieu directement dans la phase aqueuse ou gazeuse, elle est très rapide et est directement suivie par la formation de l'ion hydronium et du radical hydroxyle.

II-2-2- Suivi des ions nitrites et nitrates

L'étude de l'évolution des ions nitrates et nitrites a été réalisée dans des travaux antérieurs (figure II-2) :

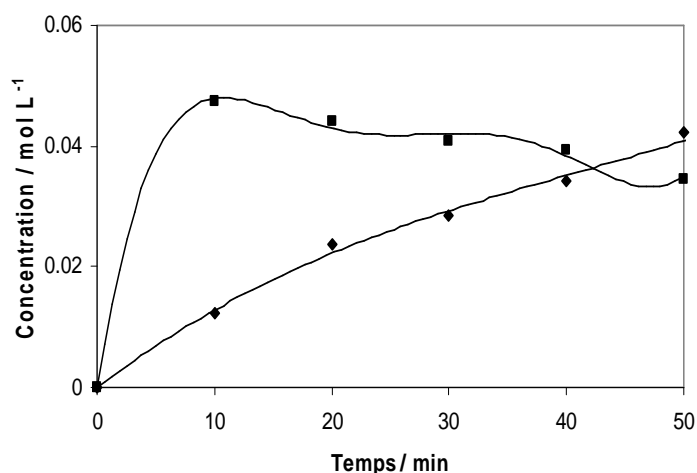


Figure II-2 : Évolution de la concentration des ions NO_3^- et NO_2^- formés lors du traitement de l'eau distillée par plasma d'air humide en fonction du temps de traitement. (◆) NO_3^- , (■) NO_2^- ; $V = 200 \text{ mL}$; $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$; $d = 2,5 \text{ cm}$ [199].

Où Q représente le débit d'air injecté

Cette figure montre que la formation des ions nitrites et nitrates commence dès la première minute d'exposition. La concentration des ions nitrites atteint son maximum au bout de 10 minutes puis commence à diminuer progressivement. Par contre, la concentration des ions nitrates ne cesse pas d'augmenter et après 40 minutes d'exposition elle dépasse celle des nitrites. Ceci peut être expliqué par le fait que les NO_2^- s'oxydent au fur et à mesure pour donner les NO_3^- [194,198].

➤ Pour conclure, on peut dire que le procédé « Glidarc » présente un milieu très chargé en espèces oxydantes à caractère acide, d'où son intérêt pour le traitement des effluents chargés en POPs.

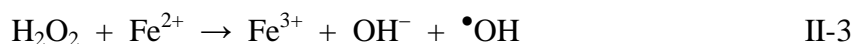
II-3- ÉTUDE DE LA DÉGRADATION DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE

Durant plusieurs années, le procédé de plasma d'air humide a prouvé son efficacité pour le traitement des rejets contenant plusieurs types de polluants organiques [200-203]. Récemment, de nombreuses études ont essayé d'améliorer l'efficacité de ce procédé et de profiter au maximum des espèces réactives formées en le combinant avec d'autres procédés d'oxydation avancée tels que le procédé Fenton [201,204], la photocatalyse hétérogène à travers l'ajout de TiO_2 [205,206] ou même la combinaison des trois procédés [207].

Dans notre étude, nous avons essayé d'étudier l'élimination de l'anhydride phtalique par ces différents procédés en optimisant les conditions opératoires, soit la nature et la concentration du catalyseur employé.

II-3-1- Étude de la dégradation de l'anhydride phtalique par Glidarc/procédé Fenton

Afin d'augmenter l'efficacité du procédé Glidarc et exploiter la quantité excessive de peroxyde d'hydrogène formé dans la phase liquide, il s'avère intéressant d'ajouter une quantité bien déterminée de fer. En effet, l'introduction d'ions ferreux ou ferriques au sein de la solution permet de réagir avec le peroxyde d'hydrogène et de produire une quantité supplémentaire de radical hydroxyle, un oxydant non sélectif et très puissant, selon la réaction de Fenton (réaction II-3) [208-210].



II-3-1-1- Effet de la concentration de Fe²⁺

Une solution d'anhydride phtalique 0,05 mM a été soumise à la décharge électrique glissante sous un débit d'air fixé à 650 L h⁻¹ et à une distance entre la surface de la solution et l'arc glissant de 2,5 cm. Pour assurer le bon fonctionnement du procédé Fenton, le pH de la solution initiale est ajusté à 3 avec de l'acide sulfurique. La concentration des ions ferreux ajoutés varie de 0,1 à 1 mM et l'évolution de la quantité d'anhydride phtalique au cours du temps d'exposition à l'arc glissant est suivie par HPLC.

Les résultats obtenus sont résumés sur la figure II-3.

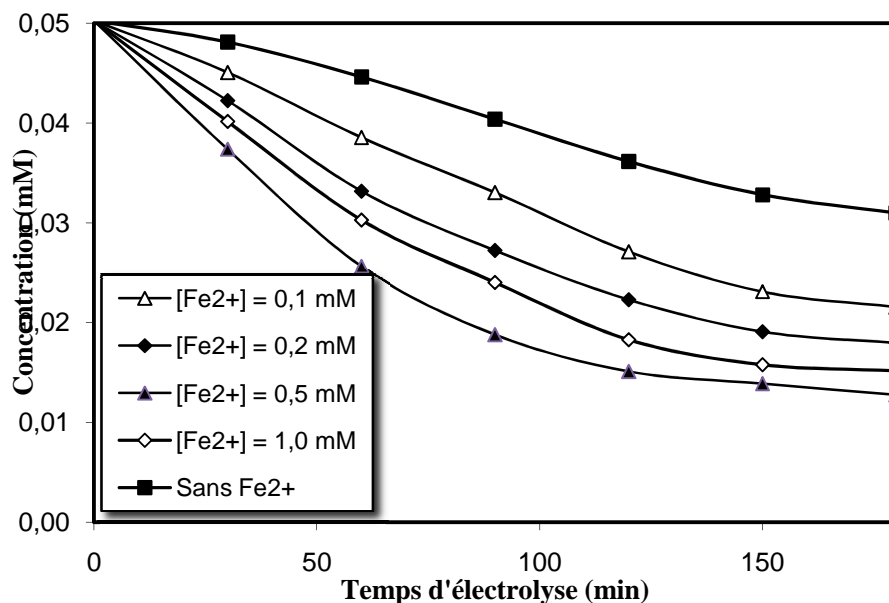
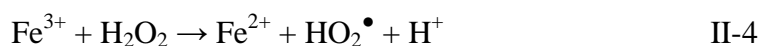


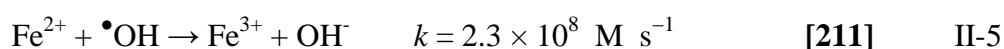
Figure II-3 : Influence de la concentration des ions Fe^{2+} sur la dégradation d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par plasma d'air humide :
 $V = 0,2 \text{ L}$; $C_0 = 0,05 \text{ mM}$; $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$; $d = 2,5 \text{ cm}$.

Il en ressort de ces résultats que l'ajout d'ions ferreux améliore l'efficacité du traitement de l'anhydride phtalique par plasma d'air humide. L'ajout de $0,2 \text{ mM Fe}^{2+}$ permet d'atteindre un taux de traitement de 56% après 120 min de traitement comparé à 28% sans ajout de catalyseur. En effet, la quantité d'ion ferreux ajoutée permet d'augmenter la production des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton (réaction II-3).

Les ions ferriques produits par la réaction de Fenton réagissent à leur tour avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le Fe^{2+} (réaction II-4):



D'autre part, la figure II-3 montre que le taux d'élimination de l'anhydride phtalique dépend aussi de la quantité initiale de Fe^{2+} ajoutée. En effet, l'augmentation de la concentration du catalyseur de $0,1$ à $0,5 \text{ mM}$ fait passer le rendement d'élimination de 46 à 70% après 120 min de traitement. Toutefois, l'ajout excessif du catalyseur agit négativement sur la dégradation du polluant et la cinétique de la réaction redevient lente. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du taux des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles telle que la réaction (II-5) [211,212]:



II-3-1-2- Effet de la concentration de Fe³⁺

L'élimination de l'anhydride phtalique a été conduite dans les mêmes conditions citées précédemment. On a fait varier la concentration initiale de Fe³⁺ de 0,1 à 1 mM. L'ensemble des résultats sont représentés dans la figure II-4 :

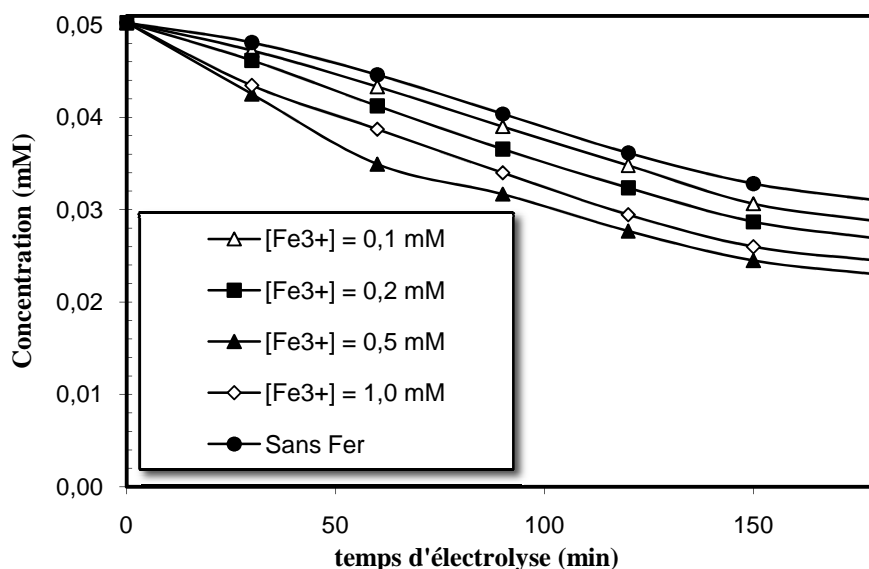
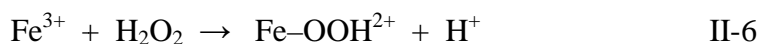


Figure II-4: Influence de la concentration des ions Fe³⁺ sur la dégradation d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par plasma d'air humide :
 $V = 0,2 \text{ L}$; $C_0 = 0,05 \text{ mM}$; $Q = 650 \text{ L h}^{-1}$; $d = 2,5 \text{ cm}$.

Cette figure montre que l'ajout d'ions ferriques permet d'augmenter l'efficacité du système et que l'augmentation de la concentration initiale de ce catalyseur de 0,1 à 0,5 mM fait passer le rendement de transformation de l'anhydride phtalique de 43 à 54% après 180 minutes d'exposition au plasma d'air humide. Toutefois, pour des concentrations très importantes de catalyseur, en l'occurrence 1 mM, la cinétique de dégradation redevient lente. Ceci peut être expliqué par l'apparition de réactions parasites entre le Fe³⁺ et le peroxyde d'hydrogène pour former le radical hydroperoxyde qui est moins réactif que le radical hydroxyle (réactions II-6 et II-7) [213] :



Par conséquent, 0,5 mM est la concentration optimale du catalyseur mais reste à comparer l'efficacité de ces deux catalyseurs à cette même concentration (figure II-5).

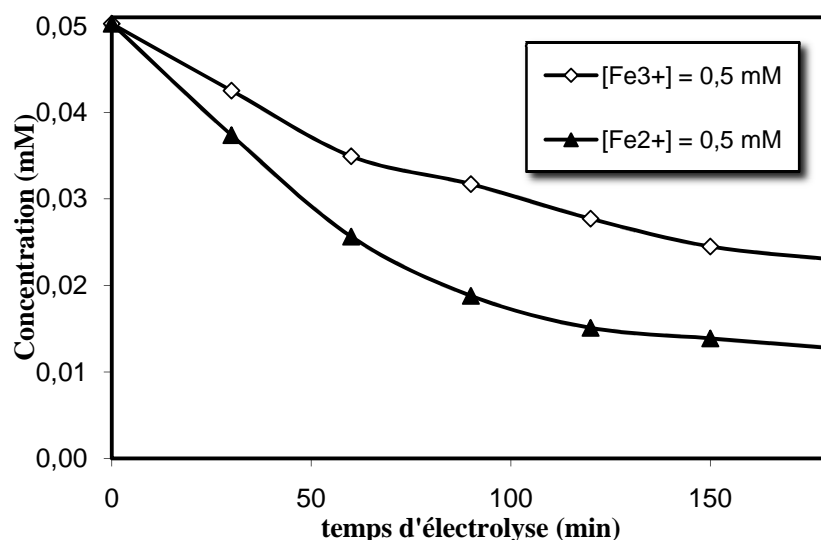


Figure II-5 : Influence de la nature du catalyseur sur la dégradation d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par plasma d'air humide :

$$V = 0,2 \text{ L}; C_0 = 0,05 \text{ mM}; Q = 650 \text{ L h}^{-1}; d = 2,5 \text{ cm}.$$

Cette figure montre qu'à la même concentration, les ions ferreux favorisent une meilleure cinétique de dégradation par rapport aux ions ferriques. Hao et *al.* [207] ont expliqué ce constat par le fait que le Fe^{3+} doit se transformer tout d'abord en Fe^{2+} pour qu'il puisse ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène suivant la réaction de Fenton.

II-3-2- Étude de la disparition de l'anhydride phtalique par Glidarc/photocatalyse hétérogène

La photocatalyse des composés organiques en utilisant les particules de TiO_2 présente plusieurs avantages, elle est largement utilisée dans la minéralisation des contaminants présents dans les eaux usées. La combinaison entre le traitement photochimique et la photocatalyse améliore d'avantage l'efficacité du traitement [205,213-215]. Le procédé de photodégradation peut avoir lieu suivant plusieurs voies impliquant, par exemple, un transfert d'électrons de l'état excité de la molécule adsorbée à la surface de la particule de TiO_2 à la bande de conduction de ce dernier. TiO_2 a une énergie d'excitation adéquate entre sa bande de valence et sa bande de conduction. Les énergies respectives de ces deux bandes sont 3,1 et -0,1 V ; ce qui signifie que sa bande interdite est de 3,2 V et qu'il absorbe dans le domaine UV ($\lambda < 387 \text{ nm}$). Lorsque la suspension de TiO_2 est irradiée par une énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur, cette dernière se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction donnant ainsi naissance à une paire électron/trou qui peut initier une série de réactions chimiques permettant ainsi de dégrader les polluants organiques

[216]. L'électron photogénéré (e_{cb}^-) réagit avec l' O_2 adsorbé pour donner le radical anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ et le trou de la bande de valence (h_{vb}^+) oxyde directement les molécules organiques ou les ions hydroxydes OH^- ou la molécule d'eau adsorbée sur la surface le TiO_2 en radicaux hydroxyles $\bullet OH$ [217,218] :



Nous avons étudié la minéralisation de l'anhydride phtalique par plasma d'air humide en présence de TiO_2 . Par ailleurs, une optimisation de la concentration de ce photocatalyseur a été étudiée en la faisant varier de 0 à $0,8 \text{ g L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II-6.

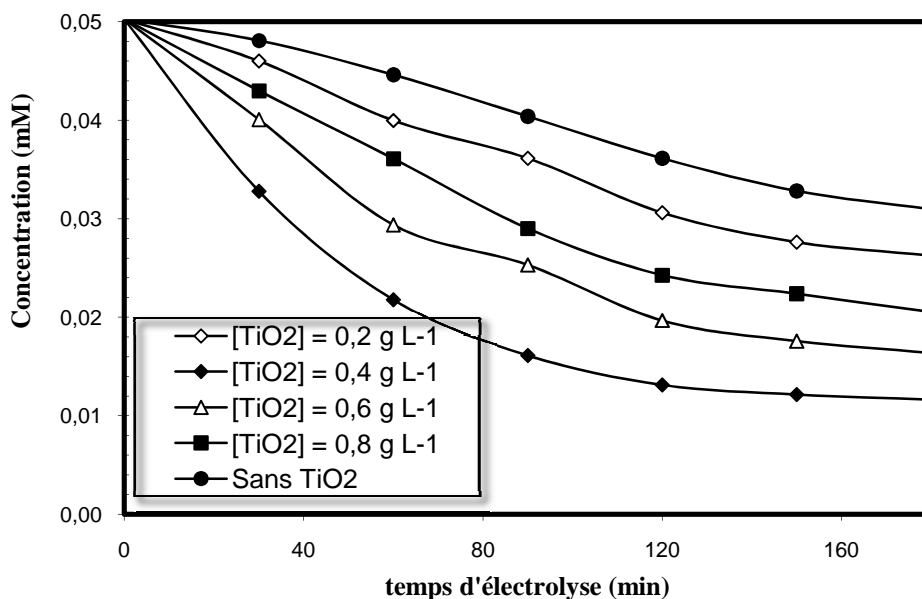


Figure II-6 : Influence de la quantité ajoutée de TiO_2 sur la décoloration d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par plasma d'air humide :

$$V = 0,2 \text{ L}; C_0 = 0,05 \text{ mM}; Q = 650 \text{ L h}^{-1}; d = 2,5 \text{ cm}.$$

La figure II-6 montre que l'efficacité du traitement augmente de 39 à 77% après 180 min de traitement lorsque la quantité de TiO_2 passe de 0 à $0,4 \text{ g L}^{-1}$. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration du photocatalyseur TiO_2 dans la décharge d'arc glissant augmente la quantité de peroxyde d'hydrogène résiduel, ce qui augmente la quantité

des radicaux hydroxyles formés. En revanche, pour des concentrations de TiO_2 supérieures à $0,4 \text{ g L}^{-1}$, l'efficacité du traitement diminue. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une concentration élevée de TiO_2 augmente le dépôt de particules qui empêcheront la diffusion de la lumière dans la solution d'où la diminution de l'efficacité [216,218]. Khelifa et al. [215] ont montré aussi que l'efficacité de la photocatalyse par TiO_2 dépend de la forme de ce dernier ; ils ont montré que la forme anatase est beaucoup plus efficace que la forme rutile.

II-4- COMPARAISON DES CATALYSEURS

La figure II-7 présente une comparaison des effets des différents catalyseurs sur la dégradation de l'anhydride phtalique par plasma d'air humide. A partir de cette figure, on peut déduire que le catalyseur joue un rôle important dans ce type de traitement, comme on peut remarquer que la disparition de ce polluant est plus rapide en combinant le procédé Glidarc avec la photocatalyse qu'en le combinant avec le procédé Fenton. En effet, le taux de transformation l'anhydride phtalique est, après trois heures de traitement, de 54% en utilisant le Fe^{2+} comme catalyseur (dans les conditions optimales) et est de 77% en utilisant le TiO_2 . Par conséquent, pour améliorer le rendement d'élimination de l'anhydride phtalique, on a combiné les deux procédés (Fenton et photocatalyse hétérogène) avec le système Glidarc.

Cette figure montre que la combinaison des deux catalyseurs (Fe^{2+} et TiO_2) dans leurs concentrations optimales, déterminées dans les paragraphes précédents, améliore légèrement l'efficacité du traitement de l'anhydride phtalique par le procédé Glidarc, elle est de l'ordre de 78 % après 3 heures de traitement. Ce phénomène a été observé aussi par Hao et al. [207], Lors de l'étude de la disparition du para-chlorophénol. Ils l'ont expliqué par le fait que la combinaison de ces deux procédés permet de produire d'avantage d'espèces actives dans la solution, notamment, le peroxyde d'hydrogène, qui en présence des ions ferreux, génère d'autant plus de radicaux hydroxyles ce qui améliore l'oxydation du polluant.

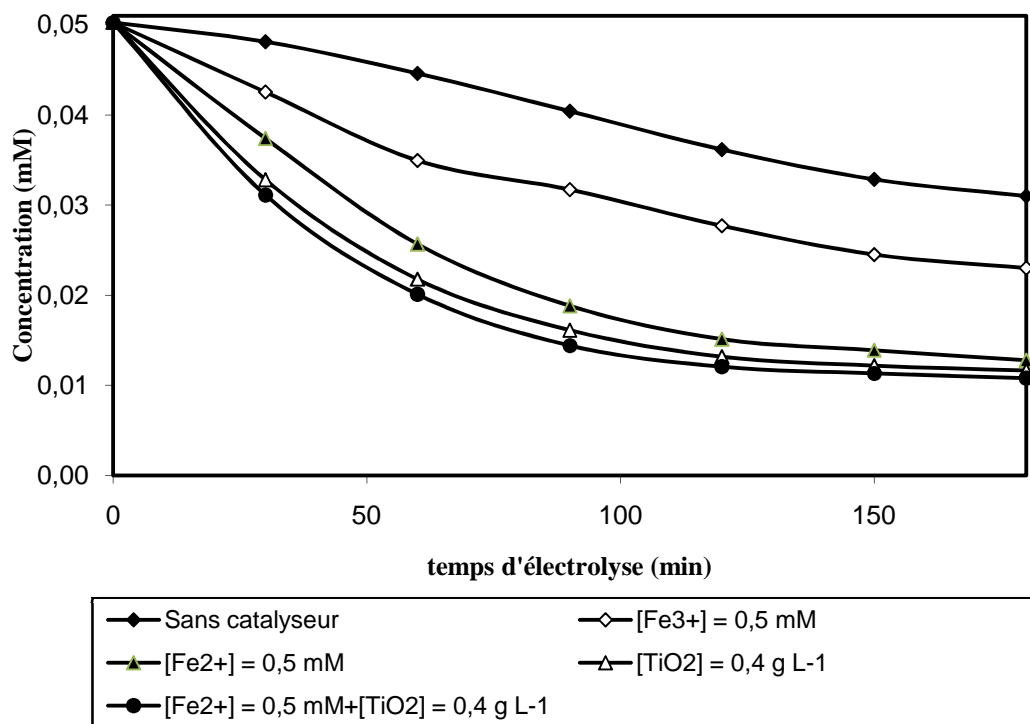


Figure II-7 : Étude de l'effet de la nature du catalyseur sur la dégradation de l'anhydride phtalique par plasma d'air humide :

$$V = 0,2 \text{ L}; C_0 = 0,05 \text{ mM}; Q = 650 \text{ L h}^{-1}; d = 2,5 \text{ cm}.$$

Une solution d'anhydride phtalique 0,05 mM a été traitée par plasma d'air humide en présence des deux catalyseurs Fe²⁺ et TiO₂ (dans les conditions optimales déterminées précédemment). Des prélèvements ont été réalisés dans des intervalles de temps réguliers de 2 heures sur une durée de 10 heures afin de suivre l'évolution du carbone organique total au cours du traitement. Les résultats de l'abattement du COT en fonction du temps sont illustrés sur la figure II-8.

On peut voir à partir de cette figure que le COT décroît progressivement au cours du temps de traitement jusqu'à atteindre un taux d'abattement de 62% après 10 heures d'exposition à l'effluage électrique. D'autre part, la vitesse de la réaction diminue après 6 heures. Ceci est dû au fait que les acides carboxyliques formés lors du traitement sont plus difficiles à oxyder que les composés aromatiques [219].

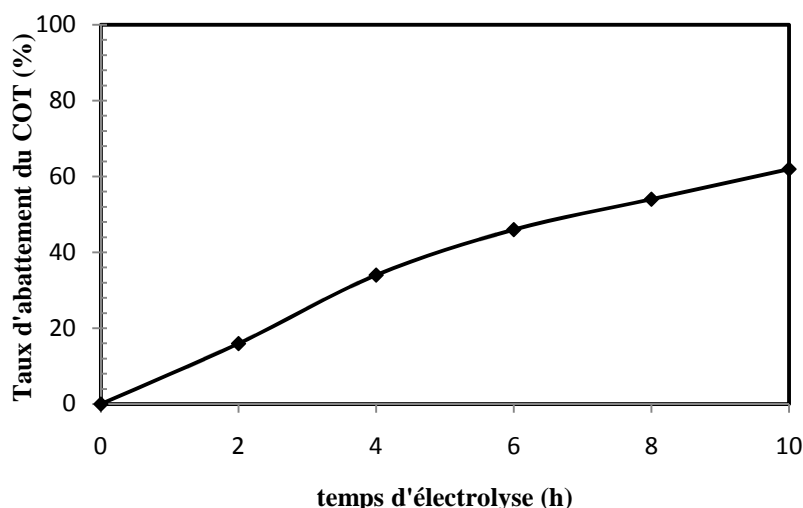


Figure II-8 : Évolution du taux d'abattement du COT au cours du traitement par plasma d'air humide combiné avec le procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 : $V = 0,2$ L ; $C_0 = 0,05$ mM ; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5$ mM ; $[\text{TiO}_2] = 0,4$ g L⁻¹ ; $Q = 650$ L h⁻¹ ; $d = 2,5$ cm.

II-5- CONCLUSION

Le procédé Glidarc, est une source de production du plasma non thermique qui génère des espèces très réactives comme les $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, H_2O_2 , $\text{O}\bullet$ et O_3 . Ces espèces présentent un pouvoir oxydant très important et sont capables d'attaquer les polluants organiques persistants. Le procédé Glidarc présente aussi un caractère acide dû à la présence des acides nitreux et nitrique en solution. Ces propriétés acide et oxydante ont été exploitées pour la dégradation de l'anhydride phtalique.

Afin d'améliorer l'efficacité de dégradation de l'anhydride phtalique, le système Glidarc a été combiné avec le procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 . Ainsi, une optimisation de la concentration et de la nature du catalyseur (Fe^{2+} , Fe^{3+} et TiO_2) a été effectuée. Les résultats obtenus ont montré que le fer ferreux donne une dégradation plus efficace de l'anhydride phtalique comparée à l'utilisation du fer ferrique (74% avec le Fe^{2+} et seulement 54% avec le Fe^{3+} après 3 heures de traitement).

D'autre part, la teneur du dioxyde de titane ajouté a été optimisée. Une teneur massique de 0,4 g L⁻¹ de TiO_2 par litre de solution traitée s'est révélée très efficace pour la dégradation de l'anhydride phtalique. En effet, un taux de dégradation de 77 % est obtenu après 3 h d'exposition à l'effluage de l'arc électrique. Ainsi, l'oxydation de l'anhydride phtalique a été étudiée en présence des deux catalyseurs (Fe^{2+} et TiO_2). La combinaison de ces deux procédés avec le plasma non thermique améliore d'avantage la dégradation du polluant étudié. Dans les

conditions opératoires optimales ainsi définies, l'évolution de l'abatement du carbone organique a été suivie en fonction du temps de traitement. Après 10 h de traitement, 62% du COT initial ont été minéralisés.

Les résultats obtenus montrent que le plasma non thermique permet d'éliminer l'anhydride phtalique. Toutefois, une minéralisation totale nécessite un temps de traitement beaucoup plus important. Par conséquent, nous avons essayé d'étudier la dégradation et la minéralisation de ce polluant, par le procédé électro-Fenton.

III- ÉLIMINATION DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

III-1- INTRODUCTION

L'électrochimie offre un moyen formidable pour effectuer la réaction de Fenton de manière efficace, économique et écologique. Il s'agit d'effectuer la production du réactif de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) en solution par électrochimie, qui conduit ensuite à la formation des radicaux hydroxyles ; c'est le procédé électro-Fenton.

L'un des avantages majeurs de ce procédé est d'assurer une production *in situ* et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydant, ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement.

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation de l'anhydride phtalique et la minéralisation de sa solution aqueuse par le procédé électro-Fenton. Ce travail comporte :

- Une étude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation de l'anhydride phtalique par les radicaux hydroxyles ;
- Une détermination de la constante de vitesse apparente et absolue de la réaction ;
- Une identification des intermédiaires aromatiques et carboxyliques générés lors de l'oxydation de l'anhydride phtalique et une proposition du mécanisme de minéralisation;
- Une étude de la minéralisation de la solution de l'anhydride phtalique dans les conditions optimales à travers une comparaison entre les anodes utilisées.

III-2- ÉTUDE DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX

Le procédé électro-Fenton qui est simple dans son principe fait, malgré tout, intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres on trouve le type d'électrode utilisée, les facteurs électrochimiques (courant ou potentiel appliqué), les facteurs cinétiques (nature et

concentration du catalyseur, concentration initiale des polluants organiques, la température) et le pH du milieu.

Des études antérieures ont montré que le procédé électro-Fenton se révèle plus efficace à des conditions opératoires bien définies à savoir : un milieu acide avec un pH au voisinage de 3, l'utilisation du $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ comme électrolyte support et de l'acide sulfurique pour fixer le pH de la solution [220-223].

III-2-1- Étude de la nature et la concentration du catalyseur

Un traitement électrochimique est réalisé sur des solutions synthétiques d'anhydride phtalique $0,2 \text{ mM}$ en milieu acide de $\text{pH} = 3$ à une densité de courant égale à $0,96 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant 30 minutes afin d'étudier l'effet de la nature du catalyseur sur le processus de dégradation. Cette étude a été réalisée en présence de trois différents catalyseurs, à savoir, le fer, le cuivre et l'argent de concentrations initiales fixées à $0,2 \text{ mM}$.

La figure III-1 regroupe l'ensemble des résultats trouvés :

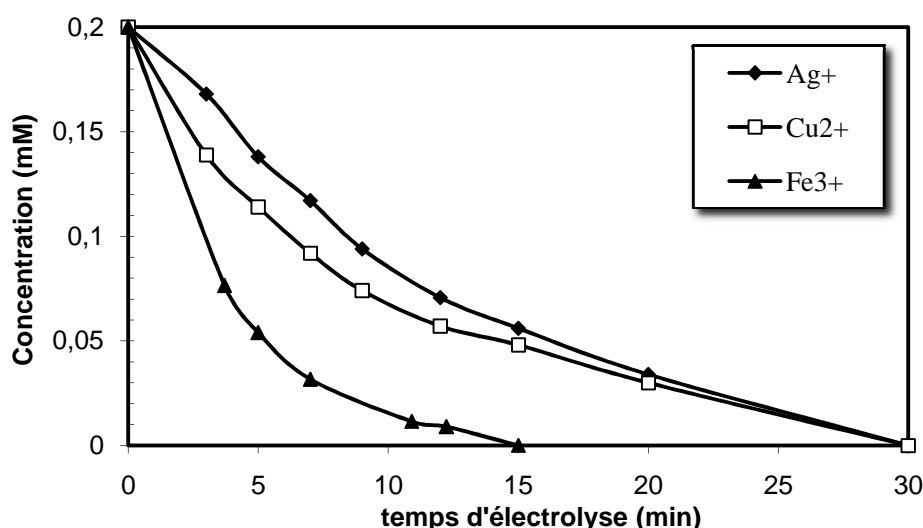


Figure III-1 : Évolution de la concentration de l'anhydride phtalique en fonction du temps d'électrolyse et de la nature du catalyseur : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Ag}^+]_0 = 0,2 \text{ mM}$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$.

A partir de cette figure, on peut voir que la dégradation de l'anhydride phtalique par procédé électro-Fenton est plus efficace en utilisant le fer ferrique comme catalyseur, par contre, elle est plus lente en présence du cuivre et de l'argent en tant que catalyseur. Concernant l'utilisation de Cu^{2+} , un dépôt du métal a été observé causant une diminution de la

concentration du catalyseur et par conséquent, une diminution de la production des radicaux hydroxyles selon la réaction III-1 :



Ce dépôt cathodique de cuivre peut être justifié à travers les valeurs des potentiels standards de réduction du Cu^{2+} : $E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu(s))} = 0,34$ V/ENH et $E^\circ_{(Cu^+/Cu(s))} = 0,52$ V/ENH qui favorisent leur réduction d'où l'apparition de dépôt sur la cathode en feutre de carbone. Par contre, le potentiel de réduction des ions ferreux et ferriques est beaucoup plus important ($E^\circ_{(Fe^{2+}/Fe(s))} = -0,44$ V/ENH et $E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe(s))} = -0,04$ V/ENH) [224-226]. Concernant l'argent, mis à part qu'il n'accélère pas la dégradation de l'anhydride phtalique par le procédé électro-Fenton, c'est un élément cher et toxique et son utilisation est incompatible avec le développement d'une nouvelle technique de dépollution [227].

Ces résultats mettent en évidence le fait que l'utilisation du fer représente une condition très importante pour la dégradation de l'anhydride phtalique par procédé électro-Fenton. Ceci est en bon accord avec des travaux antérieurs [228-229]. En outre, Bandara *et al.* [230] ont suggéré que c'était par les énergies d'hydratation, la taille des rayons de solvation, les facteurs de transfert électronique et la stéréo-isomérisation des catalyseurs que se jouait le contrôle de la catalyse.

La quantité des radicaux hydroxyles produite par procédé électro-Fenton et par conséquent, l'efficacité du système dépend non seulement de la nature du catalyseur utilisé mais aussi de sa concentration. Pour cela, des solutions d'anhydride phtalique ont été électrolysées en milieu acide (pH = 3) en présence de sel de fer ferrique de concentration s'échelonnant de 0,05 à 1 mM et ce afin de déterminer la concentration du catalyseur la plus adaptée à la dégradation de l'anhydride phtalique.

L'évolution de la concentration d'anhydride phtalique est suivie par CLHP à $\lambda = 232$ nm et est reportée sur la figure III-2 :

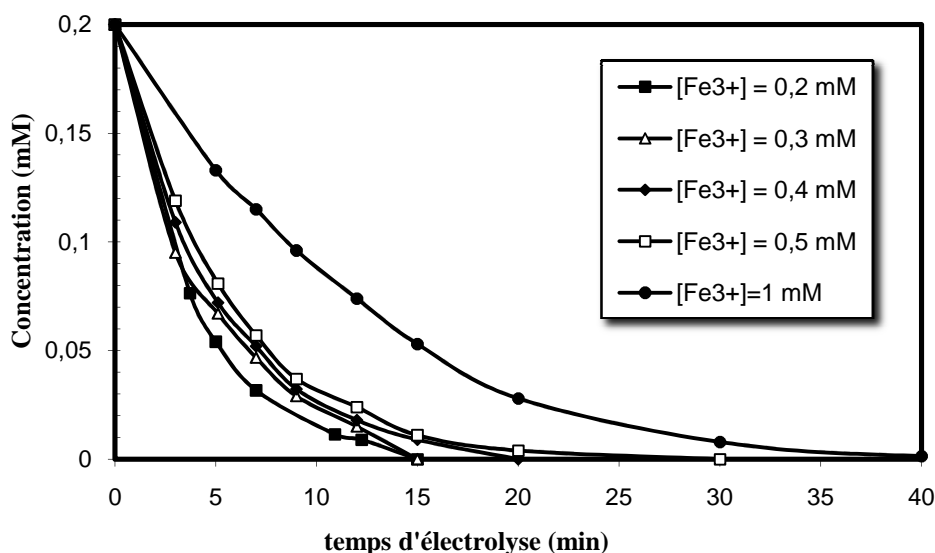


Figure III-2 : Effet de la concentration du catalyseur (Fe^{3+}) sur la cinétique de dégradation de l'anhydride phtalique en fonction du temps d'électrolyse.

$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$.

Cette figure montre que la cinétique de disparition de l'anhydride phtalique dépend fortement de la concentration initiale des ions ferriques. Plus la concentration est faible, plus la dégradation est rapide. Le procédé électro-Fenton paraît être le plus efficace à une concentration de Fe^{3+} égale à 0,2 mM. Des observations similaires ont été déjà reportées par quelques publications [211,222,231,232]. L'inhibition de la dégradation de l'anhydride phtalique en présence d'une concentration importante du catalyseur peut s'expliquer par l'augmentation de la vitesse des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles d'une part (réaction III-2) [212] et qui inhibent la réaction de Fenton par consommation de ses réactifs d'une autre (réactions III-3 et III-4) [213]:



Ainsi, la concentration initiale de Fe^{3+} est un paramètre très influent sur le procédé électro-Fenton. Dans tout ce qui suit, la concentration du catalyseur Fe^{3+} est fixée à 0,2 mM.

III-2-2- Étude de l'effet de la densité du courant

Une fois la concentration du catalyseur est fixée, il convient ensuite de déterminer la densité du courant la plus adaptée à l'élimination de l'anhydride phtalique par procédé électro-Fenton. Pour cela, différentes solutions à concentrations égales de ce polluant (0,2

mM) ont été électrolysées à différentes densités de courant allant de 0,48 à 4,80 mA cm⁻². Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-3 :

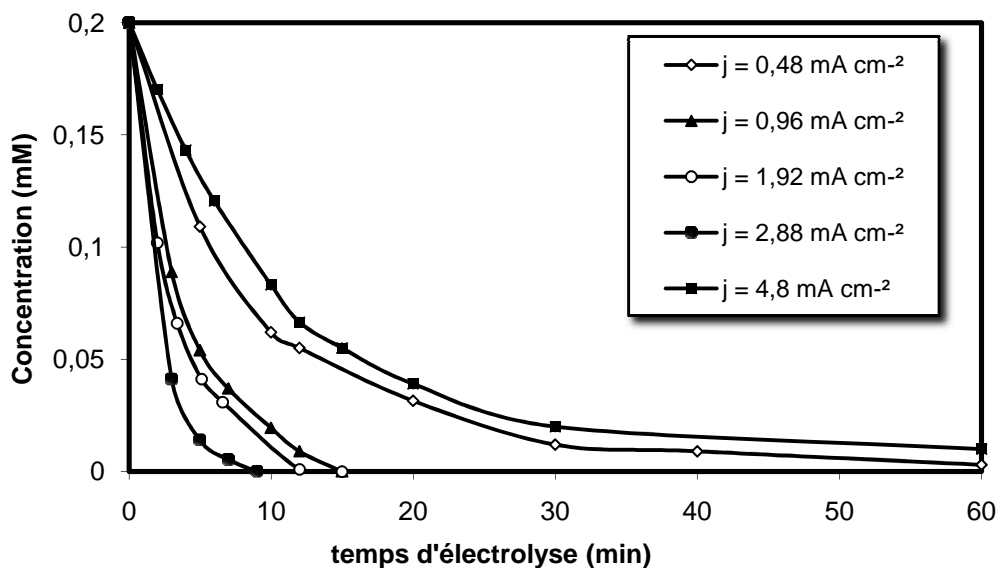


Figure III-3 : Effet de la densité de courant sur l'évolution de la concentration de l'anhydride phtalique en fonction du temps d'électrolyse : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$.

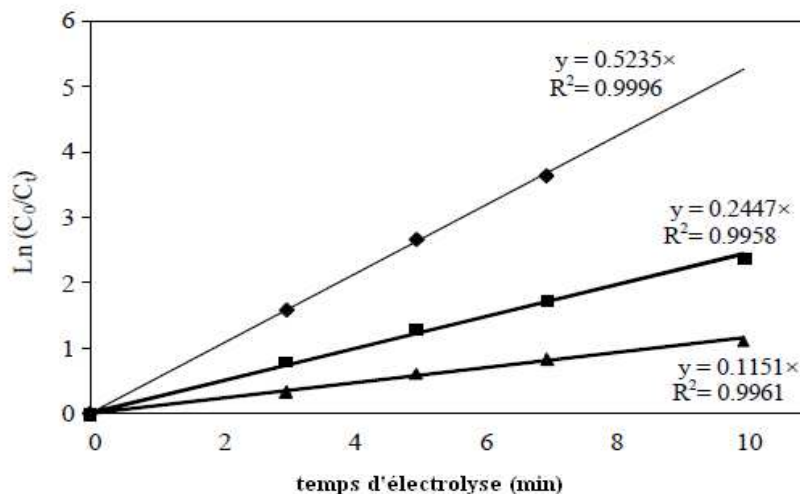
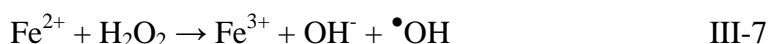


Figure III-4: Analyse cinétique de la réaction de dégradation de l'anhydride phtalique par les radicaux hydroxyles pour les densités de courant 0,48 (▲), 0,96 (■) et 2,88 mA cm⁻² (◆): $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$.

Les constantes cinétiques apparentes sont calculées par régression linéaires du modèle cinétique de pseudo-premier ordre avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Ces

constantes sont de 0,11 ; 0,24 et 0,52 min⁻¹ pour les densités de courant respectives 0,48 ; 0,96 et 2,88 mA cm⁻².

A partir de la figure III-3, on remarque une diminution exponentielle de la concentration de l'anhydride phtalique au cours du temps et ce pour toutes les densités de courant appliquées. On constate aussi que lorsque la densité de courant passe de 0,48 à 2,88 mA cm⁻², la cinétique de dégradation du polluant est améliorée. Ceci est dû à la production plus importante du réactif de Fenton (H₂O₂ et Fe²⁺) (réactions III-5 et III-6), dès lors, une production plus importante des radicaux hydroxyles (réaction III-7) :



D'autre part, pour la densité de courant $j = 4,80 \text{ mA cm}^{-2}$ la cinétique de dégradation de l'anhydride phtalique redevient lente. En effet, la surabondance du courant favorise la formation de H₂ à la cathode (réaction III-8) réduisant ainsi l'efficacité du système.



Des observations similaires ont été reportées dans d'autres études [211,233].

En conclusion de cette partie, l'efficacité du procédé électro-Fenton peut être améliorée en augmentant la densité de courant, mais la valeur doit être limitée à 2,88 mA cm⁻² afin de réduire au minimum les pertes énergétiques.

III-2-3- Étude de l'oxydation de l'anhydride phtalique

Dans les mêmes conditions opératoires définies précédemment ($C = 0,2 \text{ mM}$, $j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$), nous avons étudié l'action oxydante des radicaux hydroxyles sur l'anhydride phtalique. L'analyse CLHP (dans les conditions chromatographiques exposées dans le chapitre II) de la solution traitée a permis de suivre la cinétique de disparition de ce polluant. Le chromatogramme de l'anhydride phtalique est représenté sur la figure III-5.

Comme le montre cette figure, le pic de notre polluant ($t_R = 9,2 \text{ min}$) diminue progressivement au cours de l'électrolyse puis disparaît totalement après 15 min de traitement. Cette dégradation est accompagnée par l'apparition d'autres produits intermédiaires que nous avons identifiés qualitativement et quantitativement.

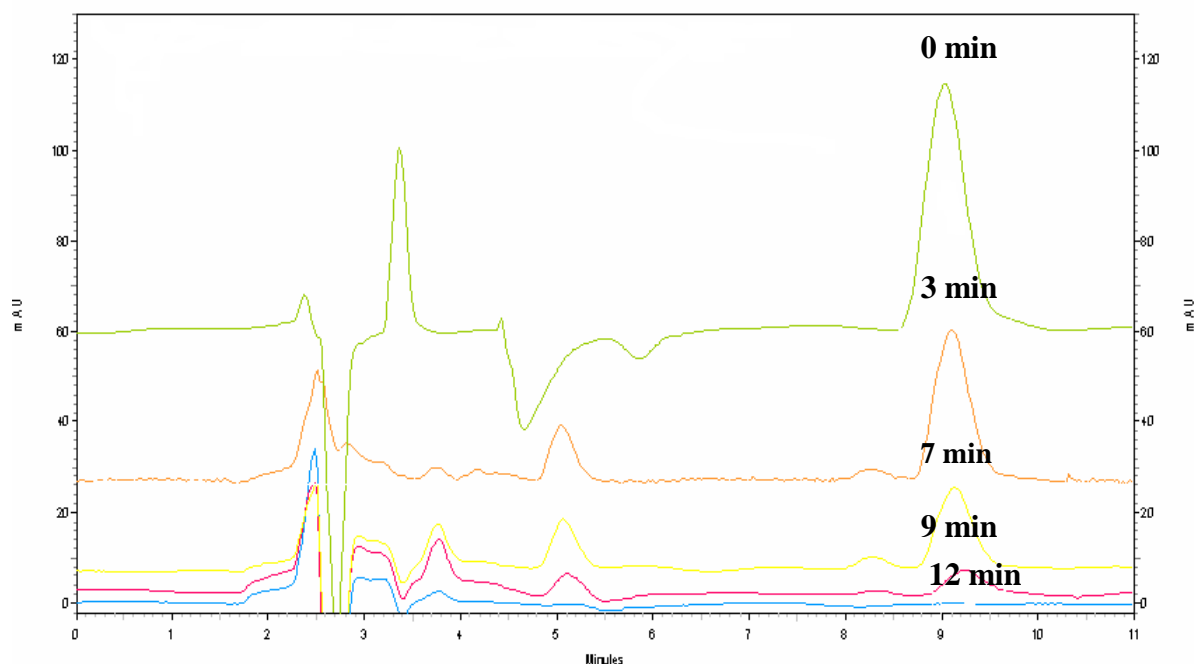


Figure III-5 : Chromatogrammes représentant l'évolution de l'aire du pic correspondant à l'anhydride phtalique dans la solution au cours de l'électrolyse : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$.

La courbe cinétique de l'élimination de l'anhydride phtalique par procédé électro-Fenton (figure III-6) montre que la concentration initiale du polluant diminue de manière exponentielle au cours de l'électrolyse impliquant une cinétique de pseudo-premier ordre.

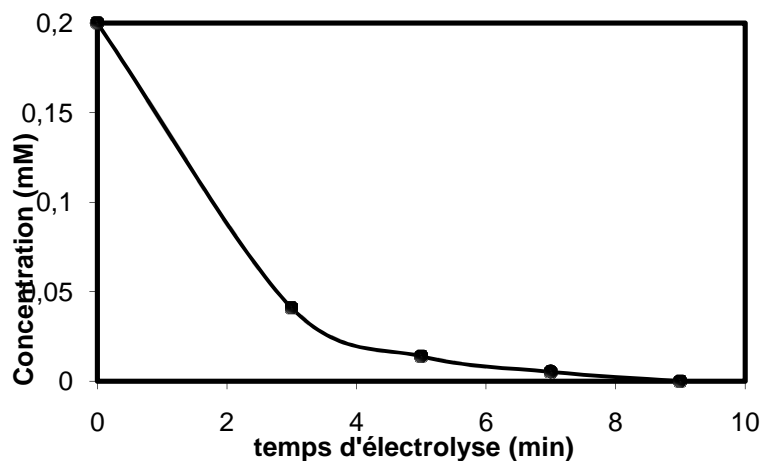


Figure III-6 : Évolution de la concentration de l'anhydride phtalique au cours de l'électrolyse par procédé électro-Fenton, dans les conditions optimales : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$.

III-3- DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE APPARENTE ET ABSOLUE

Les radicaux hydroxyles sont des réactifs non sélectifs avec une réactivité extrêmement élevée pour les composés organiques. Ils sont non accumulatifs dans le milieu puisqu'ils ont une très courte durée de vie (de l'ordre de quelques nanosecondes [234]). Ainsi, l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration des radicaux hydroxyles et la réaction d'oxydation des composés organiques par les $\bullet\text{OH}$ peut être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.



d'où l'équation cinétique suivante :

$$V = -\frac{d[\text{polluant}]}{dt} = k_{\text{abs}(\text{polluant})} [\bullet\text{OH}] [\text{polluant}] = k_{\text{app}} [\text{polluant}] \quad \text{III-10}$$

Avec: $k_{\text{app}} = k_{\text{abs}(\text{polluant})} [\bullet\text{OH}]$

L'intégration de l'équation III-10 donne:

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{polluant}]_0}{[\text{polluant}]_t}\right) = k_{\text{app}} t \quad \text{III-11}$$

Le traçage de la courbe $\text{Ln}\left(\frac{[\text{polluant}]_0}{[\text{polluant}]_t}\right)$ en fonction du temps d'électrolyse permet de déterminer la constante de vitesse apparente de la réaction d'oxydation de l'anhydride phtalique par les radicaux hydroxyles qui n'est que la pente de cette courbe (voir figure III-4). L'obtention d'une droite nous permet de confirmer que la cinétique de la réaction est bien de pseudo-premier ordre. Dans ce cas, le temps de demi-réaction est une constante, il ne dépend pas de la concentration initiale du polluant ($t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$). Pour $k = 0,52 \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 1,13 \text{ min}$.

La constante cinétique absolue de réaction des radicaux hydroxyles sur l'anhydride phtalique est déterminée par cinétique compétitive avec l'acide 4-hydroxybenzoïque (AHB) dont la constante de vitesse absolue avec les radicaux hydroxyles est bien connue, $k_{\text{abs}} = 1,63 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [235].

On suppose que les radicaux hydroxyles ne réagissent qu'avec le polluant en question et le compétiteur. Cette hypothèse est d'autant plus vraie qu'on mesure la cinétique pour le début de la réaction. La constante cinétique absolue est ainsi déduite à partir de la relation :

$$\frac{\text{Ln} \left(\frac{[\text{polluant}]_0}{[\text{polluant}]_t} \right)}{\text{Ln} \left(\frac{[\text{AHB}]_0}{[\text{AHB}]_t} \right)} = \frac{k_{\text{abs}(\text{polluant})}}{k_{\text{abs}(\text{AHB})}} \quad \text{III-12}$$

Ainsi, Le traçage de la courbe $\text{Ln} \left(\frac{[\text{polluant}]_0}{[\text{polluant}]_t} \right)$ en fonction $\text{Ln} \left(\frac{[\text{AHB}]_0}{[\text{AHB}]_t} \right)$ donne une droite

linéaire de pente $\frac{k_{\text{abs}(\text{polluant})}}{k_{\text{abs}(\text{AHB})}}$ où $k_{\text{abs}(\text{AHB})}$ est bien connue. Par conséquent, on détermine

$k_{\text{abs}(\text{polluant})}$.

Un mélange équimolaire (0,2 mM) d'anhydride phtalique et d'acide 4-hydroxybenzoïque est électrolysé par procédé électro-Fenton et l'évolution de leurs concentrations est mesurée par CLHP à $\lambda = 232 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III-7) :

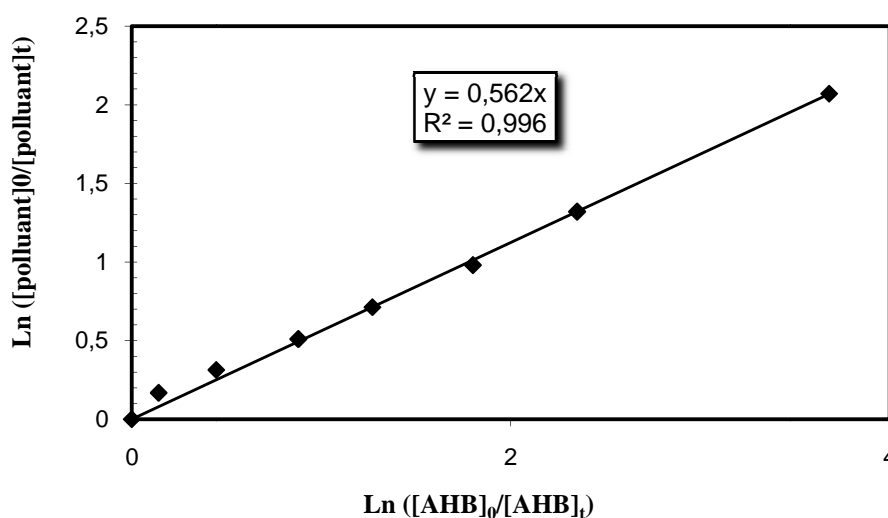


Figure III-7: Détermination de la constante absolue de l'oxydation de l'anhydride phtalique par les $\cdot\text{OH}$: $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2\text{mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $[\text{AHB}] = 0,2\text{mM}$;
 $V = 230 \text{ mL}$; $j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$.

Le calcul donne une valeur de la constante cinétique absolue de la réaction des radicaux hydroxyles sur l'anhydride phtalique de $0,91 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

On n'a pas trouvé dans la littérature de valeurs de la constante cinétique absolue de l'hydroxylation de l'anhydride phtalique pour faire la comparaison. Par contre, cette valeur se

situe dans les ordres de grandeur des constantes cinétiques obtenues pour les réactions entre les composés aromatiques et les radicaux hydroxyles [222,235,236].

III-4- IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES AROMATIQUES

La présence d'un noyau aromatique dans la structure de l'anhydride phtalique favorise l'addition des radicaux hydroxyles sur cette molécule lors du traitement par procédé électro-Fenton. La dégradation des composés organiques toxiques par les procédés d'oxydation avancée peuvent engendrer des intermédiaires réactionnels pouvant être plus toxiques que la molécule mère. Ces métabolites peuvent à leur tour contribuer à la pollution des eaux et poser des problèmes environnementaux s'ils ne sont pas minéralisés. Par conséquent, il s'avère nécessaire de les identifier et les quantifier ce qui nous permettra de mieux comprendre les voies de dégradation de la molécule mère et ainsi de pouvoir proposer un mécanisme réactionnel de minéralisation par les radicaux hydroxyles.

L'analyse par CLHP d'une solution synthétique d'anhydride phtalique 0,2 mM lors du traitement par le procédé électro-Fenton montre l'apparition de nouveaux pics correspondant à de nouveaux intermédiaires chimiques formés. Les chromatogrammes de la figure III-5 mettent en évidence la disparition du pic de l'anhydride phtalique et la naissance de nouveaux pics correspondant à des métabolites aromatiques qui se forment et disparaissent également au cours du temps. Le procédé de dégradation a été réalisé dans des conditions défavorables à la minéralisation ($j = 0,57 \text{ mA cm}^{-2}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,4 \text{ mM}$) afin de favoriser l'accumulation des intermédiaires réactionnels et pouvoir suivre l'évolution de leurs concentrations en fonction du temps et donc faciliter l'étude cinétique. L'identification de ces métabolites est réalisée par CLHP par comparaison avec les temps de rétention t_R des composés chimiques standards ainsi que les spectres UV/Vis et a été vérifiée par l'ajout interne des standards dans les solutions traitées.

Les intermédiaires aromatiques apparaissent à des temps de rétention t_R de 3,89; 4,34 ; 5,28; 8,18 ; 8,82 et 10,25 min. L'évolution (apparition et disparition) de ces intermédiaires aromatiques au cours de l'électrolyse par procédé électro-Fenton est représentée sur la figure III-8 :

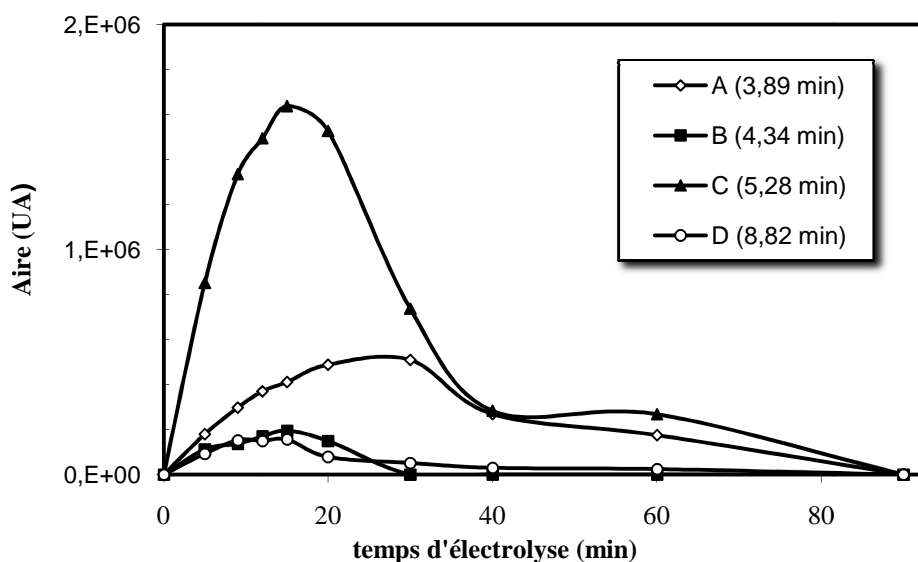
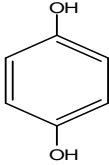
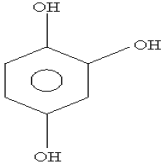


Figure III-8 : Évolution de la concentration des intermédiaires aromatiques d’anhydride phtalique lors de l’oxydation par procédé électro-Fenton : $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $j = 0,46 \text{ mA cm}^{-2}$; $V = 230 \text{ ml}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,4 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$.

Nous avons ainsi identifié les composés A et C qui correspondent respectivement à l’hydroquinone et au 1,2,4, trihydroxybenzène. Par contre, nous n’avons pas pu identifier les composés B et D. D’autre part, les intermédiaires correspondant aux $t_R = 8,18$ et $10,25 \text{ min}$ sont présents sous forme de trace ce qui rend leur identification très difficile avec nos moyens de laboratoire.

Le tableau III-1 présente la structure moléculaire des intermédiaires détectés et identifiés.

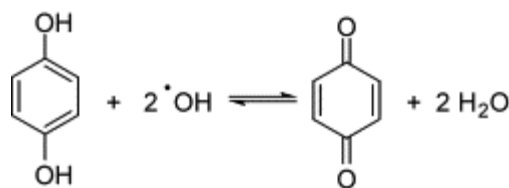
Tableau III-1 : Structures moléculaires des produits aromatiques générés lors de l’électrolyse de l’anhydride phtalique par procédé électro-Fenton :

Intermédiaires	Structure chimique	t_R (min)	λ_{max}
hydroquinone		5,28	286
1,2,4, trihydroxybenzène		8,82	

La figure III-8 montre que la disparition de l'anhydride phtalique est accompagnée par la formation d'intermédiaires dès les premières minutes d'électrolyse. On peut voir aussi que ces sous-produits de dégradation atteignent un maximum puis disparaissent et qu'ils prennent beaucoup plus de temps pour s'oxyder par rapport à la molécule initiale.

Les réactions initiales les plus probables sont celles de l'addition électrophile des radicaux hydroxyles sur le noyau aromatique donnant lieu à l'apparition de dérivés benzéniques polyhydroxylés, en l'occurrence, l'hydroquinone et le 1,2,3-trihydroxybenzène et éventuellement le benzoquinone. Ces intermédiaires sont en accord avec plusieurs études menées sur la dégradation des polluants aromatiques par les procédés d'oxydation avancée électrochimique [238-240].

La faible accumulation de l'hydroquinone dans le milieu peut être expliquée par sa transformation en benzoquinone d'une part (réaction III-12) et sa minéralisation d'une autre [211,226,241]. En effet, en comparant les constantes cinétiques absolues de dégradation des deux composés par les radicaux hydroxyles ($k_{\text{abs(BQ)}} = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [67] et $k_{\text{abs(HQ)}} = 1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [243]), on voit que l'hydroquinone a plus tendance à être détruit que le benzoquinone.

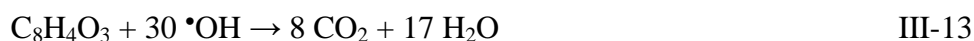


III-12

L'hydroxylation successive des composés aromatiques aboutit à la rupture et à l'ouverture des cycles aromatiques pour donner des composés aliphatiques (acides carboxyliques) que nous identifierons plus tard.

III-5- ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION

La minéralisation de l'anhydride phtalique est la partie ultime de l'électrolyse c'est-à-dire la dégradation du composé de départ et de ses intermédiaires aromatiques et aliphatiques jusqu'à la formation de l'eau et du dioxyde de carbone selon la réaction ci-dessous :



Cette étude est réalisée en suivant l'évolution du carbone organique total (COT) en fonction du temps d'électrolyse.

Les expériences ont été réalisées à température ambiante sous les conditions optimales déterminées précédemment ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $V = 230 \text{ mL}$, $j = 2,88 \text{ mA m}^{-2}$).

L'évolution du COT durant la minéralisation de l'anhydride phtalique $0,2 \text{ mM}$ (29.6 mg L^{-1}) est représentée sur la figure III-9 :

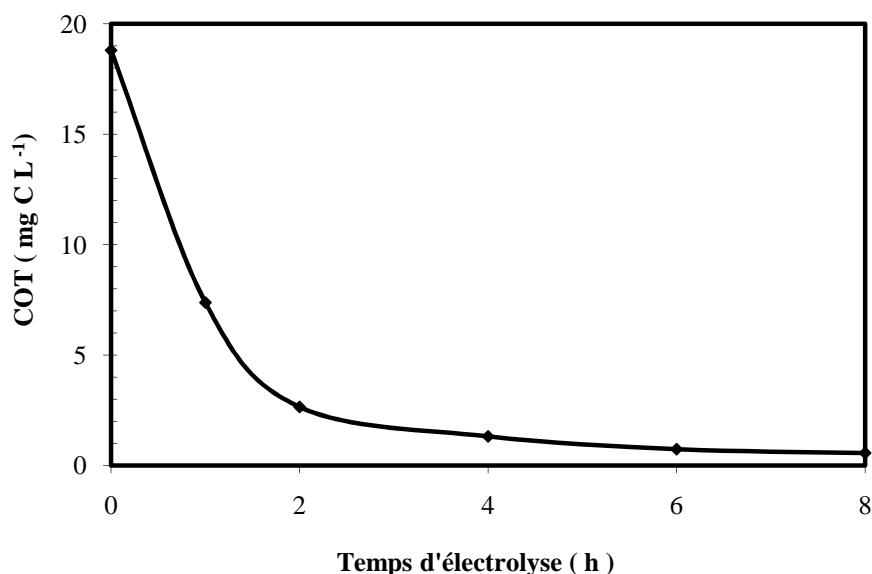


Figure III-9 : Évolution du COT lors du traitement d'une solution aqueuse de l'anhydride phtalique ($C_0 = 0,2 \text{ mM}$) par le procédé électro-Fenton : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$.

On remarque à partir de cette courbe que le COT de la solution est éliminée rapidement au début de l'électrolyse. En effet, on a atteint un taux d'abattement de 85% après seulement de deux heures de traitement. Par la suite, la cinétique de minéralisation devient très lente et le taux d'abattement ne change que trop lentement jusqu'à atteindre une valeur de 97% après huit heures de traitement. Ceci est dû à la formation de composés difficilement oxydables tels que les acides carboxyliques à courtes chaînes carbonées [219].

III-5-1- Cinétique de minéralisation de l'anhydride phtalique sur une électrode de BDD

Dans cette partie, nous avons essayé d'étudier la cinétique de disparition de l'anhydride phtalique sur une électrode de BDD. La figure III-10 représente la cinétique de disparition de l'anhydride phtalique avec une électrode de Pt et BDD comme anode.

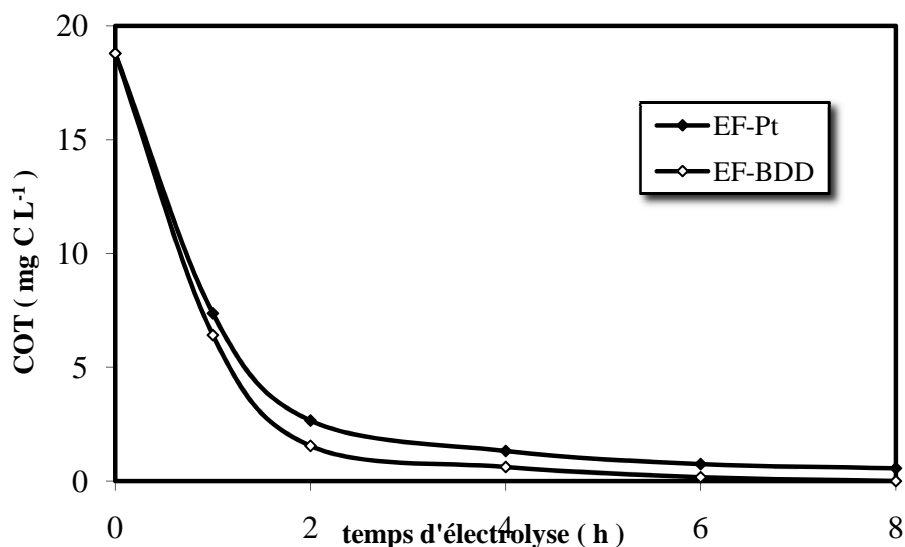


Figure III-10 : Évolution du COT lors du traitement de l'anhydride phtalique par le procédé électro-Fenton en utilisant des anodes de Pt et de BDD : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$.

A partir de cette figure, on remarque que la minéralisation de l'anhydride phtalique est plus efficace en utilisant l'électrode BDD (boron doped diamond, « diamant dopé au bore ») comme anode. En effet la minéralisation totale de l'anhydride phtalique 0,2 mM est obtenue après seulement 6 heures d'électrolyse. Il a été démontré qu'à de fortes densités de courant, le radical hydroxyle BDD($\bullet\text{OH}$) est produit en quantité plus importante possède un pouvoir oxydant plus important (car il est physisorbé et donc plus mobile) par rapport à celui produit sur le Pt, Pt($\bullet\text{OH}$), qui est chimisorbé. Par conséquent BDD($\bullet\text{OH}$) peut minéraliser efficacement les composés aromatiques et aliphatiques comme les acides carboxyliques [244].

Egalement, grâce à l'important pouvoir oxydant de l'anode de BDD, les ions sulfates présents dans la solution et provenant du catalyseur ou de l'acide sulfurique utilisé pour fixer le pH donnent d'autres espèces oxydantes comme le $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et ce par oxydation du SO_4^{2-} et du HSO_4^- selon les réactions III-14 et III-15 [245]:



De la sorte, l'eau s'oxyde pour donner des molécules d'ozone [244,246] qui constitue un oxydant relativement faible par rapport à $\bullet\text{OH}$:

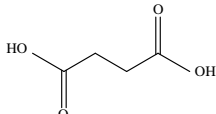
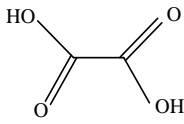
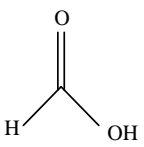
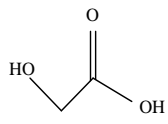


III-5-2- Identification et suivi des acides carboxyliques

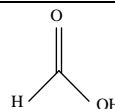
L'oxydation successive des molécules aromatiques fragilise le noyau par addition de groupements hydroxyles et leur oxydation en forme quinone conduit ensuite à leur rupture oxydative. Les composés émanant de la fragmentation du noyau sont des hydrocarbures saturés et insaturés C₁-C₆ porteurs de groupements fonctionnels carboxyle, aldéhyde, cétone ou alcool. Le milieu étant fortement oxydant, les groupes fonctionnels alcools sont oxydés en aldéhydes, eux-mêmes convertis en acides carboxyliques. Étant donné la multiplicité des structures envisageables, seules les acides carboxyliques ont été suivis dans cette étude. Par conséquent, nous avons essayé d'identifier qualitativement et quantitativement les acides carboxyliques qui se forment lors de la minéralisation de l'anhydride phtalique. Ainsi, les solutions traitées à $j = 0,57 \text{ mA cm}^{-2}$ avec l'anode Pt ont été analysées par la chromatographie d'exclusion ionique en utilisant une colonne Acclaim OA (5 μm , 4 mm \times 250 mm), dans les conditions d'élution données dans la partie II du manuscrit, avec une détection à $\lambda = 210 \text{ nm}$. La concentration des acides carboxyliques a été ensuite déterminée grâce à des courbes d'étalonnage préparées à partir de produits standards. L'identification a été vérifiée par l'ajout interne des standards (composés authentiques) dans les solutions traitées.

Les acides carboxyliques détectés lors de la minéralisation de l'anhydride phtaliques sont représentés dans le tableau III-2 :

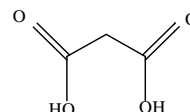
Tableau III-2 : Acides acétiques détectés lors de la minéralisation de l'anhydride phtalique :

Acides	Formules développées
Succinique	
Oxalique	
Formique	
Glycolique	

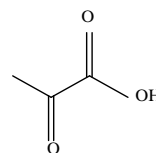
Acétique



Malonique



Pyruvique



Seuls les acides formique, acétique, oxalique, pyruvique et glycolique ont été identifiés et quantifiés alors que les acides malonique et succinique ont été seulement identifiés à l'état de trace mais l'évolution de leur concentration n'a pas été suivie.

L'évolution des acides carboxyliques identifiés lors de la minéralisation de l'anhydride phtalique est représentée sur la figure III-11 :

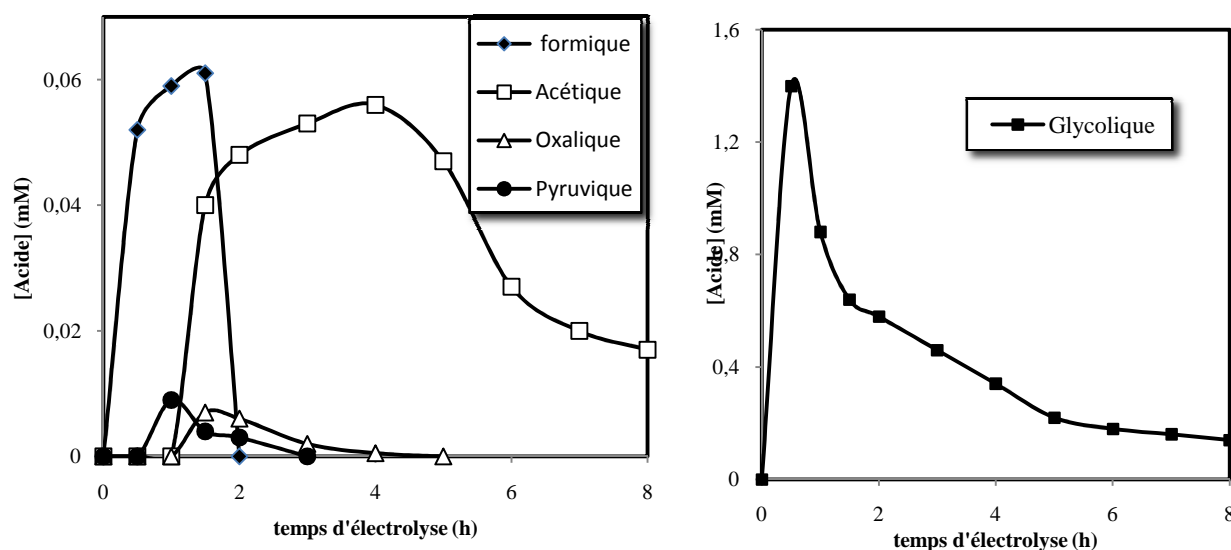


Figure III-11 : Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique par procédé électro-Fenton : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 0,57 \text{ mA cm}^{-2}$.

L'analyse des courbes montre que:

➤ Les acides formique, pyruvique et oxalique se forment dès le début de l'électrolyse, ils atteignent leur maximum d'accumulation puis disparaissent du milieu en se transformant en d'autres acides de chaînes carbonées plus courtes sauf pour le cas de l'acide oxalique qui, malgré le pouvoir oxydant très important du milieu, reste présent avec une faible

concentration. En effet, il a été démontré que cet acide forme avec le Fe^{3+} des complexes qui présentent une grande résistance face à l'oxydation par les radicaux hydroxyles [247-249]. Par ailleurs, Guinea et *al.* [249] ont précisé que ces complexes présentent une plus grande stabilité vis-à-vis des radicaux hydroxyles avec une électrode de Pt qu'avec une électrode de BDD. Dans notre cas, presque la totalité de cet acide est transformé en CO_2 , à cause de la faible concentration de Fe^{3+} .

➤ L'acide glycolique est l'acide le plus abondant dans le milieu réactionnel, il apparaît dès les premières minutes d'électrolyse puis atteint un maximum de concentration au bout de 50 minutes. Ceci peut être expliqué par le fait que cet acide résulte directement de l'ouverture des noyaux aromatique de l'hydroquinone et du 1,2,4- trihydroxybenène. Par la suite, l'acide glycolique commence à disparaître progressivement pour se transformer en acide oxalique [241,250].

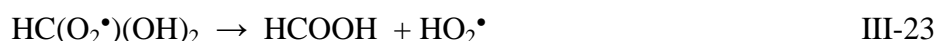
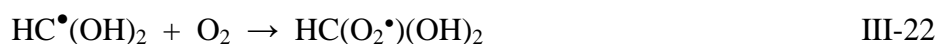
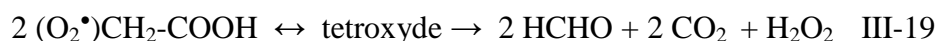
➤ L'acide acétique ne commence à se former qu'après une heure d'électrolyse. Sa concentration ne cesse d'augmenter jusqu'à atteindre un maximum au bout de 4 heures. Après 8 heures d'électrolyse, l'acide acétique est toujours présent dans le milieu réactionnel avec une concentration plus au moins importante. Vautier et *al.* [251] ont déjà montré que la dégradation de l'acide acétique nécessite un temps de minéralisation assez important.

➤ L'acide formique apparaît dès les premières minutes d'électrolyse, il atteint un maximum au bout de 80 minutes, par la suite, sa concentration commence à diminuer rapidement jusqu'à passer à l'état de trace dans le milieu réactionnel.

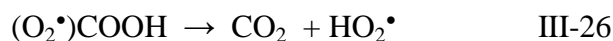
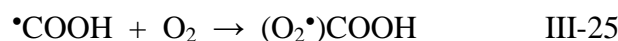
III-5-3- Mécanisme de Minéralisation de l'anhydride phtalique

L'anhydride phtalique est considéré comme un élément peu stable, il s'hydrolyse lentement en présence d'humidité pour donner l'acide phtalique [252]. Ceci veut dire que ces deux composés coexistent initialement dans la solution. L'attaque des noyaux benzéniques de l'anhydride et de l'acide phtalique par les radicaux hydroxyles donne l'hydroquinone qui s'oxyde ensuite en benzoquinone et un dérivé polyhydroxylé, en l'occurrence, le 1,2,4-trihydroxybenzène [253,241]. L'hydroxylation successive de ces intermédiaires aromatiques conduit à l'ouverture de leurs cycles benzéniques donnant ainsi un mélange d'acides, notamment, l'acide pyruvique, malonique, glycolique, acétique et succinique. L'acide acétique provient aussi de l'oxydation de l'acide pyruvique. Ces acides subissent une décarboxylation pour donner l'acide oxalique et formique.

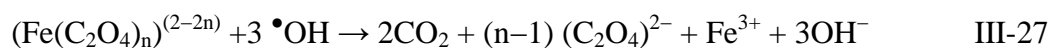
Un mécanisme de minéralisation de l'acide acétique sous l'action de $\bullet\text{OH}/\text{O}_2$ [254] est donné comme suit :



Sous l'action de $\bullet\text{OH}/\text{O}_2$, l'acide oxalique et formique s'oxydent pour donner du CO_2 et du H_2O comme suit [254,255]:



Il est à noter aussi que l'acide oxalique peut se trouver sous forme de complexe Fe-oxalate. L'oxydation de ce genre de complexe par les radicaux hydroxyles peut se faire de la manière suivante [241]:



Le tableau III-3 répertorie la liste des acides formés en deuxième phase de minéralisation à partir de précurseurs d'acides.

Tableau III-3 : Les acides formés en deuxième phase de minéralisation à partir de précurseurs d'acides :

Précurseur d'acides	Acides identifiés	Références
Succinique	Malonique, oxalique	[226,253,254]
Malonique	Oxalique	[226]
Pyruvique	Acétique, oxalique	[254]
Glycolique	Oxalique	[241,250]
Acétique	Oxalique, formique	[211]
Oxalique	-	[255-257]
Formique	-	[255-257]

Tous ces résultats nous ont permis de proposer une voie de minéralisation de l'anhydride phtalique par procédé électro-Fenton :

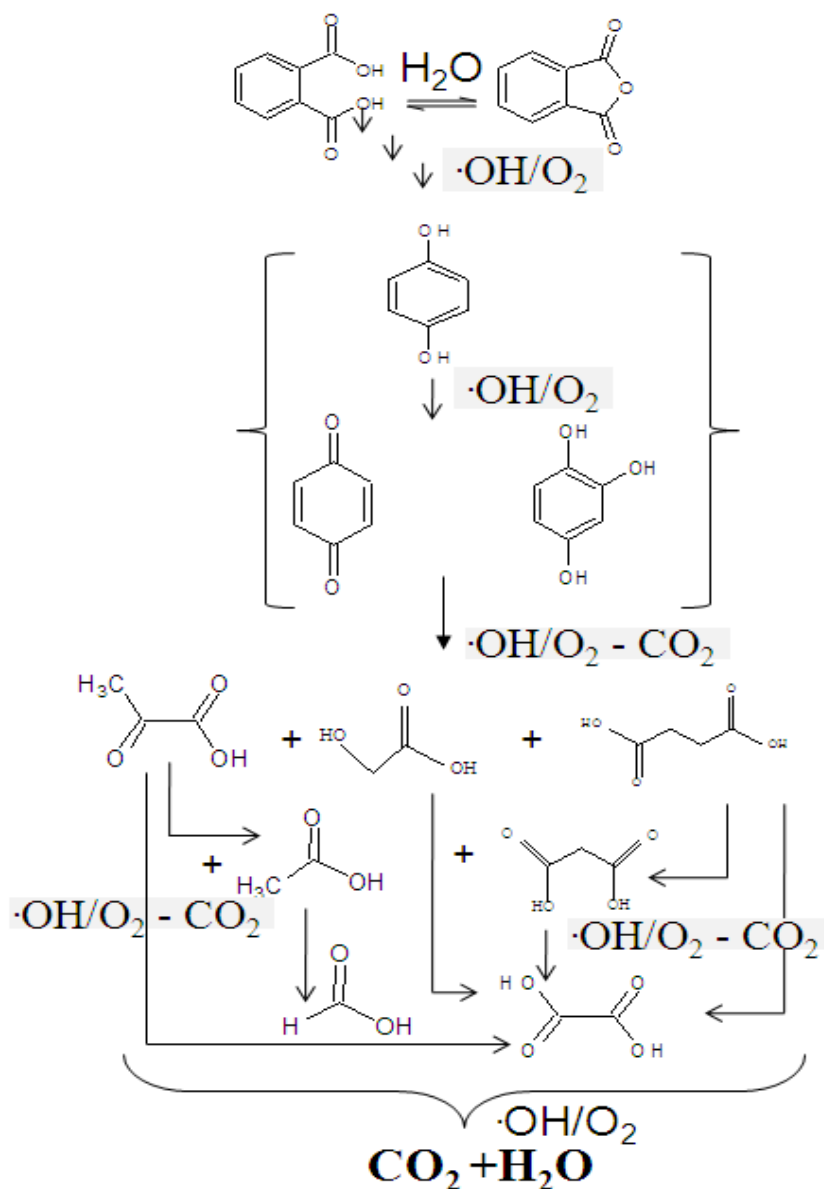


Figure III-12 : Proposition d'une voie de minéralisation plausible de l'anhydride phtalique par les radicaux hydroxyles générés par procédé électro-Fenton.

III-6- CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que le procédé électro-Fenton est capable de dégrader efficacement l'anhydride phtalique. L'oxydation complète de ce polluant est atteinte au bout de 15 min d'électrolyse. Par ailleurs, le procédé électro-Fenton a permis la détermination de la constante de vitesse absolue de la réaction des radicaux hydroxyles sur

l'anhydride phtalique ($k_{\text{abs}} = 0,91 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et ce par cinétique compétitive avec un composé standard de constante cinétique connue.

Les résultats de l'étude de la minéralisation de l'anhydride phtalique ont montré que le TOC diminue exponentiellement au cours du traitement, la minéralisation étant beaucoup plus rapide au début du traitement qu'à la fin. En effet, l'action des radicaux hydroxyles sur les cycles aromatiques est plus facile que sur les produits aliphatiques qui présentent une bonne résistivité vis-à-vis de ces derniers. Ainsi, l'analyse en fin de traitement par chromatographie d'exclusion d'ions a montré que les solutions contiennent toujours des acides carboxyliques. Le taux de minéralisation obtenu à la fin du traitement de 8 heures d'électrolyse est de 92%.

Pour améliorer l'efficacité de minéralisation, nous avons essayé de traiter une solution d'anhydride phtalique par le procédé électro-Fenton mais en utilisant comme anode, l'électrode de BDD. L'utilisation de cette électrode a montré que la cinétique de minéralisation est plus rapide et plus efficace que l'anode Pt.

Par ailleurs, la détermination des intermédiaires réactionnels lors de l'électrolyse de l'anhydride phtalique (sous-produits aromatiques et acides carboxyliques) a permis la proposition d'un schéma de minéralisation avec les radicaux hydroxyles.

La totalité des résultats montrent que le procédé électro-Fenton est capable de minéraliser les plastifiants appartenant à la famille des phtalates en CO_2 et H_2O . Les produits résiduels, tels que les acides carboxyliques, ne présentent pas de danger pour l'environnement et leur dégradation peut être achevée par biodégradation.

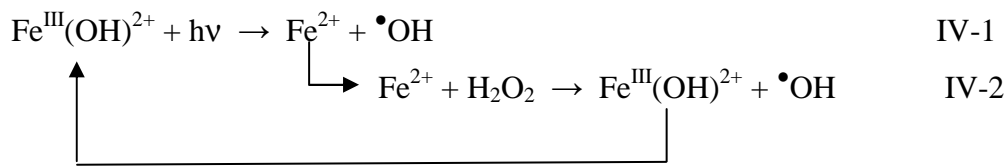
IV- ÉLIMINATION DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE PAR LE PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

IV-1- INTRODUCTION

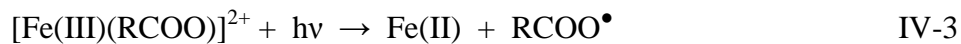
Le procédé photo-Fenton est un procédé d'oxydation avancée en phase homogène. Il est basé sur la catalyse photochimique de la réaction de Fenton. Le procédé photo-Fenton consiste à produire les radicaux hydroxyles par irradiation UV d'une solution contenant le polluant organique et ce en présence du réactif de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}). L'irradiation UV du système Fenton favorise la photorégénération de Fe^{3+} en Fe^{2+} .

En outre, à $\text{pH} = 3$, le Fe^{3+} se trouve en grande partie sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ [258,259]. Ce complexe absorbe nettement mieux la lumière UV (290-400 nm) que le Fe^{3+} ce qui permet son excitation photochimique dans ce domaine de longueur d'onde (réaction IV-1):

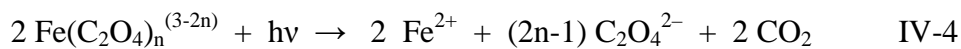
Ainsi, l'irradiation UV du système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ permet de générer *in situ* le Fe^{2+} , qui réagit ensuite avec le peroxyde d'hydrogène via la réaction de Fenton pour produire les radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe^{3+} dans le milieu (réaction IV-2) :



En outre, l'irradiation UV de la solution peut causer la photodégradation de quelques intermédiaires d'oxydation et ainsi améliorer l'efficacité de minéralisation par rupture du complexe qui se forme entre les acides carboxyliques et le Fe^{3+} et qui est récalcitrant aux procédés d'oxydation avancée. C'est le cas de la photodécarboxylation du complexe $\text{Fe}(\text{III})$ carboxylate suivant la réaction IV-3. Cette réaction permet de régénérer le Fe^{2+} qui va catalyser la réaction de Fenton.



Par exemple, l'acide oxalique forme avec le fer des complexes comme $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Ces complexes absorbent les photons dans la zone 250–580 nm, leur photodécarboxylation suit la réaction IV-4 [260]:



Par ailleurs, la photolyse du peroxyde d'hydrogène aboutit à la génération des radicaux hydroxyles [261]:



Ainsi, les radicaux hydroxyles peuvent se former par :

- Photolyse (photoréduction) du Fe^{3+} ;
- Réaction de Fenton : réaction entre H_2O_2 avec les ions Fe^{2+} formés par photolyse du Fe^{3+} ;
- Photolyse de H_2O_2 . Cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de la très faible absorption de H_2O_2 et d'autre part de l'absorption de la majorité des photons par le fer ferrique.

Dans cette partie, nous avons déterminé l'influence de trois paramètres sur la minéralisation de l'anhydride phtalique à savoir : la concentration initiale du Fe^{3+} , le rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ et l'irradiation UV.

Il est important d'optimiser ces paramètres pour diminuer le coût de traitement et rendre plus efficace le procédé (diminuer les quantités de réactifs à ajouter en solution pour un meilleur abattement du COT).

IV-2- INFLUENCE DU RAPPORT $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$

Une expérience a été réalisée en absence de H_2O_2 et Fe^{3+} afin d'évaluer la photolyse directe de l'anhydride phtalique. Cette expérience montre que l'irradiation directe a un effet négligeable sur la photodégradation du polluant. Ainsi, l'effet du rapport R a été étudié lors du traitement par procédé photo-Fenton.

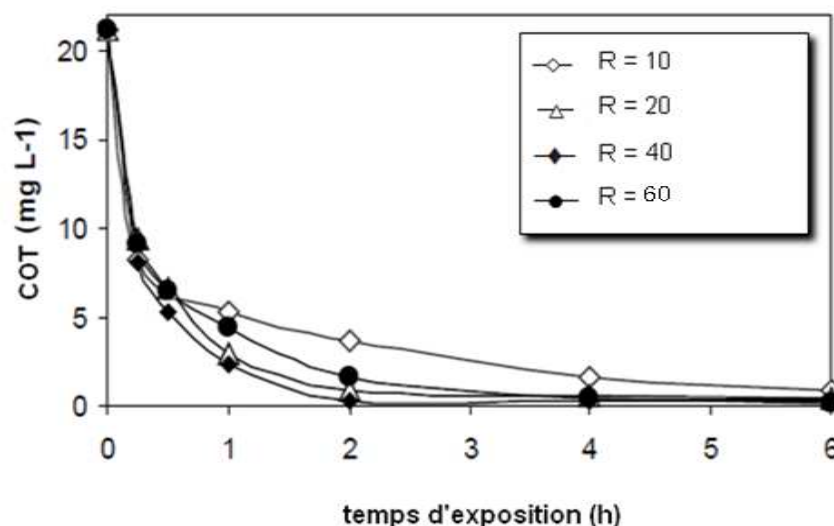
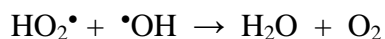


Figure IV-1 : Évolution du COT au cours de la minéralisation d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique ($C_0 = 0,2$ mM) en fonction du temps d'irradiation pour des valeurs du Rapport R variable pour $[Fe^{3+}] = 0,1$ mM.

La figure IV-1 montre l'évolution du COT au cours de la minéralisation d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique ($C_0 = 0,2$ mM) en fonction du temps d'irradiation pour des valeurs du rapport R allant de 10 à 60 à une concentration fixe de $Fe^{3+} = 0,1$ mM.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de minéralisation s'améliore lorsque R augmente. Le taux de minéralisation de l'anhydride phtalique (en termes d'abattement du COT) augmente rapidement lorsque R passe de 10 à 40 (de 77 à 91 %) après une heure de traitement. 98% d'abattement du COT est obtenu avec $R = 40$ après 6 heures d'irradiation d'où une élimination presque totale du polluant. Cet important taux de minéralisation est dû à la génération très importante du radical hydroxyle (réaction IV- 1), à la réaction de Fenton ainsi qu'à la photodégradation du complexe Fe-carboxylate [260]. Toutefois, l'augmentation excessive de la concentration du peroxyde d'hydrogène ($R = 60$) peut être un facteur limitant du procédé photo-Fenton en consommant les radicaux hydroxyles selon les réactions IV-6 et IV-7 [261-263]:





IV-7

Ces résultats ont également été confirmés par la détermination de la constante de vitesse apparente entre l'anhydride phtalique et les radicaux hydroxyles. En effet, l'évolution de la concentration d'anhydride phtalique en fonction du temps d'irradiation peut être décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre (en supposant que la concentration des radicaux hydroxyles est quasi-stationnaire). Les k_{app} correspondantes sont déterminées par régression linéaire d'un modèle cinétique de pseudo-premier ordre [$\ln(C_0/C_t) = f(t)$].

La figure IV-2 illustre l'évolution de k_{app} en fonction de R et montre que cette dernière augmente progressivement dans l'ordre de $10 > R > 40$ puis diminue pour $R = 60$. Par conséquent $R = 40$ a été choisi comme valeur optimale pour une concentration initiale en $\text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ mM}$ lors de la minéralisation de l'anhydride phtalique par procédé photo-Fenton.

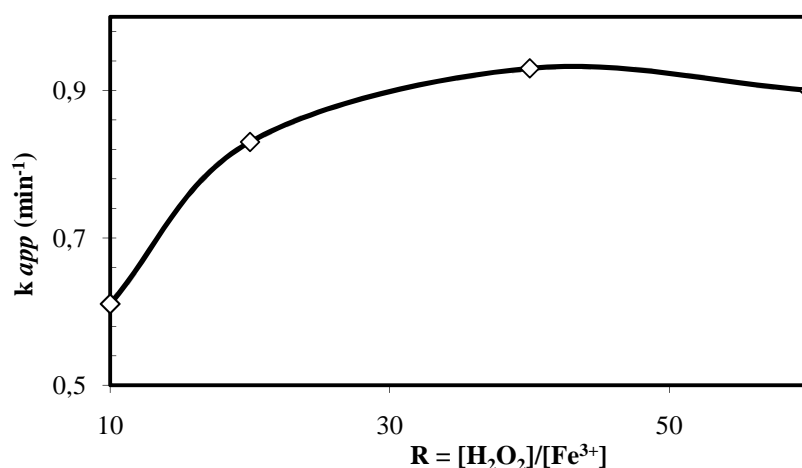


Figure IV-2 : Évolution de la constante de vitesse apparente (k_{app}) en fonction de R lors de l'oxydation de l'anhydride phtalique par procédé photo-Fenton : $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 1,3 \text{ L}$.

IV-3- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DE Fe^{3+}

La concentration initiale de Fe^{3+} constitue également un facteur très influent dans le procédé photo-Fenton. Afin de déterminer l'effet de la concentration initiale du catalyseur sur le processus de photodégradation de l'anhydride phtalique, plusieurs expériences ont été menées en milieu acide ($\text{pH} = 3$) à température ambiante pour une concentration initiale en polluant $C_0 = 0,2 \text{ mM}$. On a varié la concentration initiale du Fe^{3+} de 0 à 0,2 mM en gardant $R_{\text{optimal}} = 40$ et on a suivi l'évolution du COT pour chaque cas.

La figure IV-3 regroupe l'ensemble des résultats trouvés :

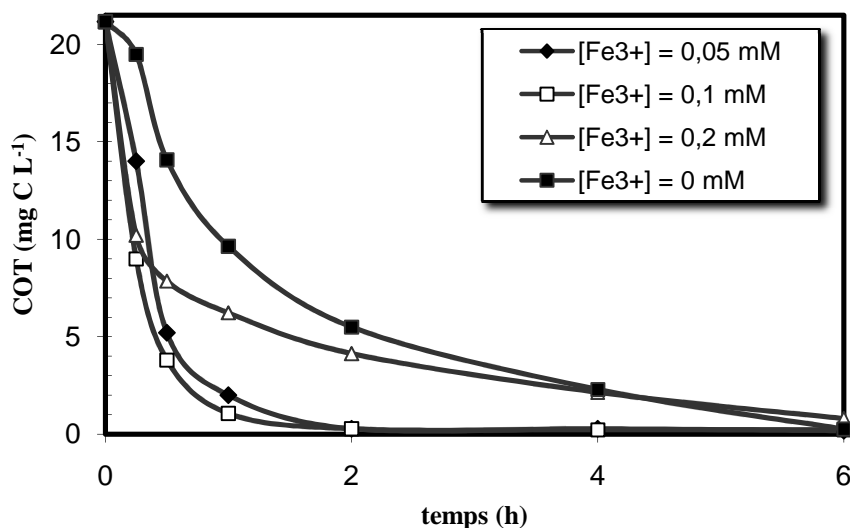


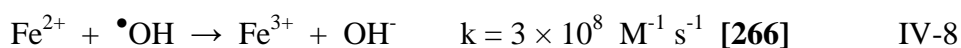
Figure IV-3 : Effet de la concentration initiale du catalyseur sur l'oxydation de l'anhydride phtalique en fonction du temps durant le traitement photo-Fenton :

$$C_0 = 0,2 \text{ mM} ; R = 40 ; \text{pH} = 3 ; V = 1,3 \text{ L.}$$

A partir de cette figure on peut voir que le procédé photo-Fenton peut conduire à la minéralisation totale de l'anhydride phtalique.

Le taux d'élimination de l'anhydride phtalique augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. En effet, il passe de 21 à 91% après 1 heure de traitement lorsque la concentration des ions ferriques passe de 0 à 0,1 mM. A ces conditions, la minéralisation totale du polluant est obtenue au bout de 2 heures de traitement. Cette grande efficacité du système est due à la forte production de $\bullet\text{OH}$ (réaction IV-1).

En outre, l'augmentation de la concentration de Fe^{3+} au-dessus de 0,1 mM entraîne une diminution de l'efficacité de minéralisation en raison de l'augmentation du taux de la réaction parasite IV-8 qui devient concurrentielle pour les radicaux hydroxyles conduisant ainsi à l'affaiblissement de la réaction d'oxydation de l'anhydride phtalique [264]. Cet excès du catalyseur peut également causer la recombinaison des radicaux hydroxyles [265].



IV-4- EFFET DE L'IRRADIATION UV

Il est bien connu que les POA génèrent des acides carboxyliques à courte chaîne carbonée qui sont peu oxydables par les radicaux hydroxyles [267]. Dans le cas où les ions ferriques sont présents, la minéralisation de ces acides devient encore plus difficile vu que ces derniers forment un complexe stable Fe(III)-carboxylates. En particulier, c'est le cas de l'acide

oxalique qui demande un grand temps de traitement. Flox et *al.* [268] ont montré que l'irradiation UV améliore l'efficacité de la minéralisation et ce par la destruction des complexes à travers une photoréduction du Fe(III) (réaction IV-4).

Afin d'évaluer l'effet de l'irradiation UV sur la minéralisation de l'anhydride phtalique, nous avons effectué un traitement par procédé Fenton en absence de l'irradiation et on a suivi l'évolution de l'acide oxalique qui représente l'acide le plus communément formé par les procédés d'oxydation avancée.

La figure IV-4 présente l'évolution de la concentration de cet acide en fonction du temps de traitement.

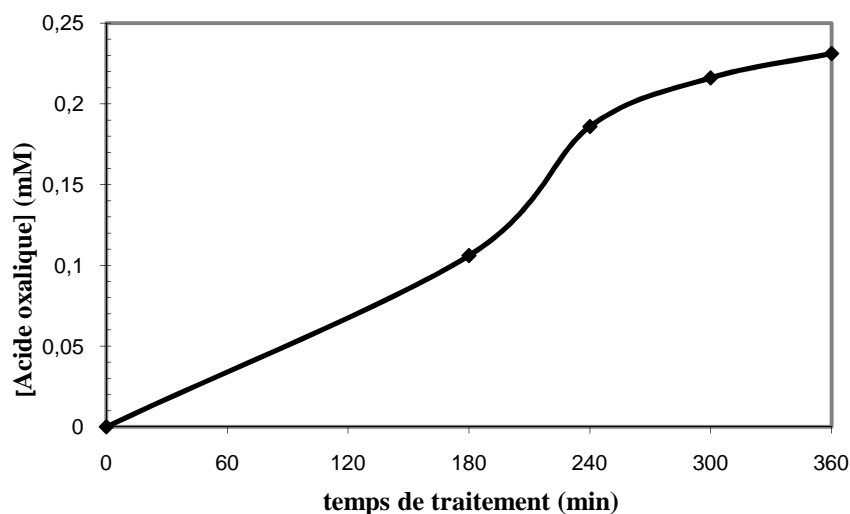


Figure IV-4 : Évolution de la concentration de l'acide oxalique en fonction du temps lors de l'oxydation de l'anhydride phtalique en absence d'irradiation :

$$C_0 = 0,2 \text{ mM}; R = 40; [\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}; \text{pH} = 3; V = 1,3 \text{ L}.$$

Cette figure montre que l'acide oxalique est très difficilement dégradé en absence de lumière UV, il s'accumule dans la solution. En effet, sa concentration atteint 0,23 mM au bout de 6 heures de traitement.

D'autre part, dans les mêmes conditions expérimentales, mais en présence de l'irradiation UV (photo-Fenton), la concentration en acide oxalique demeure très pauvre dans le milieu puis disparaît totalement après 2 heures de traitement.

IV-5- MINÉRALISATION DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES

La minéralisation de l'anhydride phtalique a été menée sous les conditions optimales ($C_0 = 0,2 \text{ mM}$, $R = 40$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$).

La figure IV-5 présente l'évolution du COT en fonction du temps d'irradiation :

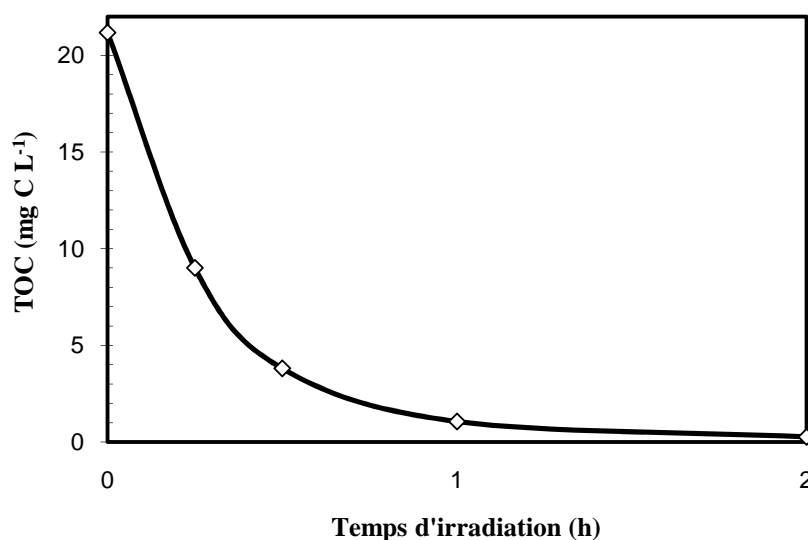


Figure IV-5 : Évolution du COT en fonction du temps lors du traitement d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique sous les conditions optimales : $C_0 = 0,2$ mM; $R = 40$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1$ mM; $\text{pH} = 3$; $V = 1,3$ L.

A partir de cette figure, on peut voir qu'au début du traitement, le COT diminue de manière exponentielle. En effet, les valeurs de l'abattement du COT sont respectivement de 50, 80 et 92% à 15, 30 et 60 minutes de traitement. La minéralisation quasi-totale (98,7%) de l'anhydride phtalique est obtenue après seulement 2 heures. Ceci est dû à la production supplémentaire des radicaux hydroxyles ainsi qu'au rôle de la photodécarboxylation qui facilite la minéralisation des composés aliphatiques.

IV-6- CONCLUSION

Le procédé photo-Fenton a été utilisé pour produire des radicaux hydroxyles afin d'oxyder l'anhydride phtalique jusqu'à sa minéralisation. L'étude de l'efficacité du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{3+}]$ et de la concentration du catalyseur a été réalisée. Sous les conditions optimales trouvées, un abattement du COT de 98,7% est atteint au bout de 2 heures de traitement d'une solution d'anhydride phtalique 0,2 mM. L'effet positif de l'irradiation UV a été aussi démontré.

V- ÉTUDE COMPARATIVE DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Nous avons souhaité conclure ce travail par une comparaison des POA utilisés : Le procédé photo-Fenton, EF-BDD et EF-Pt lors de la minéralisation d'une solution d'anhydride

phtalique. Ainsi, une solution 0,2 mM de ce même polluant a été traitée dans les conditions optimales de chaque procédé. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure V-1.

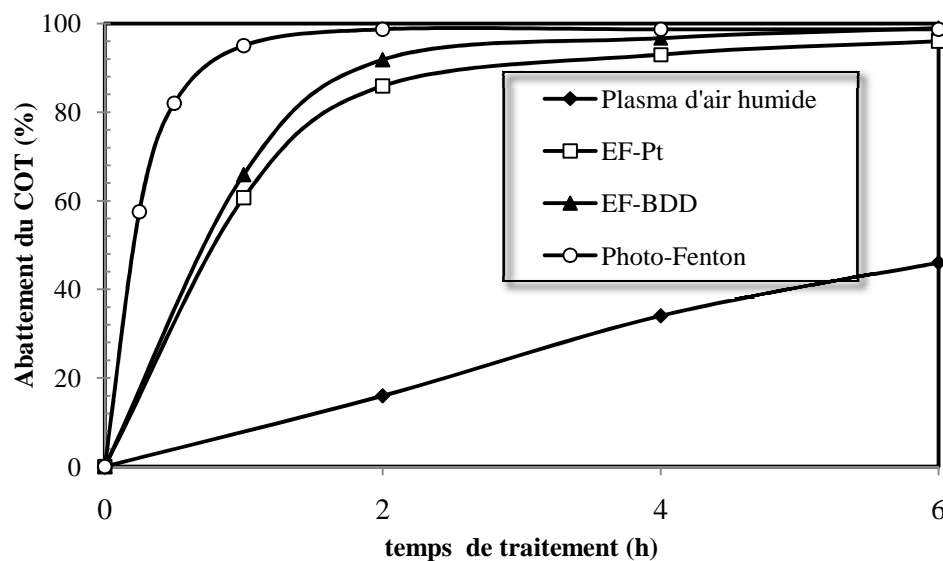


Figure V-1 : Abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement d'une solution aqueuse d'anhydride phtalique de 0,2 mM par les procédés d'oxydation avancée :

(●) Photo-Fenton: $R = 40$; $[Fe^{3+}] = 0,1$ mM; $pH = 3$; $V = 1,3$ L.

(□) EF-Pt et (▲) EF-BDD : $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $[Fe^{3+}] = 0,2$ mM; $pH = 3$; $V = 230$ mL; $j = 2,88$ mA cm⁻².

(◆) Plasma d'air humide: $V = 0,2$ L; $C_0 = 0,05$ mM; $[Fe^{2+}] = 0,5$ mM, $[TiO_2] = 0,4$ g L⁻¹; $Q = 650$ L h⁻¹, $d = 2,5$ cm.

Il en ressort de cette figure que la minéralisation de la solution aqueuse d'anhydride phtalique est presque totale avec les différents POA appliqués sauf par plasma d'air humide. Les taux d'abattement du COT après 6 heures de minéralisation sont respectivement de l'ordre de 46% (pour le plasma d'air humide), 96% (pour le procédé EF-Pt) et 97% (pour le procédé EF-BDD). En revanche, le procédé photo-Fenton s'est avéré le plus rapide. En effet, le taux de minéralisation de l'anhydride phtalique en termes d'abattement du COT atteint presque son maximum (98,7%) après seulement 2 heures d'irradiation. Ce phénomène peut s'expliquer par la production très importante des radicaux hydroxyles par rapport aux autres procédés et la photodécarboxylation des complexes Fe-carboxylates.

VI- CONCLUSION

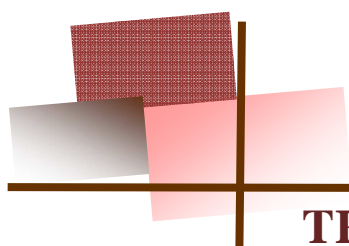
Dans ce chapitre, nous avons étudié la dégradation et la minéralisation de l'anhydride phtalique par les différents procédés d'oxydation avancée.

Pour le procédé Glidarc, nous avons mis en évidence le caractère acide et oxydant du plasma. Ces caractéristiques ont été exploitées lors du traitement de l'anhydride phtalique. Afin d'améliorer l'efficacité de dégradation de l'anhydride phtalique, le système Glidarc a été combiné avec le procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 . Ainsi, une optimisation de la concentration et de la nature du catalyseur (Fe^{2+} , Fe^{3+} et TiO_2) a été effectuée. La combinaison des trois procédés a considérablement amélioré l'oxydation du polluant. En effet, le taux d'élimination obtenu est de 77% après 3 heures d'exposition à l'effluage électrique. Dans les conditions opératoires optimales ainsi définies, l'évolution de l'abattement du carbone organique a été suivie en fonction du temps de traitement. Après 10 h de traitement, 61% du COT initial ont été minéralisés.

Concernant le procédé électro-Fenton, une optimisation des paramètres expérimentaux a été réalisée lors de la dégradation de l'anhydride phtalique. Les résultats obtenus montrent qu'une efficacité maximale est obtenue en utilisant le Fe^{3+} à 0,2 mM comme catalyseur et en appliquant une densité de courant $j = 2,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Sous ces conditions, on a déterminé la constante cinétique absolue de la réaction des radicaux hydroxyles sur l'anhydride phtalique, $k_{\text{abs}} = 0,91 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Par ailleurs, une étude de minéralisation a été réalisée. Une disparition presque totale (97%) du polluant en question et de ses intermédiaires est obtenue après 8 heures de traitement. Ce rendement a été amélioré en utilisant une anode de BDD. D'autre part, une identification des acides carboxylique a été réalisée. Ce résultat nous a permis de proposer un mécanisme de minéralisation de l'anhydride phtalique par les radicaux hydroxyles.

Dans le cas du procédé photo-Fenton, une optimisation de la concentration et catalyseur et du rapport R a été réalisée. Les résultats obtenus ont montré qu'un rapport de 40 entre le peroxyde d'hydrogène et le fer permet d'atteindre un abattement du COT de l'ordre de 91 % au bout d'une heure de traitement. L'effet positif de l'irradiation UV a été aussi démontré.



CHAPITRE III
TRAITEMENT DES QUINOLÉINES PAR LES
PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

I- INTRODUCTION

Les composés azotés hétérocycliques (CAH) proviennent de la gazéification du charbon, des activités de raffinage de pétrole, du traitement du bois et des déchets de goudron de houille [269]. Ce groupe de composés est considéré comme toxique, mutagénique et cancérigène [269,270]. Les CAH ont tendance à s'accumuler dans les organismes aquatiques même à faible concentration. Aussi, la présence des hétérocycles les rend plus solubles que leurs analogues homocycliques.

Un de ces hétérocycles azotés est le 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés, ils ont un large domaine d'utilisation. En effet, ils sont utilisés comme agents chélateur pour la séparation et l'identification des ions métalliques, comme antimicrobiens dans le domaine de la médecine, comme fongicides et insecticides, ils sont aussi utilisés comme produits stabilisants dans les shampoings, les produits cosmétiques et le tabac et comme intermédiaires dans la synthèse des colorants [271,272]. Par conséquent, la forte utilisation du 8-HQS et ses dérivés doit s'accompagner par la recherche de méthodes économiques et écologiques d'élimination de ces produits à cause du danger qu'ils présentent sur l'écosystème aquatique et la santé humaine.

La dégradation de ce genre de substances toxiques est faible en utilisant les procédés classiques de boue activée. Plusieurs travaux ont été menés sur la dégradation des quinoléines en utilisant des micro-organismes très puissants [273-274].

Les procédés d'oxydation avancée sont connus par leur grande efficacité à dégrader les polluants organiques toxiques et dangereux. Plusieurs études ont été menées sur la dégradation des quinoléines et leurs dérivés par les POA, à savoir, le procédé d'oxydation par voie humide [270], la photo-oxydation catalytique [275], le procédé photo-Fenton [276] et l'ozonation [277]. Toutefois, le nombre de travaux portant sur l'élimination des quinoléines des solutions aqueuses restent très limité.

Dans ce travail, nous avons essayé d'appliquer les procédés d'oxydation avancée au traitement d'une solution aqueuse de 8-hydroxyquinoléine sulfate.

II- ÉTUDE DE LA DÉGRADATION DU 8-HYDROXYQUINOLEINE SULFATE PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Dans cette partie, nous allons étudier la dégradation du 8-HQS par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée à savoir, le procédé électro-Fenton en utilisant différentes anodes et l'oxydation anodique.

II-1- DÉGRADATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

II-1-1- Étude des paramètres expérimentaux

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de quatre paramètres à savoir : l'intensité du courant, la concentration du catalyseur et du polluant ainsi que le temps d'électrolyse sur la dégradation du 8-HQS par le procédé électro-Fenton. Pour l'étude de la concentration du catalyseur, un travail classique a été mené en variant à chaque fois la concentration de ce dernier. Par contre, pour les autres paramètres, nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale moyennant le plan factoriel.

II-1-1-1- Effet de la concentration initiale du catalyseur

Un traitement électrochimique est réalisé par électrolyse de solutions aqueuses de 8-HQS à 0,2 mM en milieu acide de pH = 3 à une densité de courant constante égale à 0,8 mA cm⁻² pendant 60 minutes afin d'étudier l'effet de la concentration initiale du catalyseur sur le processus de dégradation. Cette étude a été réalisée pour des concentrations de Fe³⁺ qui s'échelonnent entre 0,1 et 1 mM.

La figure II-1 regroupe les différents résultats trouvés :

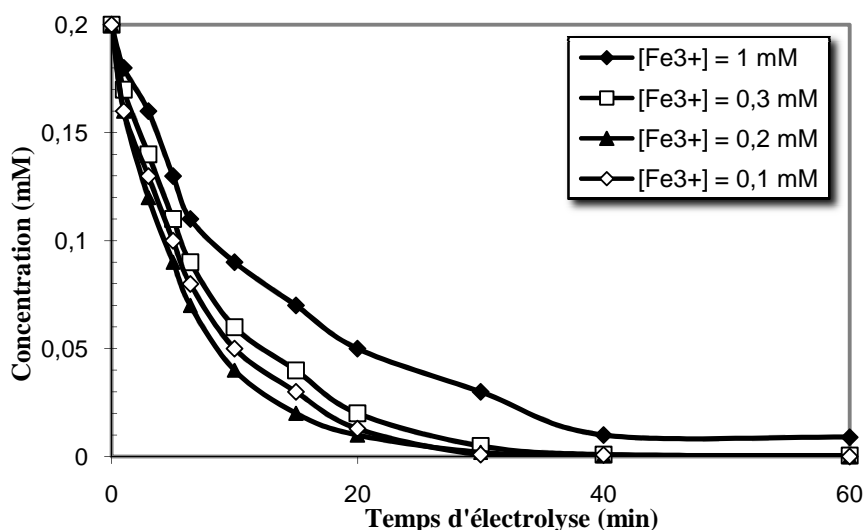
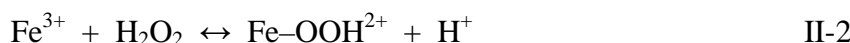


Figure II-1 : Effet de la concentration du catalyseur, $[Fe^{3+}]_0$, sur la cinétique de dégradation du 8-HQS en fonction du temps d'électrolyse :

$$[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}; C_0 = 0,2 \text{ mM}; V = 230 \text{ mL}; j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}.$$

Cette figure montre que la cinétique de dégradation du 8-HQS dépend fortement de la concentration initiale du catalyseur. En effet, plus la concentration de Fe³⁺ augmente, plus

l'efficacité du traitement diminue. Le procédé électro-Fenton atteint son plafond d'efficacité à une concentration du catalyseur égale à 0,2 mM. Des observations similaires ont été déjà reportées par d'autres publications [211,222]. L'inhibition de la dégradation de l'anhydride phtalique en présence d'une concentration importante de catalyseur peut s'expliquer par l'augmentation de la vitesse des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles d'une part et qui inhibent la réaction de Fenton en consommant ses réactifs d'une autre :



Les réactions II-1 et II-3 étant beaucoup plus faibles, la régénération des ions ferreux est très lente. D'autre part la concentration 0,1 mM reste insuffisante pour la minéralisation car une partie du Fe^{3+} va être complexée par les acides carboxyliques et en particulier l'acide oxalique produit en fin de minéralisation.

II-1-1-2- Influence d'autres facteurs expérimentaux sur la disparition du 8-HQS

Nous avons étudié, dans cette partie, l'influence de trois facteurs à savoir : le temps d'électrolyse (U_1), l'intensité du courant (U_2) et la concentration du 8-HQS (U_3) sur la cinétique de disparition. Pour cela, nous avons eu recours au plan factoriel complet ; ce dernier étudie toutes les combinaisons des différents facteurs. Ils sont notés 2^k (2^k essais) avec k est le nombre de facteurs fixé à deux niveaux minimum (-1) et maximum (+1). Ces plans permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs et leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc., jusqu'à l'interaction générale entre k facteurs.

Pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées dans un plan factoriel 2^k (pour 3 variables), nous utilisons le modèle mathématique suivant [278]:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123} X_1X_2X_3 \quad \text{II-4}$$

Avec:

Y : réponse expérimentale;

X_i : variables codées (-1 ou +1) ;

b_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y;

b_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y.

Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Domaine expérimental pour l'étude de la disparition du 8-HQS :

Variables	Facteurs	Unité	Niveaux	
			-1	+1
X ₁	U ₁ : temps	min	20	60
X ₂	U ₂ : Intensité	mA	50	100
X ₃	U ₃ : [8-HQS]	mM	0,2	0,5

La réponse étudiée est la constante cinétique apparente (k_{app}) de la réaction d'oxydation du 8-HQS par les radicaux hydroxyles. Elle est calculée en adoptant l'hypothèse que la cinétique de réaction des radicaux hydroxyles est de pseudo premier ordre.

Le plan d'expérience et les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Plan d'expérience :

Expérience N°	Matrice d'expérience			Plan d'expérience			Réponse Y k_{app} (min ⁻¹)
	X ₁	X ₂	X ₃	U ₁	U ₂	U ₃	
1	-1	-1	-1	20	50	0,2	0,172
2	1	-1	-1	60	50	0,2	0,180
3	-1	1	-1	20	100	0,2	0,248
4	1	1	-1	60	100	0,2	0,253
5	-1	-1	1	20	50	0,5	0,066
6	1	-1	1	60	50	0,5	0,073
7	-1	1	1	20	100	0,5	0,162
8	1	1	1	60	100	0,5	0,170

D'après les résultats obtenus, l'équation du modèle est déterminée à l'aide du logiciel NEMROD [279] :

$$Y = 0,165 + 0,004 X_1 + 0,043 X_2 - 0,048 X_3 - 0,0003 X_1 X_2 + 0,0003 X_1 X_3 + 0,0006 X_2 X_3 - 0,0005 X_1 X_2 X_3$$

La figure II-2 montre les effets et les interactions des différents facteurs étudiés.

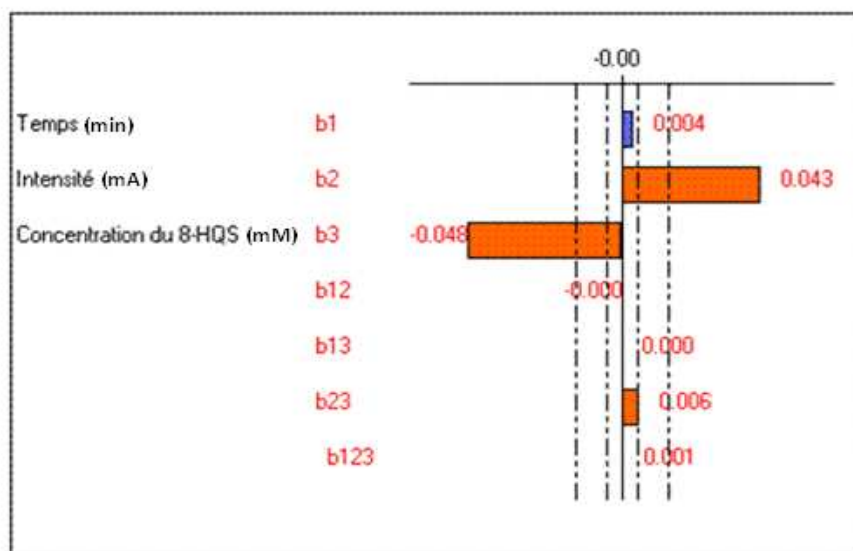


Figure II-2 : Analyse graphique de l'effet de : temps d'électrolyse, intensité du courant et concentration du substrat.

L'analyse graphique de cette figure montre que :

- La concentration du 8-HQS est la plus influente sur la vitesse de disparition, son effet est négatif, lorsque la concentration du 8-HQS diminue, la vitesse de disparition augmente.
- L'intensité du courant d'électrolyse est le deuxième facteur le plus influent sur la vitesse de disparition du 8-HQS. Son effet est positif. Ainsi, l'augmentation de l'intensité accélère la vitesse de la réaction d'oxydation.
- Le temps d'électrolyse présente un effet négligeable sur la vitesse de la réaction.
- Il existe une certaine interaction X_2X_3 entre la concentration et l'intensité du courant (0,006). Ainsi, l'effet de l'intensité du courant (X_2) dépend de la concentration choisie du substrat (X_3) dans le domaine expérimental et vice versa. Cette interaction a un effet positif sur la réponse étudiée k_{app} .

Pour connaître la contribution de chaque effet ainsi que leurs interactions sur la réponse, nous avons eu recours à l'analyse de Pareto [280]. En effet, Pareto se calcule comme suit:

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \times 100 \quad \text{II-6}$$

L'analyse graphique de Pareto est représentée sur la figure II-3 :

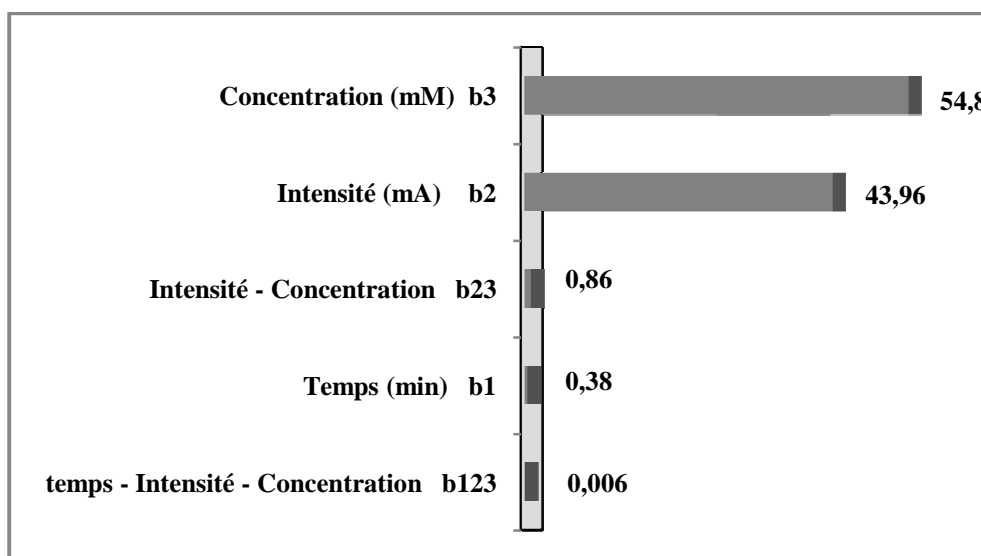


Figure II-3 : Analyse graphique de Pareto

D'après l'analyse graphique de Pareto, nous constatons que la concentration a une influence de 54,8% sur la vitesse de disparition et que l'intensité a une influence de 43,96%. La concentration, l'intensité et l'interaction entre la concentration et l'intensité présentent 99,6% et le temps d'électrolyse et les autres interactions ne présentent que 0,4%.

A partir de ces résultats nous avons conclu qu'il vaut mieux travailler avec la concentration la plus faible (0,2 mM) et l'intensité la plus élevée (100 mA soit une densité de courant de 0,8 mA cm⁻²) dans le domaine expérimental choisi afin d'augmenter la vitesse de disparition du 8-HQS. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux qui s'intéressent à la dégradation des polluants organiques persistants par le procédé électro-Fenton où ils déduisent que la dégradation du polluant organique est d'autant plus efficace et rapide que la concentration est faible et l'intensité du courant est élevée [223].

II-1-2- Étude de la cinétique de disparition du 8-HQS sur une électrode de Pt

Les conditions optimales déterminées précédemment ont été appliquées à l'oxydation du 8-HQS. L'évolution de la concentration de ce polluant au cours du temps est suivie par HPLC (figure II-5).

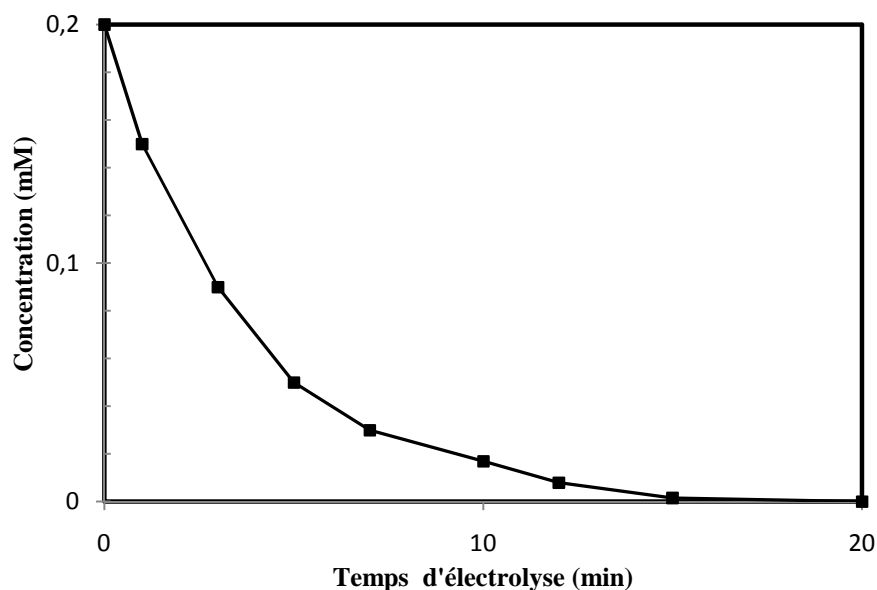


Figure II-5 : Évolution de la concentration du 8-HQS en fonction du temps d'électrolyse lors d'un traitement par procédé électro-Fenton en utilisant une anode de Pt : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50\text{mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$.

Cette figure montre que l'oxydation du 8-HQS par les radicaux hydroxyles générés électrochimiquement suit une cinétique de pseudo-premier ordre.



En appliquant l'hypothèse de l'état quasi stationnaire pour la concentration du radical hydroxyle (espèce extrêmement réactive), la cinétique d'ordre 2 devient une cinétique de pseudo premier ordre :

D'où l'équation cinétique suivante :

$$V = -\frac{d[8\text{-HQS}]}{dt} = k_{\text{abs}(8\text{-HQS})} [\bullet\text{OH}] [8\text{-HQS}] = k_{\text{app}} [8\text{-HQS}] \quad \text{II-8}$$

Avec : $k_{\text{app}} = k_{\text{abs}(8\text{-HQS})} [\bullet\text{OH}]$

L'intégration de l'équation (II-8) donne :

$$\text{Ln}\left(\frac{[8\text{-HQS}]_0}{[8\text{-HQS}]_t}\right) = k_{\text{app}} t \quad \text{II-9}$$

Le traçage de la courbe $\text{Ln}\left(\frac{[8\text{-HQS}]_0}{[8\text{-HQS}]_t}\right)$ en fonction du temps d'électrolyse permet de déterminer la constante de vitesse apparente de la réaction d'oxydation de 8-HQS par les

radicaux hydroxyles. Cette constante de vitesse représente la pente de la courbe (voir figure II-4). Ce qui permet de déterminer la valeur de : $k_{app} = 0,28 \text{ min}^{-1}$.

Le temps de demi-réaction est alors égal à 2,47 min.

La constante cinétique absolue de réaction des radicaux hydroxyles sur le 8-HQS est déterminée par cinétique compétitive avec l'acide 4-hydroxybenzoïque (AHB).

Le traçage de la courbe $\text{Ln}\left(\frac{[8-HQS]_0}{[8-HQS]_t}\right)$ en fonction $\text{Ln}\left(\frac{[AHB]_0}{[AHB]_t}\right)$ donne une droite linéaire

de pente $\frac{k_{abs(8-HQS)}}{k_{abs(AHB)}}$ où $k_{abs(AHB)}$ est bien connue. Par conséquent, on détermine $k_{abs(\text{polluant})}$.

Un mélange équimolaire (0,2 mM) de 8-HQS et d'acide 4-hydroxybenzoïque est électrolysé par procédé électro-Fenton et l'évolution des concentrations des deux produits est mesurée par CLHP à $\lambda = 240 \text{ nm}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II-5 :

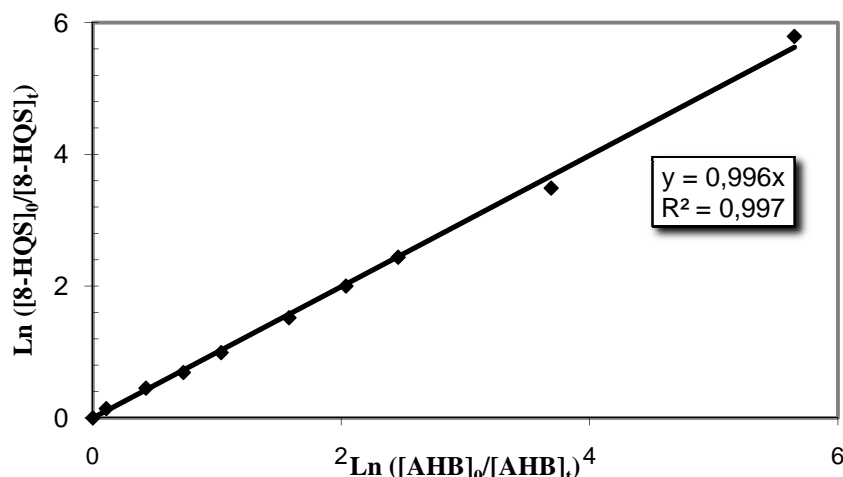


Figure II-5 : Détermination de la valeur de la constante cinétique absolue de la réaction entre 8-HQS et les radicaux hydroxyles par la cinétique de compétition

$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50\text{mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2\text{mM}$; $[\text{AHB}] = 0,2 \text{ mM}$;

$V = 230 \text{ mL}$; $j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$.

Le calcul donne une valeur de la constante cinétique absolue de la réaction des radicaux hydroxyles sur le 8-HQS de $1,62 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

II-1-2- Étude de la cinétique de disparition du 8-HQS sur une électrode de BDD

L'étude de la cinétique de dégradation du 8-HQS par procédé électro-Fenton a été aussi réalisée en utilisant une électrode de BDD comme anode dans les conditions optimales ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $C_0 = 0,2 \text{ mM}$, $V = 230 \text{ mL}$, $j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$).

La figure II-6 présente l'ensemble des résultats trouvés, comparés à ceux obtenus avec une anode en Pt.

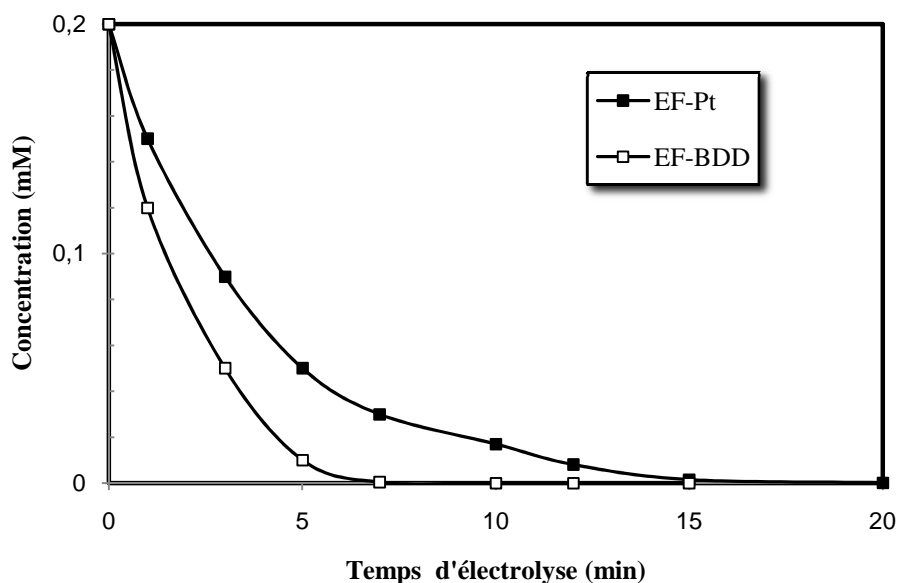


Figure II-6 : Évolution de la concentration du 8-HQS en fonction du temps d'électrolyse lors d'un traitement par procédé électro-Fenton en utilisant une électrode de Pt et de BDD comme anode : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50\text{mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2\text{mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$

Cette figure montre que l'utilisation d'une anode de BDD lors du traitement d'une solution de 8-HQS par le procédé électro-Fenton accélère significativement la vitesse de dégradation. En effet, les radicaux hydroxyles sont formés aussi bien dans le milieu par la réaction de Fenton qu'à la surface de l'anode ayant une haute surtension d'oxygène. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés pour l'anhydride phtalique.

II-2- ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE PAR OXYDATION ANODIQUE

II-2-1- Principe de l'oxydation anodique

L'oxydation anodique est le procédé le plus classique parmi les procédés d'oxydation avancée où la solution est décontaminée lors de l'électrolyse par réaction directe entre les polluants et les radicaux hydroxyles formés à la surface de l'anode à partir de l'oxydation de l'eau en milieu acide (réaction II-10) ou de l'oxydation de OH^- en milieu basique avec $\text{pH} \geq 10$ (réaction II-11) [280,281].



Cependant, la majorité des composés aromatiques, en milieu acide, traités par oxydation anodique avec des anodes conventionnelles comme Pt, PbO₂, PbO₂ dopé, SnO₂ dopé et IrO₂, sont faiblement dépollués à cause de l'apparition d'intermédiaires carboxyliques difficilement oxydables[280-282]. Récemment, l'utilisation d'une anode sous forme d'une couche mince de diamant dopé au bore (BDD) montre que cette électrode possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédentes ce qui donne une concentration plus importante en radicaux hydroxyles d'où une minéralisation plus rapide et même totale des polluants [283].

A titre d'exemple, le tableau III-1 résume la surtension de dégagement d'oxygène pour quelques matériaux d'électrode.

Tableau II-4 : Surtension de dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode à 1 A m⁻² en milieu acide [199] :

Matériau d'anode	Pt	PbO ₂	SnO ₂	BDD
Surtension (V)	0,27	0,5	0,67	1,27

La comparaison des surtensions de dégagement d'oxygène montre que les oxydes de métaux et le BDD possèdent des fenêtres électrochimiques bien plus importantes que celles du Pt. Ceci entraîne, sous polarisation positive dans la région de l'oxydation de l'eau, la possibilité de production d'espèces très oxydantes et faiblement adsorbées, et donc particulièrement actives pour l'oxydation. Il en résulte globalement une activité électrocatalytique remarquable vis-à-vis des composés organiques.

II-2-2- Dégradation du 8-hydroxyquinoléine sulfate par oxydation anodique

Nous avons étudié la dégradation d'une solution aqueuse de 8-HQS par oxydation anodique sous les conditions expérimentales déterminées précédemment en absence de catalyseur ([Na₂SO₄] = 50 mM, pH= 3, C₀ = 0,2 mM, V = 230 mL, j = 0,96 mA cm⁻²). La figure II-7 présente l'évolution de la concentration du 8-HQS au cours de l'électrolyse avec et sans barbotage :

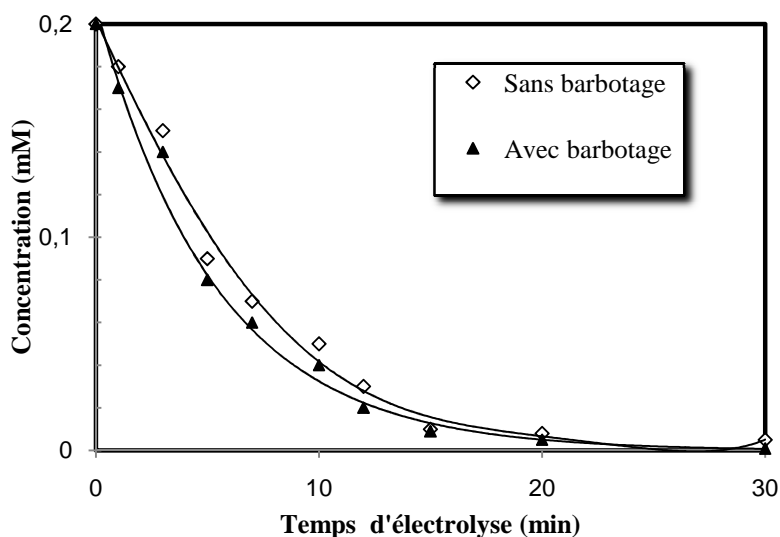


Figure II-7 : Évolution de la concentration du 8-HQS au cours de l'électrolyse par oxydation anodique avec et sans barbotage : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$.

A partir de cette figure, on peut voir qu'en présence de barbotage de l'air comprimé, la cinétique de dégradation du 8-HQS par oxydation anodique est légèrement plus rapide. En effet, le barbotage augmente le transfert du 8-HQS vers l'anode, ce qui montre un processus contrôlé par le transfert de masse [284].

II-3- COMPARAISON DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE LORS DE LA DÉGRADATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE

Dans cette partie, nous avons essayé de comparer les différents procédés d'oxydation avancée appliqués pour la dégradation du 8-HQS 0,2 mM. La figure II-8 présente l'évolution de la concentration du polluant en question en fonction du temps de traitement pour les différents procédés d'oxydation avancée.

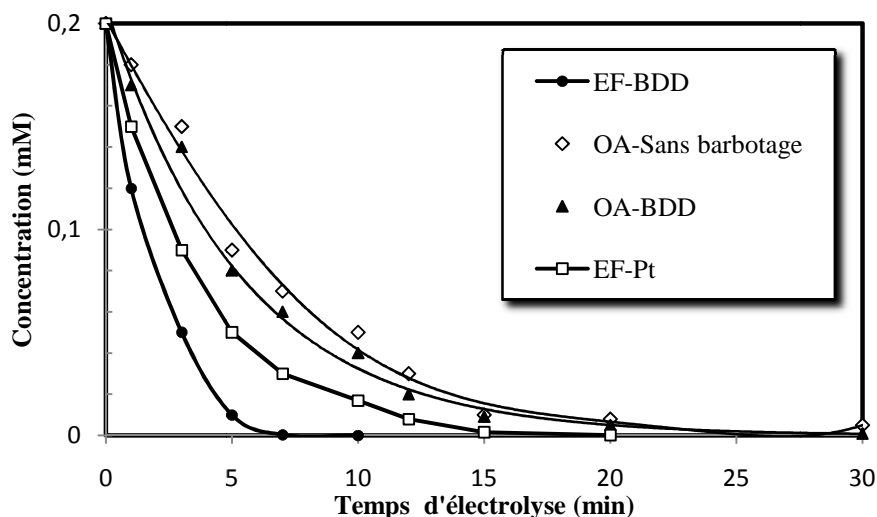


Figure II-8 : Évolution de la concentration du 8-HQS en fonction du temps lors du traitement par les différents procédés d'oxydation avancée : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2\text{mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$.

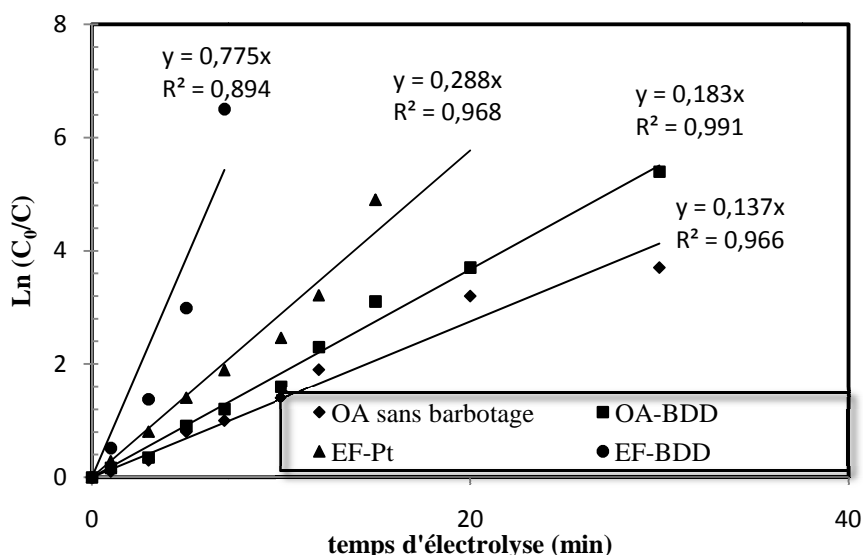


Figure II-9 : Évolution de $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps d'électrolyse pour les différents procédés d'oxydation avancée : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50\text{mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2\text{mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$.

Il en ressort à partir de ces deux figures que le procédé électro-Fenton en utilisant une électrode de BDD est le procédé le plus efficace. Ceci est dû à la production des radicaux hydroxyles aussi bien par la réaction de Fenton en milieu homogène que par oxydation de l'eau sur la surface de l'anode de BDD qui est une électrode à haute surtension d'oxygène. Pour le procédé OA-BDD, les radicaux hydroxyles ne sont formés qu'à la surface de l'anode. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux [285].

III- ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

III-1- INTRODUCTION

Le principal objectif des POA, rappelons-le, est la minéralisation des polluants organiques. Nous avons démontré dans la partie précédente que l'efficacité de la dégradation des polluants organiques par le procédé électro-Fenton pouvait être optimisée par ajustement des paramètres expérimentaux.

De la même manière, on peut accroître le taux de minéralisation des solutions étudiées en jouant sur les paramètres opératoires.

Dans cette partie, nous allons étudier la vitesse de minéralisation et le taux de réduction du COT des solutions traitées afin d'optimiser les paramètres expérimentaux pour les différents POA appliqués.

- Rappelons que selon le paragraphe précédent, la concentration optimale du 8-HQS était fixée à 0,2 mM.

III-2- ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

III-2-1- Optimisation de la minéralisation

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de trois paramètres à savoir : l'intensité du courant (U_1), la concentration du catalyseur (U_2) et le temps d'électrolyse (U_3) sur le taux d'abattement du COT au cours de l'électrolyse du 8-HQS par le procédé électro-Fenton. Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale selon l'approche de Doehlert [286] (Annexe 4).

Cette méthode permet :

- L'utilisation d'un modèle polynomial d'ordre 2;
- La transformation aisée dans l'espace des variables en gardant la majeure partie des essais déjà réalisés;
- L'ajout de variables complémentaires tout en conservant encore les essais déjà effectués.

En effet, les matrices d'expériences de Doehlert sont des mailles élémentaires d'un réseau de points distribués uniformément dans l'espace des variables codées. Ces matrices permettent d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique polynomial du second degré dont l'intérêt essentiel est de pouvoir prédire en tout point du domaine expérimental les valeurs de la réponse.

Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Domaine expérimental de minéralisation du 8-HQS :

variables	Facteurs U_i	Unité	Domaine de variation	
			Limite inférieure	Limite supérieure
X_1	U_1 : Intensité	mA	100	500
X_2	U_2 : $[Fe^{3+}]$	mM	0,05	0,5
X_3	U_3 : Temps	h	2	8

Pour cette étude, le polynôme retenu sera d'ordre 2 (coefficient b_{ii}), avec une interaction entre les variables (coefficient b_{ij} , avec $i \neq j$).

Le modèle utilisé pour relier la réponse expérimentale aux facteurs étudiés est le suivant :

$$Y = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1 X_1 + \mathbf{b}_2 X_2 + \mathbf{b}_3 X_3 + \mathbf{b}_{11} X_1^2 + \mathbf{b}_{22} X_2^2 + \mathbf{b}_{33} X_3^2 + \mathbf{b}_{12} X_1 X_2 + \mathbf{b}_{13} X_1 X_3 + \mathbf{b}_{23} X_2 X_3 \quad \text{III-1}$$

Avec:

Y : réponse expérimentale ;

b_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y ;

b_{ii} : estimation de l'effet du second ordre du facteur i pour la réponse Y ;

b_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y .

Le calcul des coefficients du modèle se fait par la méthode des moindres carrés selon la formule :

$$B = (X^T X)^{-1} X^T R \quad \text{III-2}$$

Avec :

B : vecteur d'estimation des coefficients ;

X : matrice du modèle ;

X^T : matrice transposée de la matrice du modèle A ;

R : vecteur des résultats expérimentaux.

La transformation d'une variable réelle U_{ij} en une variable codée X_{ij} est obtenue par la relation ci-dessous [287] :

$$X_i = \left[\frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i} \right] \alpha \quad \text{III-3}$$

Avec :

$$U_{i,0} = \frac{U_{i,\min} + U_{i,\max}}{2} : \text{Valeur au centre du domaine expérimental ;}$$

$$\Delta U_i = \frac{U_{i,\max} - U_{i,\min}}{2} : \text{pas de variation avec } U_{i,\max} \text{ et } U_{i,\min} \text{ les variables naturelles maximales et minimales, respectivement ;}$$

α : variable codée maximale pour chaque facteur X_i .

Le nombre d'expériences pour une matrice de Doehlert et pour un nombre de facteurs k est donné par : $N = k^2 + k + 1$. Ainsi, la matrice de Doehlert pour 3 facteurs est formée de 13 expériences qui sont reportées dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Plan d'expérience et réponse expérimentales :

Expérience N°	Matrice d'expérience			Plan d'expérimentation			Résultats
	X ₁	X ₂	X ₃	U ₁	U ₂	U ₃	Y(%)
1	1,000	0,000	0,000	500	0,275	5	41,6
2	-1,000	0,000	0,000	100	0,275	5	36,5
3	0,500	0,866	0,000	400	0,470	5	47,4
4	-0,500	-0,866	0,000	200	0,080	5	60,5
5	0,500	-0,866	0,000	400	0,080	5	28,4
6	-0,500	0,866	0,000	200	0,470	5	65,2
7	0,500	0,287	0,816	400	0,340	8	74,4
8	-0,500	-0,287	-0,816	200	0,210	2	18,8
9	0,500	-0,287	-0,816	400	0,210	2	15,7
10	0,000	0,577	-0,816	300	0,405	2	54,6
11	0,500	0,287	0,816	200	0,340	8	87,0
12	0,000	-0,577	0,816	300	0,145	8	63,7
13	0,000	0,000	0,000	300	0,275	5	48,4

D'après les résultats trouvés, l'équation du modèle pour le taux d'abattement du COT est calculée en utilisant le logiciel NEMROD :

$$Y = 49,2 - 0,39 X_1 + 10,6 X_2 + 29,8 X_3 - 10,15 X_1^2 - 4,72 X_2^2 + 5,97 X_3^2 - 2,71 X_1 X_2 + 9,41 X_1 X_3 - 30,11 X_2 X_3 \quad \text{III-4}$$

Pour déterminer les conditions optimales de la minéralisation, nous avons tracé l'évolution du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration du catalyseur, de l'intensité du courant et du temps d'électrolyse (Figures III-1, III-2, III-3).

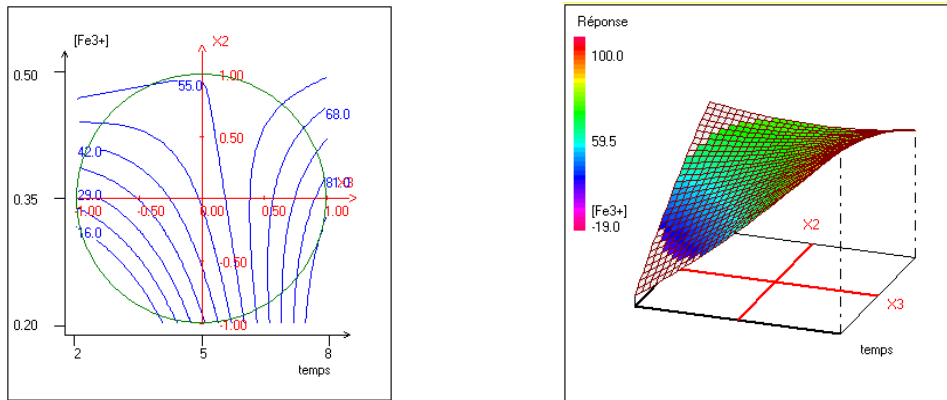


Figure III-1 : (a) Courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan ($[Fe^{3+}]$, t). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration de Fe^{3+} et du temps d'électrolyse.

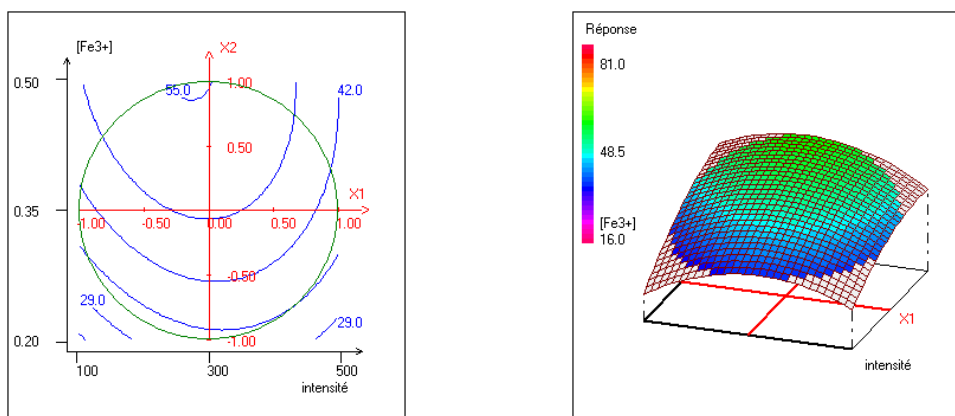


Figure III-2 : (a) Courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan ($[Fe^{3+}]$, I). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration du Fe^{3+} et de l'intensité du courant.

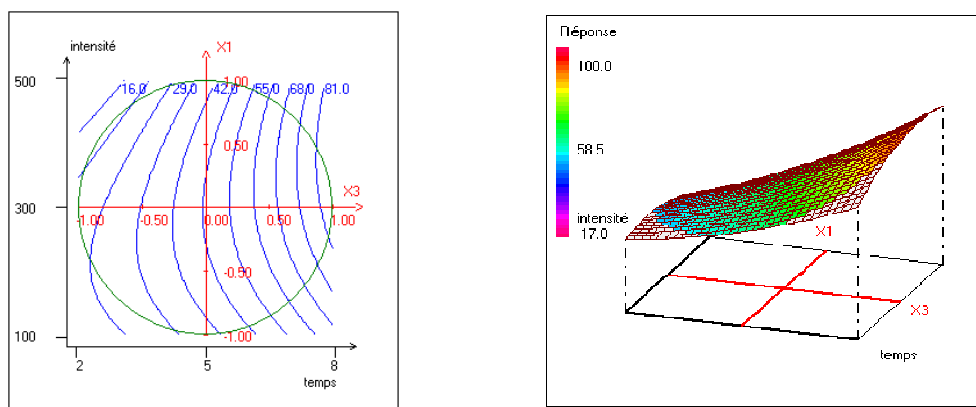


Figure III-3 : (a) Courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan (t, I). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction du temps d'électrolyse et de l'intensité du courant.

A partir des figures ci-dessus, nous constatons que :

- L'augmentation du temps d'électrolyse favorise l'augmentation du taux d'abattement du COT. Plus le temps d'électrolyse est long, plus la minéralisation est meilleure. Donc, nous avons fixé le temps au maximum du domaine expérimental choisi.
- Le taux d'abattement du COT atteint son maximum pour une concentration en catalyseur au centre du domaine. En effet, pour des concentrations supérieures à 0,35 mM l'efficacité du système diminue à cause de l'augmentation des vitesses des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles d'une part [212] et qui inhibe la réaction de Fenton en consommant ses réactifs d'une autre (réactions II-1, II-3 et II-3) [213].
- Le taux d'abattement de la minéralisation s'améliore en augmentant l'intensité du courant, il est maximal dans le domaine de 200 à 400 mA, mais son effet s'atténue au-delà de 400 mA. Ceci peut être expliqué par la réduction cathodique du peroxyde d'hydrogène à des intensités élevées, selon la réaction suivante:



Compte tenu des résultats obtenus et afin de déterminer les conditions opératoires optimales, une solution de 8-HQS 0,2 mM a été électrolysée par le procédé électro-Fenton avec une intensité de courant imposé de 300 mA ($j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$) pendant 8 heures ce qui a permis d'obtenir une minéralisation presque totale, l'abattement du COT étant de 95%.

III-2-2- Identification et suivi des acides carboxyliques

Dans cette étude, nous avons essayé d'identifier qualitativement et quantitativement les acides carboxyliques qui se forment au cours de minéralisation du 8-HQS. Ainsi, une solution

traitée dans les conditions optimales de minéralisation a été analysée par CLHP en utilisant une colonne échangeuse d'ions dans les conditions d'éluion données dans la partie II et détectée à une longueur d'onde de 210 nm. Les concentrations ont été déterminées grâce à des courbes d'étalonnage préparées à partir de produits standards.

L'évolution des acides carboxyliques identifiés lors de la minéralisation d'une solution de 8-HQS 0,2 mM est représentée sur la figure III-4.

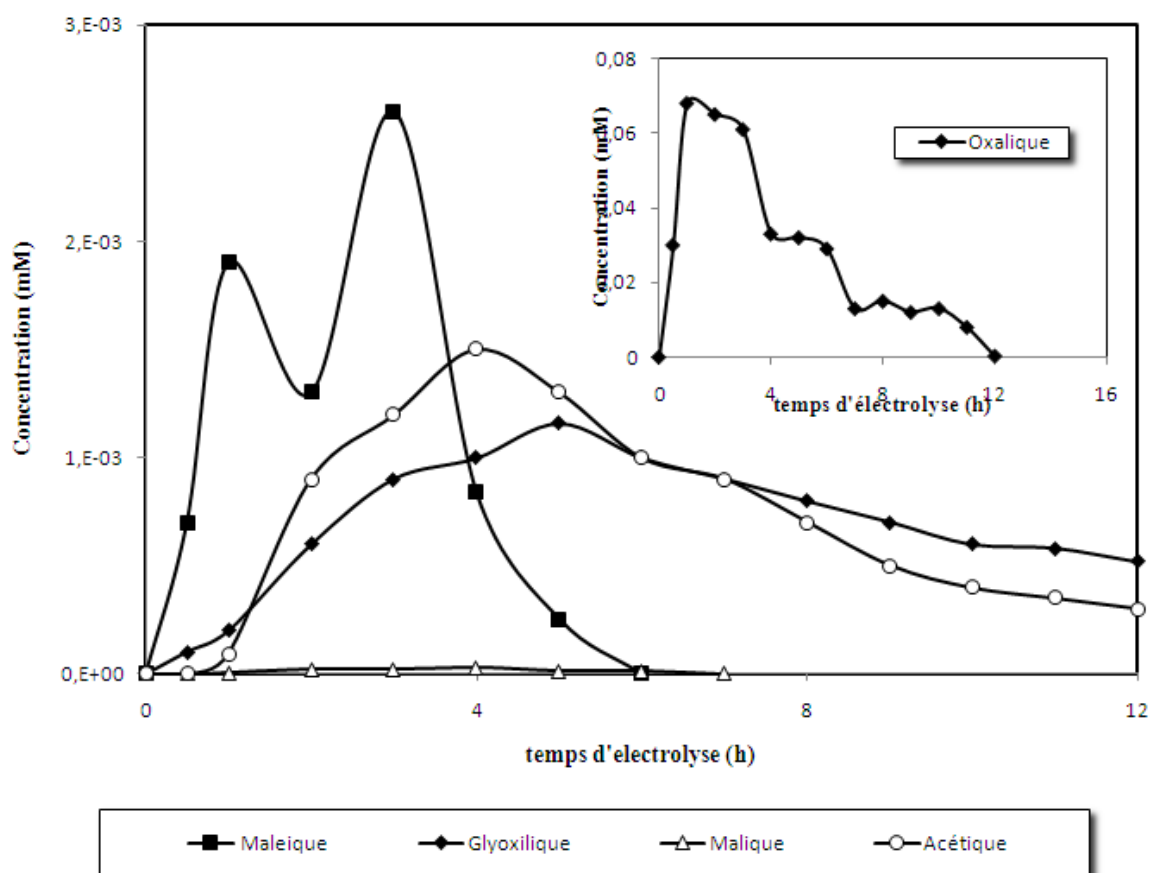


Figure III-4 : Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse d'une solution du 8-HQS à 0,2 mM par procédé électro-Fenton : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$.

L'analyse de ces courbes montre que :

- Seuls les acides maléique, acétique, oxalique, malique et glyoxylique ont été identifiés et quantifiés alors que les acides malonique et succinique ont été identifiés mais pas quantifiés puisqu'ils existent sous forme de traces dans la solution.
- La concentration de l'acide oxalique diminue lentement au cours du traitement. En effet, il a été démontré que cet acide forme avec le Fe^{3+} des complexes stables qui présentent une grande résistance face à l'oxydation par les radicaux hydroxyles [254]. Par ailleurs, Brillas et

al. [288] ont précisé que ces complexes présentent une plus grande stabilité vis-à-vis des radicaux hydroxyles avec une électrode de Pt qu'avec une électrode de BDD.

- Les acides malique et maléique disparaissent totalement au bout de 6 heures de traitement pour se transformer en d'autres acides de chaînes carbonées plus courtes.
- Les courbes correspondantes à l'évolution de l'acide glyoxylique et acétique montrent que ces derniers disparaissent au profit de la formation d'acide oxalique. Vel Leitner et doré [289] ont montré que l'acide oxalique représente le produit principal provenant de la dégradation de l'acide glyoxylique.
- L'acide maléique disparaît au bout de 6 heures de traitement indiquant la rapidité de l'oxydation de ce dernier en acide oxalique [290].

III-2-3- Étude de la toxicité d'une solution de 8-HQS lors de traitement

La dégradation des composés organiques toxiques par des procédés d'oxydation peut engendrer des intermédiaires réactionnels pouvant être plus toxiques que la molécule initiale. Par conséquent, nous avons essayé dans cette partie de déterminer et de suivre la toxicité potentielle du 8-HQS et de ses intermédiaires générés au cours de l'électrolyse par le procédé électro-Fenton.

Une solution de 8-HQS 0,2 mM a été électrolysée par procédé électro-Fenton avec une densité de courant imposée de $2,88 \text{ mA cm}^{-2}$. Les échantillons ont été prélevés à des temps de traitement réguliers et les mesures de toxicité de ces échantillons ont été effectuées par le test Microtox[®], après exposition des échantillons aux bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri* pendant 5 et 15 min, afin de mesurer l'inhibition de leur bioluminescence. Les résultats de l'inhibition de la luminescence (qui est une mesure de toxicité), obtenus suivant les relations citées dans la partie II, sont représentés sur la figure III-5.

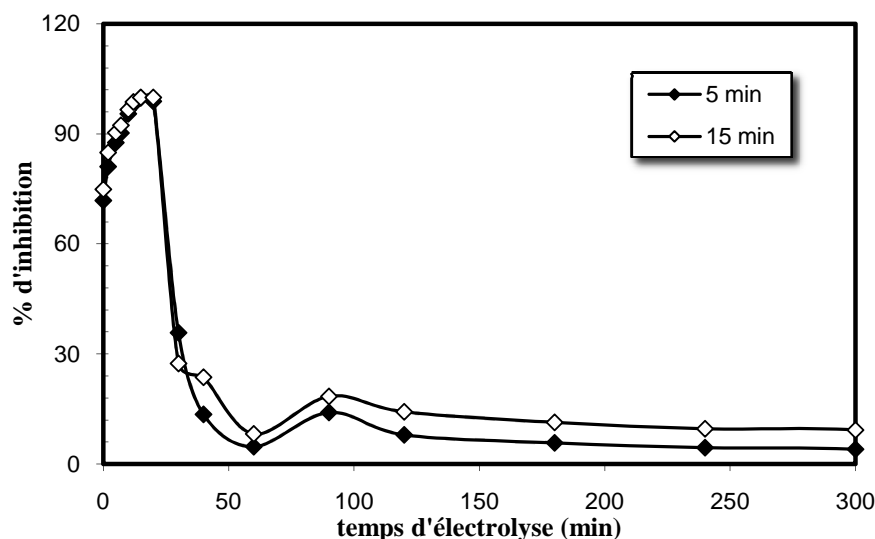


Figure III-5 : Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries *V. fischeri* lors de la minéralisation d'une solution du 8-HQS : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$; $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$.

Comme le montre cette figure, les courbes représentant le pourcentage d'inhibition en fonction du temps d'électrolyse à 5 et 15 minutes présentent des allures similaires, l'inhibition étant légèrement plus élevée pour le temps d'exposition de 15 min. À partir de ces deux courbes on peut voir que le maximum d'inhibition de la luminescence est atteint après 20 minutes de traitement indiquant une toxicité maximale de l'ordre de 99 %. Ce taux élevé montre le phénomène d'apparition d'intermédiaires réactionnels qui sont plus toxiques que la molécule initiale [291]. En fin de traitement, le taux d'inhibition ne dépasse pas les 10% ce qui met en évidence l'efficacité du procédé électro-Fenton quant à la dégradation des produits organiques toxiques jusqu'à leur stade final de minéralisation en CO_2 , H_2O et ions minéraux.

III-2-4- Étude de la minéralisation du 8-hydroxyquinoléine sulfate sur une électrode de BDD

L'étude de la cinétique de la dégradation du 8-HQS a été aussi réalisée par procédé électro-Fenton en utilisant l'électrode BDD comme anode, dans les conditions optimales. La figure III-6 présente l'allure de la courbe obtenue comparée avec celle obtenue avec une anode en Pt.

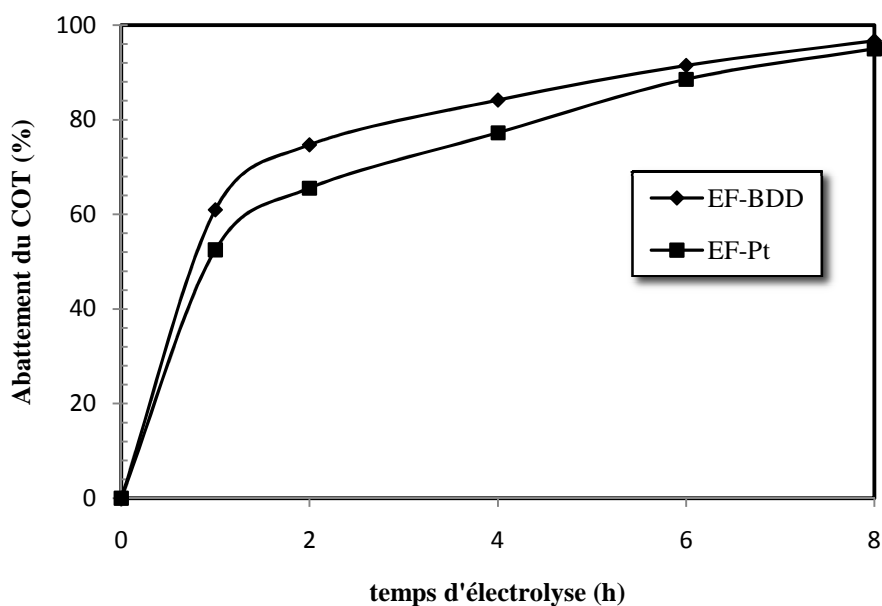


Figure III-6 : Abattement du COT en fonction du temps de traitement lors du traitement par le procédé électro-Fenton d'une solution de 8-HQS avec une anode de Pt et de BDD :

$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2\text{mM}$; $V = 230 \text{ mL}$; $j = 2,88 \text{ mA cm}^{-2}$.

Cette figure montre que la minéralisation du 8-HQS est plus efficace sur une anode de BDD par rapport à une électrode de Pt. Ceci est dû à la production des radicaux hydroxyles aussi bien à partir de la réaction de Fenton que par oxydation de l'eau à la surface de l'anode (réaction II-10). Ce résultat est en accord avec celui trouvé pour l'anhydride phthalique et pour d'autres molécules [292].

III-3- ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE PAR PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

III-3-1- Introduction

Les quinoléines représentent une famille de composés hétérocycliques azotés. Ils sont faiblement dégradés par les procédés classiques. Récemment, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la photo-dégradation de ces polluants par les procédés d'oxydation avancée tels que les procédés photochimiques en utilisant O_3/UV [293], la photocatalyse hétérogène en utilisant le TiO_2 ou même la photolyse de H_2O_2 ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) en utilisant une lampe de mercure ou les rayons solaires [294].

Dans notre étude, nous allons appliquer le procédé photo-Fenton au traitement des quinoléines et plus particulièrement le 8-HQS. Ce procédé consiste à produire des radicaux hydroxyles par irradiation UV/Vis d'une solution contenant des polluants organiques en

présence du réactif de Fenton (réaction III-6). Cette technique produit plus de radicaux hydroxyles en comparaison avec les systèmes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ seul ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. De ce fait, elle favorise une minéralisation plus rapide d'une grande variété de polluants organiques.



Les concentrations du catalyseur (Fe^{3+}) et H_2O_2 représentent les paramètres les plus importants qui contrôlent l'efficacité du procédé photo-Fenton ; pour cela, il est important d'étudier ces deux facteurs afin d'atteindre une minéralisation optimale du 8-HQS.

III-3-2- Influence de la concentration du fer

Plusieurs expériences ont été menées sur des solutions de 1,3 L de 8-HQS 0,2 mM afin d'étudier l'effet de la concentration du fer sur le processus de minéralisation. La figure III-7 présente l'évolution du COT en fonction du temps pour différents rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \text{ mM}$:

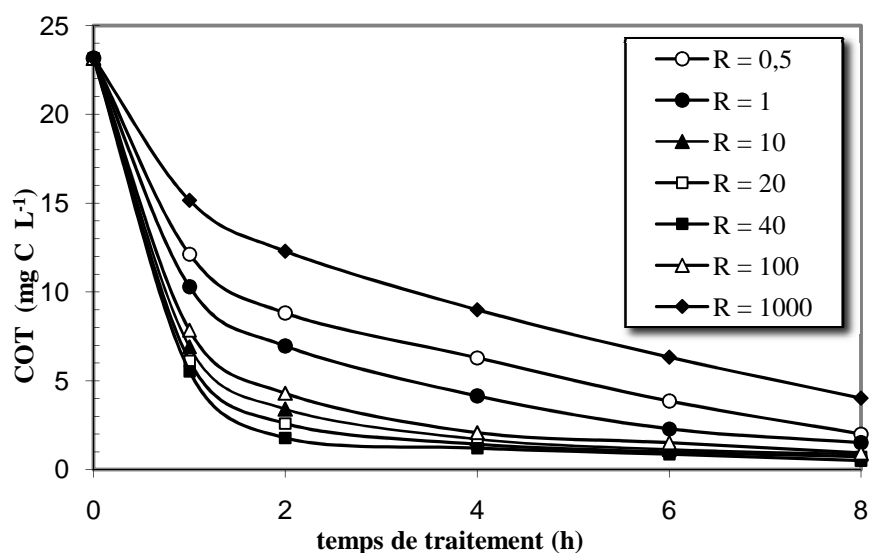


Figure III-7 : Évolution du COT en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs du rapport R lors du traitement du 8-HQS par procédé photo-Fenton : $C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 1,3 \text{ L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$.

A partir de cette figure on peut voir que l'efficacité du traitement augmente lorsque R passe de 0,5 à 40 après seulement deux heures, le taux d'abattement en terme de COT passe de 62 à 92%. Ceci est dû à la production plus importante des radicaux hydroxyles (ceux formés par la réaction III-6 en plus de ceux formés par la réaction de Fenton)). D'autre part, l'augmentation du rapport R au-delà de 40 cause la diminution de l'efficacité du processus.

En effet, l'excès du catalyseur dans le milieu réactionnel entraîne l'apparition de la réaction parasite qui consomme une partie de $\bullet\text{OH}$ au détriment du traitement (réaction II-1).

Par conséquent, le meilleur traitement est obtenu pour un rendement $R = 40$ c'est à dire une concentration en fer égale à $6,5 \times 10^{-5}$ M. Cette concentration sera utilisée pour déterminer l'effet de H_2O_2 sur la minéralisation du 8-HQS.

III-3-3- Effet de la concentration de H_2O_2

Afin de comprendre l'effet de H_2O_2 sur la décomposition du 8-HQS, le procédé photo-Fenton a été appliqué pour différentes concentration en peroxyde d'hydrogène pour une concentration en Fe^{3+} égale à 0,05 mM. La figure III-8 présente l'évolution du COT en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs du rapport R allant de 10 à 100 soit, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ allant de 0,5 à 5 mM :

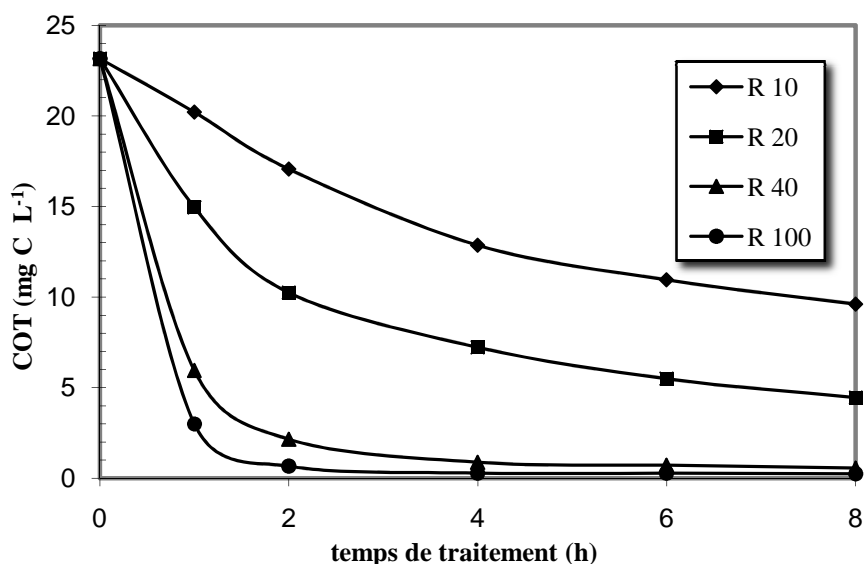


Figure III-8 : Évolution du COT en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs du rapport R lors du traitement du 8-HQS par procédé photo-Fenton :

$$C_0 = 0,2 \text{ mM} ; V = 1,3 \text{ L} ; [\text{Fe}^{3+}] = 0,05 \text{ mM} ; \text{pH} = 3.$$

Cette figure montre que l'augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène favorise la décomposition du 8-HQS. En effet avec un rapport égal à 100 on atteint un taux d'abattement en termes de COT de 97% c'est-à-dire une minéralisation presque totale du polluant.

Par conséquent, afin d'avoir une minéralisation quasi-totale ou totale d'une solution de 0,2 mM en 8-HQS par procédé photo-Fenton (99%), il faut travailler avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5$ mM et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05$ mM.

III-3-4- Évolution des ions inorganiques

Dans les procédés d'oxydation chimique des quinoléines, la minéralisation totale conduit à la formation de dioxyde de carbone, de l'eau et des ions inorganiques résultant des atomes d'azote ou de soufre présents dans la molécule mère [241]. Par ailleurs, des travaux antérieurs [295,296] ont montré que les molécules organiques contenant de l'azote sont minéralisées respectivement en NH_4^+ et NO_3^- . Ce comportement a été vérifié lors du traitement d'une solution de 8-HQS à 0,2 mM par procédé photo-Fenton. Ainsi, la libération des ions nitrate et ammonium pendant le traitement photo-Fenton a été suivi par chromatographie ionique.

L'évolution de la concentration du nitrate et d'ammonium est représentée sur la figure III-9 :

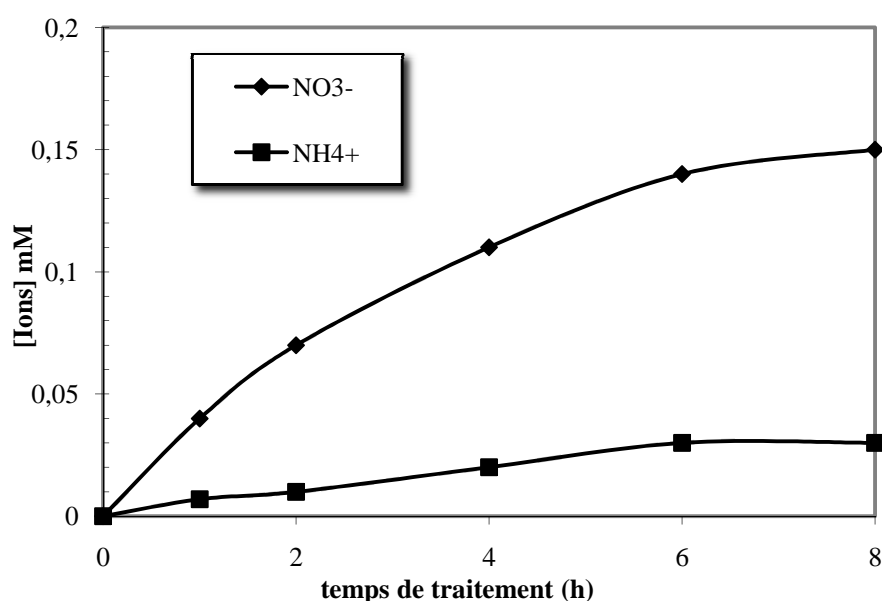


Figure III-9 : Évolution de la concentration des ions inorganiques lors du traitement d'une solution de 8-HQS par procédé photo-Fenton : $C_0 = 0,2$ mM ; $V = 1,3$ L ; $R = 40$; $\text{pH} = 3$.

Comme on peut le voir sur cette figure, les ions nitrates et ammonium commencent à se former dès le début de la photolyse. Cependant, la libération des ions nitrates reste toujours plus importante que celle de l'ammonium. Ce résultat suggère que la majeure partie de l'azote s'est transformée sous forme d'ions ammonium. En effet, NO_3^- atteint une concentration de 0,15 mM au bout de 8 heures de traitement alors que celle de NH_4^+ est de 0,03 mM. La diminution de la concentration des ions NH_4^+ peut être expliquée par leur oxydation en ions NO_3^- ou NO_2^- [297]. Le bilan total d'azote en fin de minéralisation est calculé à partir de la formule suivante

$$\text{Bilan total d'azote (mM)} = [\text{NO}_3^-]_f + [\text{NH}_4^+]_f \quad \text{III-7}$$

Le bilan total d'azote pour notre cas est égal à $0,15 + 0,03 = 0,18$ mM. Ce qui donne un rendement de 90% par rapport à l'azote total théorique (0,2 mM). Cette différence peut être attribuée à la libération d'autres molécules azotées telles que NO_2 ou N_2 et/ou NH_3 qui ont été détectées dans d'autres études [298].

III-4- COMPARAISON DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE LORS DE L'ÉLIMINATION DU 8-HYDROXYQUINOLÉINE SULFATE

Nous avons conclu ce chapitre par une comparaison des procédés d'oxydation avancée appliqués au traitement du 8-hydroxyquinoléine sulfate. Pour cela, des solutions de ce même polluant à 0,2 mM ont été traitées dans les conditions optimales de chaque procédé. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure III-10 :

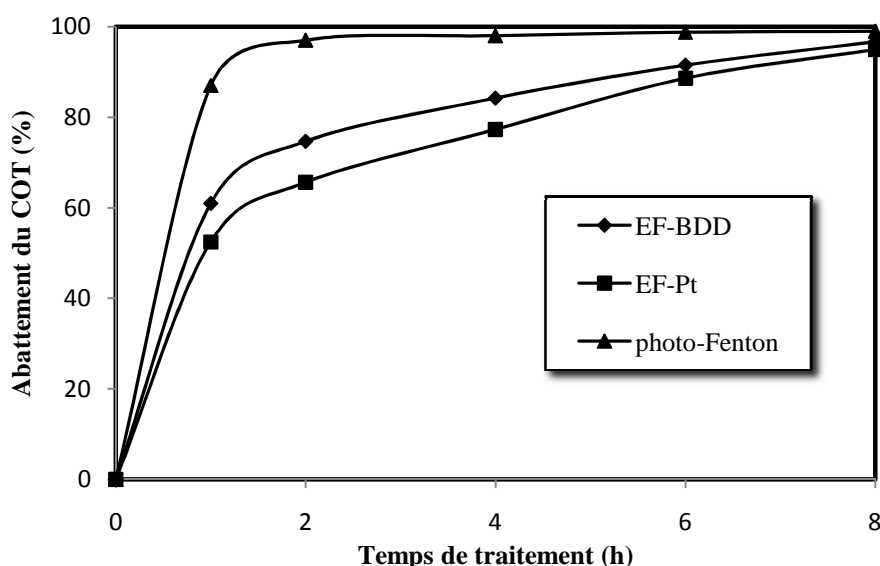


Figure III-10 : Abattement du COT en fonction du temps lors du traitement d'une solution de 8-HQS par les procédés d'oxydation avancée suivants:

- Procédé électro-Fenton avec une anode de Pt (■) et de BDD (◆): $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM ; $\text{pH} = 3$; $C_0 = 0,2$ mM ; $V = 230$ mL ; $j = 2,88$ mA cm^{-2} .
- Procédé photo-Fenton (▲) : $C_0 = 0,2$ mM ; $V = 1,3$ L ; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05$ mM ; $\text{pH} = 3$.

Cette figure montre qu'avec le procédé photo-Fenton on atteint la minéralisation quasi-totale de notre polluant (97%) au bout de 2 heures ; ceci est dû à l'introduction du fer et du peroxyde d'hydrogène au début du traitement ainsi qu'à l'effet de l'irradiation du réactif de Fenton. Concernant les procédés électrochimiques, en l'occurrence, le procédé électro-Fenton avec une anode de platine et de BDD, les taux d'abattement du COT obtenus en fin de minéralisation sont respectivement de l'ordre de 95 et 97%. Le procédé EF-BDD est

légèrement plus rapide au début du traitement que le procédé EF-Pt. En effet, le radical hydroxyle BDD ($\bullet\text{OH}$) est produit en quantité plus importante par rapport à l'électrode de platine Pt($\bullet\text{OH}$) et peut oxyder en totalité les composés aromatiques et aliphatiques.

IV- CONCLUSION

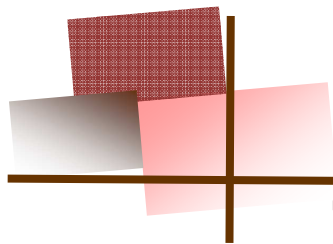
Dans ce chapitre nous avons étudié la dégradation et la minéralisation du 8-HQS par les différents procédés d'oxydation avancée.

Pour le procédé électro-Fenton, on a adopté la méthodologie de recherche expérimentale moyennant les plans factoriels et les matrices de Doehlert afin de déterminer les conditions optimales de dégradation et de minéralisation du 8-HQS. C'est une méthode très efficace qui permet de réduire le nombre d'expériences et donc le temps. Avec les conditions optimal ainsi trouvées, on a pu déterminer la constante absolue de la réaction entre les radicaux hydroxyles et le polluant mis en jeu ; $k_{\text{abs}} = 1,62 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. D'autre part, nous avons pu déterminer les intermédiaires carboxyliques et inorganiques issus de la minéralisation du 8-HQS.

Le suivi de l'évolution de la toxicité au cours du traitement électro-Fenton du 8-HQS montre que la dégradation aboutit à la formation de produits intermédiaires plus toxiques que la molécule mère mais qui se dégradent à leur tour jusqu'à minéralisation totale.

Par ailleurs, une étude de la dégradation et la minéralisation a été réalisée par EF-BDD et OA-BDD. Nous avons démontré que le procédé EF-BDD est plus efficace que les autres procédés à cause de la production plus importante des radicaux hydroxyles à la surface de l'anode. En effet, une disparition totale du 8-HQS est atteinte au bout de 8 min, par contre, la minéralisation quasi totale de ce polluant et de ses intermédiaires carboxyliques nécessite 8 de traitement heures avec un taux d'abattement de 97%.

Dans le cas du procédé photo-Fenton, une optimisation des concentrations des réactifs ajoutés a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré qu'un rapport de 100 entre le peroxyde d'hydrogène et le fer permet d'atteindre un abattement du COT de l'ordre de 99% au bout de 8 heures de traitement. La concentration des ions inorganiques, en l'occurrence, le nitrate et l'ammonium provenant de la dégradation des intermédiaires azotés a été suivie avec succès.



CHAPITRE IV
TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE JEBEL
CHAKIR PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION
AVANCÉE

I- INTRODUCTION

L'installation de décharges sanitaires représente la seule méthode de stockage des déchets ménagers solides dans plusieurs pays. Les lixiviats générés à partir de ces décharges présentent une grande toxicité aigüe et chronique. Lorsqu'ils ne sont pas traités, ces lixiviats peuvent pénétrer dans la nappe phréatique ou être mélangés avec les eaux de surface et donc contribuer à la pollution du sol, des eaux souterraines et des eaux de surface. En outre, les lixiviats peuvent causer de mauvaises odeurs et des aérosols, bien que ces effets ne sont que temporaires.

La composition des lixiviats dépend de la composition des déchets stockés, des propriétés du sol, de la pluviométrie et de l'âge de la décharge [299]. En général, les lixiviats «jeunes» (<1-2 ans) ont une fraction organique importante avec des poids moléculaires relativement faibles, comme les acides organiques volatils, ils sont alors caractérisés par des DCO, COT, DBO₅ élevés et un DBO₅/DCO > 0,6 [300]. En revanche, suite à la décomposition anaérobie, les lixiviats intermédiaires et matures (5-10 ans) ont une fraction organique importante de poids moléculaire relativement élevé tels que les substances humiques et fulviques qui sont réfractaires et difficilement biodégradables. Habituellement, les lixiviats matures ont des DCO, COT, DBO₅ plus faibles que les précédents et un faible DBO₅/DCO.

Divers procédés biologiques et physico-chimiques ont été appliqués au traitement des lixiviats de décharge. Il a été montré que les processus biologiques sont efficaces pour traiter les lixiviats jeunes [301] mais sont relativement inefficaces pour le traitement des lixiviats matures à cause de la présence de composés bioréfractaires.

Les procédés d'oxydation avancée sont connus par leur capacité de dégrader, jusqu'au stade de la minéralisation totale, les polluants organiques persistants présents dans les lixiviats matures [302,303] et représentent une excellente alternative pour le traitement des eaux usées fortement chargées.

L'efficacité des procédés d'oxydation avancée a été vérifiée dans les chapitres précédents au traitement de deux molécules modèles appartenant à la famille des quinoléines et des phtalates (qu'on a démontré qu'ils sont présents dans les lixiviats tunisiens). En effet, ces deux polluants ont été éliminés avec un rendement supérieur à 95 %. Par conséquent, nous avons appliqué ces procédés au traitement du lixiviat tunisien de la décharge de Jebel Chakir.

II- TRAITEMENT DU LIXIVIAT PAR PLASMA D'AIR HUMIDE

Le plasma d'air humide possède un pouvoir oxydant qui est dû à la présence des espèces oxydantes tel que : $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, H_2O_2 , $\text{O}\bullet$ et O_3 . Ce procédé a été appliqué au traitement de 200 mL de lixiviat de Jebel Chakir ($\text{DCO}_0 = 4940 \text{ mg L}^{-1}$) 100 fois dilué.

L'évolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la quantité de photocatalyseur ajoutée est représentée sur la figure II-1:

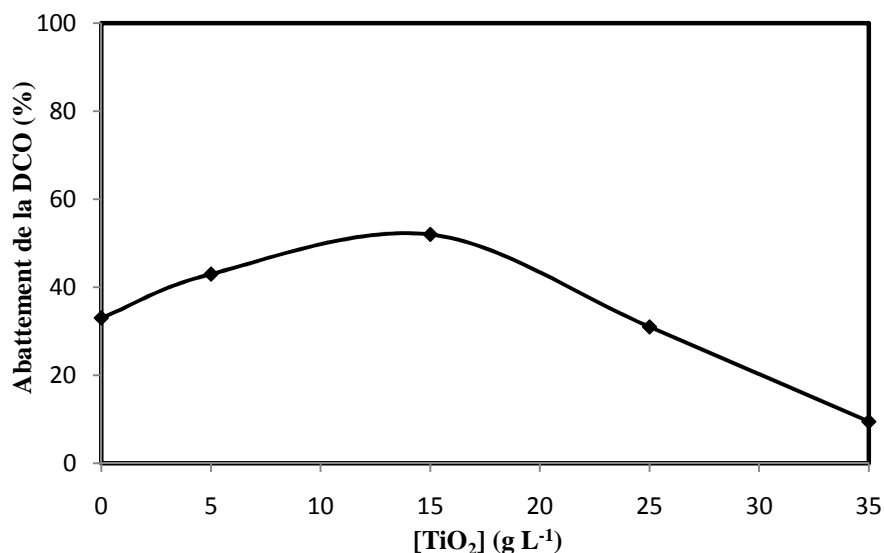


Figure II-1 : Évolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la quantité de photocatalyseur ajoutée lors du traitement de lixiviat de Jebel Chakir :

$V = 200 \text{ mL}$; [Acide sulfamique] = 2g ; temps d'exposition = 8h ;

$Q = 650 \text{ L h}^{-1}$; $d = 2,5 \text{ cm}$.

Cette figure montre que plus la quantité de TiO_2 augmente plus l'efficacité du traitement augmente jusqu'à atteindre une teneur de 15 g L^{-1} à partir de laquelle une réduction de l'efficacité du traitement est observée. Ceci peut être expliqué par le fait que pour des concentrations élevées en TiO_2 (supérieur à 15 g L^{-1}), l'agrégation des particules réduit la surface de contact entre la solution et les sites actifs du catalyseur empêchant ainsi l'infiltration de la lumière ce qui réduit l'efficacité du système [205].

La présence du fer dans le lixiviat améliore aussi l'efficacité du traitement. En effet, ce catalyseur permet d'augmenter la quantité des radicaux hydroxyles formés dans le milieu selon la réaction de Fenton :



Malgré la combinaison entre la photocatalyse et le procédé Fenton, ce procédé reste moyennement efficace au traitement des lixiviats qui représentent une matrice très complexe.

III- TRAITEMENT DU LIXIVIAT PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE ASSISTÉS PAR ÉLECTROCHIMIE

Dans cette partie, nous avons étudié le traitement du lixiviat brut de la décharge de Jebel Chakir par différents procédés d'oxydation avancée assistés par électrochimie, notamment l'oxydation anodique et le procédé électro-Fenton avec une anode de Pt et de BDD.

III-1- TRAITEMENT DES LIXIVIATS PAR OXYDATION ANODIQUE

L'oxydation électrochimique en utilisant une anode de BDD a reçu une attention particulière ces dernières années grâce à son efficacité au traitement des rejets. Ce procédé a été appliqué avec succès dans l'élimination de l'azote ammoniacal, des composés biorécalcitrants et des polluants toxiques [304,305]. En termes de coût de fonctionnement, l'électro-oxxydation avec anode de BDD peut concurrencer les procédés Fenton au traitement de plusieurs types de déchets [306]. Serikawa et al. [307] ont montré que l'oxydation électrochimique peut être une alternative économique aux procédés d'oxydation avancée lorsque la DCO est compris entre 1000 et 30000 mg L⁻¹. Ce résultat encourageant nous a poussé à étudier le traitement du lixiviat brut de Jebel Chakir par oxydation anodique en utilisant une anode de BDD. Ainsi, 350 mL de ce lixiviat (COT₀ = 4949 mg L⁻¹) a été traité sous une densité de courant égale à 7,2 mA cm². L'évolution du COT en fonction du temps d'électrolyse est représentée sur la figure ci-dessous :

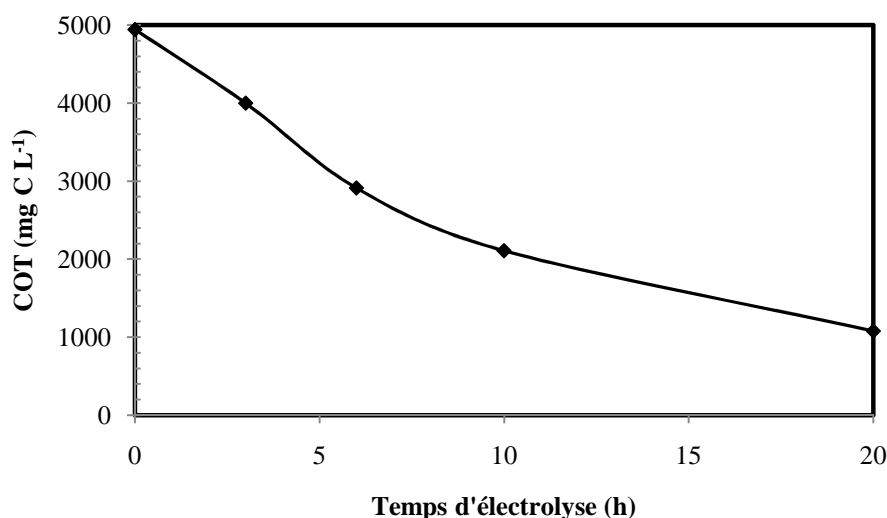


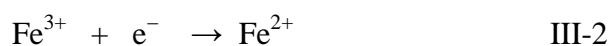
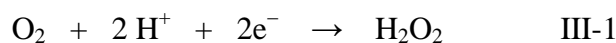
Figure III-1 : Évolution du COT en fonction du temps lors du traitement du lixiviat de Jebel Chakir par oxydation anodique avec une anode de BDD : pH = 8,79 ; [Na₂SO₄] = 50 mM ;
j = 7,2 mA cm².

Il en ressort de cette figure que l'abattement du COT suit une décroissance exponentielle. Cette figure montre aussi que le taux d'abattement du COT est de l'ordre de 79% après 20 h d'électrolyse. Ce résultat prouve que la minéralisation du lixiviat étudié et des dérivés aromatiques et aliphatiques est efficace avec le procédé d'oxydation anodique utilisant l'anode BDD. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux [308].

Seulement, ce rendement peut être amélioré en appliquant le procédé électro-Fenton au traitement du lixiviat.

III-2- TRAITEMENT DES LIXIVIATS PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON AVEC UNE ANODE DE PT ET BDD

Le procédé Fenton est un des procédés d'oxydation avancée qui est largement utilisé comme procédé de pré-traitement des lixiviat [309-311]. Toutefois, le procédé Fenton classique reste toujours pas très efficace lors de l'élimination de la matière organique biorécalcitrante. L'efficacité de ce procédé peut être améliorée en utilisant l'électricité pour une production supplémentaire des radicaux hydroxyles, d'où le procédé électro-Fenton. Ce procédé combine les avantages des procédés Fenton et l'oxydation électrochimique qui sont deux procédés performants au traitement des rejets. Le procédé électro-Fenton a été largement utilisé au traitement des lixiviat soit en ajoutant le réactif de Fenton à la solution et en utilisant une anode en matériau inerte ayant une haute activité catalytique [312,313], soit en ajoutant seulement H₂O₂ à la solution et les ions ferreux sont apportés à partir de l'oxydation de l'anode en fer [314]. Dans ce travail, on a appliqué le procédé électro-Fenton au traitement du lixiviat de Jebel Chakir, en y ajoutant seulement une petite quantité d'ions ferriques à la solution. Le Fe²⁺ et le H₂O₂ sont formés in-situ à partir de la réduction simultanée de l'oxygène et du Fe³⁺ à la surface de la cathode (réactions III-1 et III-2) :



Pour cela, une solution de lixiviat brut de Jebel Chakir a été traitée par procédé électro-Fenton avec une anode de BDD et de Pt. La figure III-2 regroupe l'ensemble des résultats trouvés :

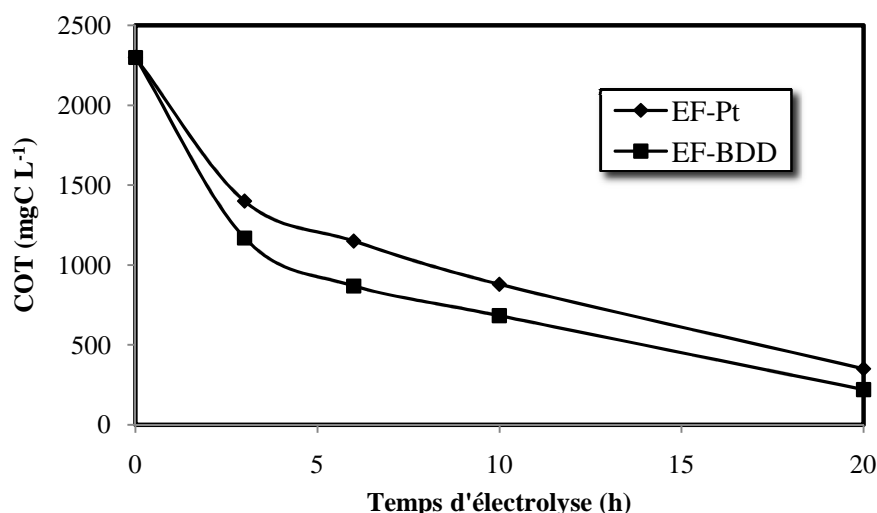


Figure III-2: Évolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de l'électrolyse du lixiviat de Jebel Chakir par procédé électro-Fenton avec une anode de Pt et de BDD :

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM} ; \text{pH}_{\text{init}} = 8,79 ; [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM} ; j = 7,2 \text{ mA cm}^{-2}.$$

A partir de cette figure, on peut voir que la cinétique de minéralisation des polluants organiques présents dans les lixiviats devient plus rapide en utilisant une électrode de BDD, par rapport au platine. Les taux de minéralisation en terme d'abattement du COT des deux solutions du lixiviat atteignent 85% avec le Pt contre 90% avec le BDD et ce après 20 heures de traitement. Ceci peut être expliqué par le fait que le potentiel de dégagement d'oxygène (PDO) de l'électrode BDD est de 2,4 V ; un tel potentiel permet à l'électrode de BDD de produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles d'où une dégradation importante des polluants organiques par rapport aux autres électrodes. En revanche, l'électrode de platine a un PDO de seulement 1,8 V. Cela signifie que la capacité d'oxydation de l'électrode de Pt est moins bonne que celle de BDD. Par conséquent, l'électrode de BDD est parfaitement adaptée au traitement des lixiviats par voie électrochimique. Ceci est en accord avec d'autres travaux [309].

IV- TRAITEMENT DES LIXIVIATS PAR LE PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

Le procédé photo-Fenton combine l'oxydation au peroxyde d'hydrogène et celle des radiations UV en présence de fer. Ce procédé permet de produire plus de radicaux hydroxyles par rapport au procédé Fenton classique.

Le procédé photo-Fenton a été appliqué avec succès au traitement des lixiviats [315,316]. Le but de cette étude est d'appliquer ce même procédé au traitement du lixiviat de Jebel Chakir. Un échantillon de lixiviat a été dilué 100 fois afin de permettre la pénétration des

radiations UV à l'intérieur de la solution. La figure IV-1 résume l'ensemble des résultats trouvés :

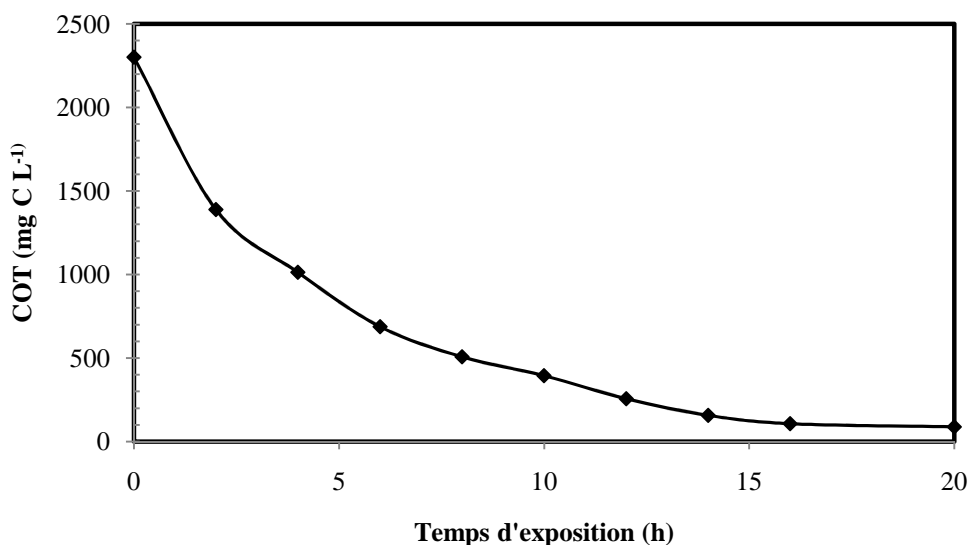


Figure IV-1: Évolution du COT en fonction du temps lors du traitement du lixiviat de Jebel Chakir par procédé photo-Fenton : V = 1,3 L ; pH = 3 ; [Fe³⁺] = 0,1 mM ; V_{H₂O₂} = 25 mL.

Avec le procédé photo-Fenton, on obtient un taux d'abattement de 96% d'où l'efficacité de ce procédé au traitement des lixiviats. Toutefois, le ralentissement observé après 10 heures de traitement peut être attribué à la présence de composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent bien à l'oxydation par les radicaux hydroxyles. Ces composés aliphatiques résistent plus aux radicaux hydroxyles que les composés aromatiques à cause d'un nombre de sites actifs beaucoup plus faible dû à leur structure chimique et à cause du mode d'action des $\bullet\text{OH}$ sur ces composés.

V- COMPARAISON DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE APPLIQUÉS AU TRAITEMENT DU LIXIVIAT DE JEBEL CHAKIR

Le but de cette étude est de comparer les performances des différents procédés d'oxydation avancée au traitement du lixiviat de Jebel Chakir. La figure V-1 regroupe l'ensemble des résultats trouvés.

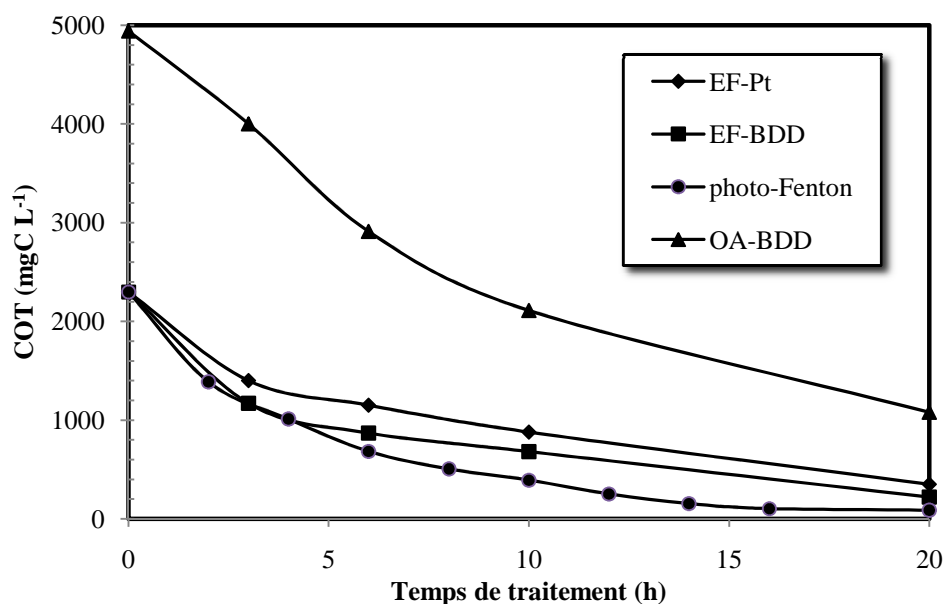


Figure V-1 : Évolution du COT en fonction du temps au cours du traitement du lixiviat de Jebel Chakir par les procédés d'oxydation avancée :

(●) Photo-Fenton : R = 40; pH = 3; V = 1,3 L.

(◆) EF-Pt et (■) EF-BDD [Na₂SO₄] = 50 mM; [Fe³⁺] = 0,1 mM; pH = 3, V = 230 mL, j = 7,2 mA cm⁻².

(▲) Oxydation anodique: [Na₂SO₄] = 50 mM ; pH = 8,79 ; V = 230 mL ; j = 7,2 mA cm⁻².

Il en ressort de cette figure que le procédé photo-Fenton est le plus rapide au traitement du lixiviat. L'efficacité élevée de ce procédé est due à l'irradiation du réactif de Fenton par le rayonnement UV ce qui produit des radicaux hydroxyles supplémentaires tout en catalysant la réaction de Fenton. On peut voir aussi que le procédé électro-Fenton est plus rapide avec l'anode BDD qu'avec une anode de Pt. L'oxydation anodique est le procédé le plus lent. Ceci est dû d'une part à la valeur élevée du COT initial et à l'absence de la réaction de Fenton d'une autre.

VI- CALCUL DES COÛTS DE FONCTIONNEMENT DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE UTILISÉS

Dans cette partie de notre étude, un effort a été consacré au calcul du coût énergétique et celui des réactifs chimiques utilisés pour chaque procédé. Cette étude nous permet ainsi de comparer les différents procédés et de les valoriser. Ainsi, dans les conditions opératoires optimales définies dans les paragraphes précédents, nous avons essayé d'évaluer le coût de

chaque procédé. La quantité d'énergie consommée, exprimée en kWh, est déterminée à partir des relations suivantes :

$$\text{Energie électrique (J)} = U \times I \times \Delta t \quad \text{VI-1}$$

où U : représente la tension entre les deux électrodes (V), I : l'intensité du courant (A) et Δt : la durée du traitement (s).

Or, Puissance électrique, est, par définition :

$$P \text{ (W)} = U \times I \quad \text{VI-2}$$

L'énergie électrique consommée en kW h est donnée alors par la relation:

$$W \text{ (kWh)} = \frac{P \times \Delta t}{3600} \times 10^{-3} \quad \text{VI-3}$$

Les tableaux VI-1 et VI-2 résument la quantité d'énergie électrique consommée, la quantité de réactifs utilisée ainsi qu'une estimation des coûts de fonctionnement lors du traitement de 1 m³ de lixiviat par les quatre procédés étudiés, à savoir, le procédé photo-Fenton, EF-Pt, EF-BDD et OA-BDD et ce à différents temps de traitement : 3,10 et 20 h. Le prix d'électricité dépend fortement du pays. Le prix unitaire de l'électricité pour usage industriel est de l'ordre de 0,11 € par kWh en France et de l'ordre de 0,128dinar par kWh en Tunisie.

Tableau VI-1: Estimation du coût des réactifs utilisés dans chaque procédé :

Procédé	EF			EF-BDD			OA-BDD	Photo-Fenton		
	Fe(III)	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	Fe(III)	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Fe(III)	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂
Réactifs ajoutés										
Quantité ajoutée (kg/m ³ solution)	0,020	7,100	0,196	0,020	7,100	0,196	7,100	0,020	0,196	21,340
Coût (euro)	2,860	0,347	0,027	2,860	0,347	0,027	0,347	2,860	0,027	5,968
Coût total des réactifs ajoutés (euro)	3,234			3,234			0,347	8,855		
Coût total des réactifs ajoutés (dinar)	6,372			6,372			0,683	17,449		

Tableau VI-2 : Quantité d'énergie consommée, estimation du coût énergétique et du coût total de chaque procédé :

Procédé	EF			EF-BDD			OA-BDD			Photo-Fenton	
	5,9			9,0			9,0			40 W	
Tension U (V)	5,9			9,0			9,0			40 W	
Intensité du courant imposé I (A)	1			1							
durée de traitement (h)	3	10	20	3	10	20	3	10	20	3	10
Energie consommée (kWh) (10 ⁻³)	17,7	59,0	118,0	27,0	90,0	180,0	27,0	90,0	180,0	120,0	400,0
Coût énergétique (euro)	0,0019	0,0059	0,0129	0,0029	0,0099	0,0198	0,0029	0,0099	0,0198	0,0132	0,044
Coût énergétique (dinar)	0,0026	0,0075	0,0151	0,0034	0,0115	0,023	0,0034	0,0115	0,023	0,0153	0,0512
Coût total (euro)	3,236	3,24	3,2469	3,2369	3,2439	3,2538	0,3499	0,3569	0,3668	8,8682	8,899
Coût total (dinar)	6,3746	6,3795	6,3871	6,3754	6,3835	6,395	0,6864	0,6945	0,706	17,4643	17,5002

Le tableau IV-2 montre que dans les conditions optimale, le procédé photo-Fenton engendre le coût de traitement le plus élevé (17,46 DT après 3 heures de traitement). Ceci est dû à la grande quantité de réactifs ajoutés ainsi qu'à la quantité d'énergie consommée par la lampe. Cependant, avec le procédé OA-BDD, on a pu atteindre le coût de traitement le moins élevé (0,68 DT après 3 heures de traitement) vu qu'il ne nécessite ni l'ajustement du pH ni l'ajout de catalyseur. Toutefois, ce procédé reste peu efficace au traitement de grandes quantités d'effluents en raison de la fragilité de l'électrode de BDD et de son prix très onéreux. Par conséquent, le procédé électro-Fenton utilisant une anode BDD s'avère le plus efficace pour une meilleure minéralisation avec le coût le plus faible possible.

VII- CONCLUSION

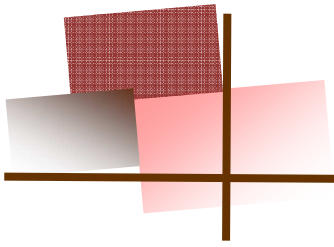
A la fin de ce chapitre, nous sommes arrivés à montrer que le lixiviat de Jebel Chakir pourrait être efficacement traité par les différents procédés d'oxydation avancée appliqués. Dans le cas du procédé de traitement par plasma d'air humide, une optimisation de la quantité du photocatalyseur TiO_2 a été réalisée, il a été démontré que plus la quantité de TiO_2 augmente plus l'efficacité du traitement augmente jusqu'à atteindre une valeur de 15 g L^{-1} à partir de laquelle une réduction de l'efficacité du traitement est observée. Ceci est dû à l'agrégation des particules qui réduit la surface de contact entre la solution et les sites actifs du catalyseur empêchant ainsi l'infiltration de la lumière. La présence du fer comme catalyseur dans le lixiviat améliore aussi l'efficacité du traitement suivant le procédé Fenton.

Par ailleurs, le traitement du lixiviat brut de Jebel Chakir a aussi été étudié par OA-BDD sous une densité de courant de $7,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Après 20 h de traitement, un taux d'abattement de 79% (en terme de COT) a été atteint ce qui prouve que la minéralisation du lixiviat et de ses dérivés aromatiques et aliphatiques est efficace avec ce procédé. Ce rendement a été amélioré en appliquant le procédé électro-Fenton au traitement du lixiviat brut. Pour cela, une étude de la nature de l'anode a été réalisée et des taux d'abattement en termes de COT de 85 et 90% ont été obtenus en utilisant respectivement des anodes de Pt et de BDD. L'efficacité de l'anode de BDD est due à l'important potentiel de dégagement d'oxygène (PDO) qu'elle présente.

En outre, le procédé photo-Fenton a été appliqué au traitement du lixiviat dilué 100 fois en ajoutant initialement 25 mL de H_2O_2 et Fe^{3+} 0,1mM. Un taux d'abattement de 96 % est atteint après 20 h de traitement.

D'autre part, une étude comparative des procédés a été réalisée. Il en ressort que :

- Bien que le procédé photo-Fenton permette d'atteindre un taux d'abattement de la matière organique relativement élevé, l'utilisation de la lumière artificielle UV et l'ajout des réactifs (surtout le peroxyde d'hydrogène) rend le coût du traitement assez élevé.
- Par comparaison au procédé photo-Fenton, les procédés d'OA-BDD, EF-Pt et EF-BDD utilisent peu ou de réactifs et consomment une faible quantité d'énergie électrique. En revanche, l'utilisation de l'électrode de BDD avec une surface assez importante (25 cm²) rend les procédés d'OA-BDD et EF-BDD plus coûteux à cause du prix actuellement élevé de cette électrode. Par conséquent, on peut déduire de l'ensemble de ces résultats que le procédé électro-Fenton utilisant une anode de constitue une bonne alternative pour traitement des lixiviats.



CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, a eu pour but d'étudier les différents procédés d'oxydation avancée au traitement des polluants organiques persistants présents dans le lixiviat tunisien de la décharge de Jebel Chakir, à savoir, les phtalates et les quinoléines. Ainsi, trois chapitres ont constitué l'ossature de ce travail.

Dans le premier chapitre, on a essayé d'identifier la matière organique présente dans le lixiviat de Jebel Chakir

Le deuxième chapitre a porté sur l'oxydation de l'anhydride phtalique, une molécule modèle appartenant à la famille des phtalates, par différents procédés d'oxydation avancée, à savoir, le procédé Glidarc, le procédé électro-Fenton et le procédé photo-Fenton. Concernant le procédé Glidarc, une étude des propriétés du plasma d'air humide a permis de mettre en évidence son pouvoir acide dû à la présence des espèces acides telles que NO_2^- , NO_3^- , H_3O^+ , HNO_3 et HNO_2 et ainsi que son pouvoir oxydant résultant de la présence d'espèces réactives fortement oxydantes telles que : $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 , O_3 et $\text{O}\cdot$. Ces propriétés ont été exploitées pour le traitement de l'anhydride phtalique. La combinaison du système Glidarc avec le procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 a permis d'atteindre un taux de disparition de l'ordre de 78% après 3 h de traitement en dépit d'un taux de minéralisation qui reste modeste. La minéralisation de l'anhydride phtalique a été suivie par la mesure de DCO et au bout de 10 heures d'exposition à l'effluage électrique, seulement un taux de minéralisation 62% a été atteint. Le procédé électro-Fenton a aussi été appliqué au traitement de l'anhydride phtalique. Pour cela, une optimisation des paramètres expérimentaux a été réalisée. Il a été démontré que la cinétique de dégradation de l'anhydride phtalique augmente jusqu'à une concentration égale à 0,2 mM lorsqu'on utilise le fer ferrique comme catalyseur, mais au-delà de cette concentration le rendement de traitement diminue à cause de l'apparition de réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles d'une part et qui inhibent la réaction de Fenton en consommant ses réactifs d'une autre. La densité du courant joue aussi un rôle important dans le processus de dégradation de l'anhydride phtalique par procédé électro-Fenton. Nous avons démontré que l'efficacité du système croit lorsque la densité du courant croit suite à l'augmentation de la vitesse de production du réactif de Fenton jusqu'à atteindre la valeur de $2,4 \text{ mA cm}^{-2}$, à partir de laquelle le rendement diminue à cause de l'apparition des réactions parasites telles que la réaction d'évolution de H_2 à la cathode et celle d'évolution d' O_2 à l'anode. L'application du procédé électro-Fenton dans les conditions optimales permet la disparition (par oxydation) presque totale de l'anhydride phtalique au bout de 15 minutes de traitement.

Par ailleurs, l'étude cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles sur l'anhydride phtalique a permis de déterminer la constante de vitesse apparente dans un premier temps et la constante de vitesse absolue (d'ordre 2) dans un second temps par la technique de la "cinétique compétitive" à l'aide d'un composé de référence (dans notre cas c'est l'acide 4-hydroxybenzoïque). La valeur de la constante de vitesse absolue est déterminée comme $0,91 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

L'identification des intermédiaires aromatiques ainsi que des acides carboxyliques nous a permis de proposer un mécanisme plausible de minéralisation de l'anhydride phtalique par les radicaux hydroxyles.

Nos résultats sur la nature de l'anode (Pt ou BDD), lors de la minéralisation de l'anhydride phtalique, ont mis en évidence que le remplacement de l'anode Pt par l'anode de BDD augmente considérablement l'efficacité de ce procédé. En effet nous sommes arrivés à un taux d'abattement en termes de COT de 94% au bout de 8 h de traitement.

Le procédé photo-Fenton a été aussi appliqué au traitement de l'anhydride phtalique. L'effet du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ et de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de minéralisation ont été étudiés. Sous les conditions optimales déterminées préalablement, un taux d'abattement en termes de COT de 98,7% est atteint au bout de 2 heures de traitement. L'effet positif de l'irradiation UV a été aussi démontré.

Une comparaison des différents procédés d'oxydation avancée a été réalisée et il a été démontré que le procédé photo-Fenton est le plus rapide et efficace au traitement de l'anhydride phtalique malgré les inconvénients qu'il présente et qui sont reliés au coût élevé de ce procédé provenant de l'utilisation de la lumière artificielle UV et l'ajout des réactifs.

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude de l'oxydation des quinoléines et en particulier le 8-hydroxyquinoléine sulfate par différents POA. Ce chapitre est constitué de deux volets ; le premier concerne l'étude de la dégradation du 8-HQS. Pour le procédé électro-Fenton, l'application de la méthodologie de recherche expérimentale, moyennant les plans factoriels, a permis de déterminer les facteurs les plus influents (intensité du courant, concentration initiale de 8-HQS et temps d'électrolyse) sur la réaction de dégradation ainsi que les conditions optimales de minéralisation du 8-HQS. Sous ces conditions optimales ($[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$, $[8\text{-HQS}] = 0,2 \text{ mM}$ et $I = 100 \text{ mA}$ ($j = 0,96 \text{ mA cm}^{-2}$), l'oxydation totale du polluant est obtenue au bout de 15 minutes. La constante de vitesse absolue de dégradation du 8-HQS est déterminée de la même manière que pour l'anhydride phtalique et en utilisant le même compétiteur ; une constante k_{abs} de $1,62 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a été obtenue.

La dégradation du 8-HQS a été réalisée avec une anode de BDD, d'où une amélioration de l'efficacité du procédé grâce à la haute surtension d'oxygène que présente cette anode. Par ailleurs, le procédé d'oxydation anodique a aussi été appliqué à la dégradation du 8-HQS. On a démontré que la dégradation oxydative totale est obtenue au bout de 30 minutes de traitement et que le barbotage à l'oxygène améliore légèrement l'efficacité de traitement.

Le deuxième volet concerne l'étude de la minéralisation du 8-HQS par différents POA. Pour le procédé électro-Fenton, l'optimisation des paramètres expérimentaux a été réalisée moyennant la matrice de Doehlert. Ainsi, sous les conditions optimales obtenues ($C_0 = 0,2$ mM, $[Fe^{3+}] = 0,2$ mM, $I = 300$ Ma ($j = 2,88$ mA cm⁻²)), un taux d'abattement de 95% est atteint au bout de 8 heures d'électrolyse, ce rendement est légèrement amélioré en utilisant une anode de BDD. Les intermédiaires carboxyliques provenant de l'ouverture des cycles aromatiques ont aussi été identifiés et quantifiés.

Le suivi de la toxicité par la méthode de Microtox au cours du traitement électro-Fenton du 8-HQS montre que la dégradation aboutit à la formation de produits intermédiaires plus toxiques que la molécule mère mais qui se dégradent à leur tour jusqu'à minéralisation presque totale.

Par ailleurs, le procédé photo-Fenton a aussi été appliqué à la minéralisation du 8-HQS. Pour cela, une optimisation des concentrations des réactifs ajoutés a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré qu'un rapport de 100 entre le peroxyde d'hydrogène et le fer permet d'atteindre un abattement en termes de COT de l'ordre de 99% au bout de 8 heures de traitement. La concentration des ions inorganiques, en l'occurrence, les nitrates et l'ammonium provenant de la dégradation des intermédiaires azotés a été suivie avec succès.

Dans le troisième et le dernier chapitre, nous avons étudié le traitement du lixiviat tunisien de la décharge de Jebel Chakir par différents POA. Dans le cas du procédé de traitement par plasma d'air humide, une optimisation de la quantité du photocatalyseur TiO₂ a été réalisée ; il a été démontré que plus la quantité de TiO₂ augmente plus l'efficacité du traitement augmente jusqu'à atteindre une valeur de 15 g L⁻¹, à partir de laquelle une réduction de l'efficacité du traitement est observée. La présence du fer ferrique comme catalyseur dans le lixiviat améliore aussi l'efficacité du traitement suivant le procédé Fenton.

Par ailleurs, le traitement du lixiviat brut de Jebel Chakir a aussi été étudié par OA-BDD sous une densité de courant de 7,2 mA cm⁻². Après 20 h de traitement, on a atteint un taux d'abattement en termes de COT de 79% ce qui prouve que la minéralisation du lixiviat et de ses dérivés aromatiques et aliphatiques est efficace avec ce procédé. Ce rendement a été

amélioré en appliquant le procédé électro-Fenton au traitement du lixiviat brut. Pour cela, une étude de la nature de l'anode a été réalisée et on a atteint des taux d'abattement de COT de 85 et 90% en utilisant respectivement des anodes de Pt et de BDD. L'efficacité de cette dernière anode est due à l'important potentiel de dégagement d'oxygène (PDO) qu'elle présente.

En outre, le procédé photo-Fenton a été appliqué au traitement du lixiviat dilué 100 fois en ajoutant initialement 25 mL de H_2O_2 et Fe^{3+} 0,1 mM. Un taux d'abattement de 96% est atteint après 20 h de traitement.

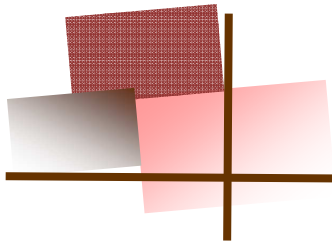
Bien que le procédé photo-Fenton permette d'atteindre un taux d'abattement de la matière organique relativement élevée, l'utilisation de la lumière artificielle UV et l'ajout des réactifs (surtout le peroxyde d'hydrogène) rend le coût du traitement assez élevé.

Par comparaison au procédé photo-Fenton, les procédés d'OA-BDD, EF-Pt et EF-BDD ne consomment ni une grande quantité d'énergie, ni des quantités importantes de réactifs ajoutés. En revanche, l'utilisation de l'électrode de BDD avec une surface assez importante (25 cm^2) rend les procédés d'OA-BDD et EF-BDD plus coûteux. Par conséquent, on peut déduire de l'ensemble de ces résultats que le procédé électro-Fenton utilisant une anode de platine serait préférable pour une exploitation économique.

En perspectives, en vue d'améliorer l'efficacité du procédé de plasma d'air humide, notre laboratoire de chimie analytique et électrochimie s'est investi pour la mise en place d'un nouveau système Glidarc formé d'un réacteur fermé et à circulation en continu de l'échantillon injecté directement dans le plasma.

D'autre part, afin de remédier au problème du coût élevé du procédé photo-Fenton, on va essayer de remplacer la lampe UV par une irradiation UV des rayons solaires ($\lambda > 300 \text{ nm}$) qui représentent une source d'énergie renouvelable et pas chère.

Également, nous allons essayer d'identifier et de suivre les intermédiaires aromatiques formés suite à la dégradation du 8-HQS par électro-Fenton et ceci par analyse CLHP-MS afin de pouvoir proposer un mécanisme de minéralisation de ce polluant.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Kulikowska D., Klimiuk E., The effect of landfill age on municipal leachate composition, *Bioresource. Technol.* 99 (2008) 5981-5985.
- [2] Colin F., Étude des mécanismes de la genèse des lixiviats. Inventaire et examen critique des tests de laboratoire, Nancy IRH (1984).- Rapport RH 84-136.
- [3] Gettinby J.H., Sarsby R.W., Nedwell J., The composition of leachate from landfilled refuse, *Proc. Inst. Civ. Eng. Mun. Eng.* 115 (1996) 47-59.
- [4] Aguilar A.J., Aran C., Haoui D., Effects of landfill operations on temperature rise, *Proceeding Sardenia, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium.* Cagliari, Italy (1999).
- [5] Chen P.H., Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall and treatment, *Environ. Int.* 22 (1996) 225-237.
- [6] Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G.Y.S., Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 433-455.
- [7] Wu J., Zhang H., He P.J., Shao L.M., Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis, *Water Res.* 45 (2011) 1711-1719.
- [8] Woese C.R., Bacterial evolution, *Microbiol. Rev.* 51(1987) 221-271.
- [9] Ross W.R., Factor influencing the chemical characteristics of landfill leachate, *Water SA.* 16 (1990) 275-280.
- [10] Christensen T.H., Kjeldsen P., Basic biochemical process in landfills, sanitary landfilling: Process, Technology and environmental impact. Academic press, New York (1989) 29-49.
- [11] Fraquar G.J., Rovers S.A., Gaz production during refuse composition. *Water, Air and Soil Pollut.* 2 (1973) 83-495.
- [12] Graindorge P., Contribution à l'étude du traitement des déchets urbains par fermentation méthanique. Thèse de Doctorat, Université de Sciences et techniques du Languedoc, Montpellier. France (1990).

- [13] El-Fadel M., Massoud M., Methane emissions from landfills: a methodology comparative assessment, *Environ. Technol.* 21 (2000) 965-975.
- [14] Institut de Veille Sanitaire, Stockage des Déchets et santé publique. Synthèse et recommandation. Rapport rédigé à la demande des ministères respectivement chargés de l'environnement et de la santé Françaises (2004).
- [15] Chang J.E., Treatment of landfill leachate with an upflow anaerobic reactor combining a sludge bed and a filter, *Water. Sci. Technol.* 21 (1989) 133–143.
- [16] El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chahine W., Alayli B., Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content, *Waste. Manage.* 22 (2002) 269-282.
- [17] Kanga K H., Shinb H.S., Parka H., Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications, *Water Res.* 36 (2002) 4023–4032.
- [18] Mansouri L., Caractérisation et dégradation des contaminants organiques dans les lixiviats par photolyse, *Laboratoire de traitement et recyclage des eaux usées, Tunisie* (2006).
- [19] Pronost R., Matejka G., Les lixiviats de décharges d'ordures ménagères. Production, caractérisation, traitement, *Environnement & Technique.* 196 (2000) 25-29.
- [20] Xu Y.D., Yue D.B., Zhu Y., Nie Y.F., Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes, *Chemosphere.* 64 (2006) 903-911.
- [21] Sillet A.A., Royer S., Coque Y., Thomas O., Les lixiviats de décharges d'ordures ménagères : genèse, composition et traitement, *Déchets Sciences & Techniques.* 22 (2001) 7-11.
- [22] Öman C.B., Junestedt C., Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds, *Waste. Manage.* 28 (2008) 1876-1891.
- [23] Öman C.B., Hynning P.A., Identification of organic compounds in municipal landfill leachates, *Environ.Pollut.* 80 (1993) 265-271.
- [24] ADEME (2000). In : Déchets municipaux. ADEME (Ed), 2ème édition, Paris, p 11.

- [25] Bauer M.J., Herrmann R., Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes, *Sci.Total.Environ.* 208 (1997) 49-57.
- [26] Möder M., Popp P., Pawliszyn J., Characterization of water-soluble components of slurries using solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography mass spectrometry, *J. Microcolumn Sep.* 10 (1998) 225–234.
- [27] Gonzalez-Vila F.J., Saiz-Jimenez C., and Martin F., Identification of free organic-chemicals found in composted municipal refuse, *J. Environ. Qual.* 11 (1982) 251– 254.
- [28] Jianlong W., Lujun C., Hanchang S., Yi Q., Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge, *Chemosphere* 41 (2000) 1245-1248.
- [29] Grandou P., Pastour P., Peintures et vernis, Edition HERMANN. Paris (1997) 710-713.
- [30] Li X., Lin L., Zou S., Lan C., Luan T., Determination of Bisphenol A in Landfill Leachate by Solid Phase Microextraction with Headspace Derivatization and Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry, *Chinese. J. Anal. Chem.* 34 (2006) 325-328.
- [31] Reitzel L.A., Ledin A., Determination of phenols in landfill leachate-contaminated groundwaters by solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A.* 972 (2002) 175-182.
- [32] Baun A., Ledin A., Reitzel L.A., Bjerg P.L., Christensen T.H., Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills—chemical analysis and toxicity tests, *Water Res.* 38 (2004) 3845-3858.
- [33] Jensen D.L., Ledin A., Christensen T.H., Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater, *Water Res.* 33 (1999) 2642-2650.
- [34] Christensen J.B., Jensen D.L., Christensen T.H., Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater, *Water Res.* 30 (1996) 3037–3049.
- [35] Gounaris V., Anderson P.R., Holsen T.M., Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1381–1387.
- [36] Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H, Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Crit.Rev, Environ. Sci. Technol.* 32 (2002) 297-336.

- [37] Kehila Y., Aina M., Mezouari F., Matejka G., Mamma D., Quelles perspectives pour l'enfouissement technique et le stockage éco-compatible des résidus solides dans les ped vis-à-vis des impacts sur l'hydrosphère urbaine ? Actes des JSIRAUF, Hanoi, 6-9 novembre 2007.
- [38] Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.G., Heron G., Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.* 16 (2001) 659-718.
- [39] Lagier., Étude des macro molécules de lixiviat : Caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux. Thèse de Doctorat. Université de Limoges. France (2000).
- [40] Foo K.Y., Hameed B.H., An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 54-60.
- [41] Tizaoui C., Bouselmi L., Mansouri L., Ghrabi A., Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 316-324.
- [42] B. Yahmed A., Saidi N., Trabelsi I., Murano F., Dhafallah T., Bouselmi L., Ghrabi A., Microbial characterization during aerobic biological treatment of landfill leachate (Tunisia), *Desalination.* 248 (2009) 57-67.
- [43] M. Collignon, Jebel Chakir landfill leachate, Workshop on Landfill Leachate: State of the Art and New Opportunities INRST, Borj Cedria, Tunis, Tunisia (2005).
- [44] Ferchichi M., Solid waste management in Tunisia, Workshop on Landfill Leachate: State of the Art and New Opportunities INRST, Borj Cedria, Tunis, Tunisia (2005).
- [45] Institut National de Météorologie : pluviométrie annuelle par principales stations de la météorologie (année civile) (2008).
- [46] Trabelsi I., Sellami I., Dhifallah T., Medhioub K., Bouselmi L., Ghrabi A., Coupling of anoxic and aerobic biological treatment of landfill leachate, *Desalination.* 248 (2009) 185-192.
- [47] Kargi F., Pamukoglu M.Y., Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation, *Enzyme. Microb.Tech.* 33 (2003) 588-595.

- [48] Ehrig H.J., Treatment of sanitary landfill leachate: Biological treatment, *Waste. Manage. Res.* 2 (1984) 131-152.
- [49] Gálvez A., Giusti L., Zamorano M., Ramos-Ridao A.F., Stability and efficiency of biofilms for landfill leachate treatment, *Bioresource. Technol.* 100 (2009) 4895-4898.
- [50] Lema J.M., Mendez R., Blazquez R., Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review, *Water. Air. Soil. Pollut.* 40 (1988) 223-250.
- [51] Mehmood M.K., Adetutu E., Nedwell D.B., Ball A.S., In situ microbial treatment of landfill leachate using aerated lagoons, *Bioresource. Technol.* 100 (2009) 2741-2744.
- [52] Bae B.U., Jung E.S., Kim W.R., Shin H.S., Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron-beam radiation, *Water Res.* 33 (1999) 2669-2673.
- [53] Kornaros M., Lyberatos G., Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 95-102.
- [54] Loukidou M.X., Zouboulis A.I., Comparaison of two biological treatment process using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment, *Environ. Pollut.* 111 (2001) 273–281.
- [55] Hoilijoki T.H., Kettunen R.H., Rintala J.A., Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature, *Water Res.* 34 (2000) 1435-1446.
- [56] Sung Sung M., Chang D., Lee H.Y., Performance improvement of an unstable anaerobic leachate treatment system in an industrial waste landfill, *Water. Sci. Technol.* 36 (1997) 333–340.
- [57] Rubio J., Souza M.L., Smith R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Miner. Eng.* 15 (2002) 139–155.
- [58] Zouboulis A., Jun W., Katsoyiannis A., Removal of humic acids by flotation, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects.* 231 (2003) 181–193.
- [59] Silva A.C., Dezotti M., Sant’Anna Jr G.L., Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate, *Chemosphere.* 55 (2004) 207–214.
- [60] Amokrane A., Comel C., Veron J., Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation, *Water Res.* 31 (1997) 2775-2782.

- [61] Zouboulis A., Chai X., Katsoyiannis I., The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates, *J. Environ. Manage.* 70 (2004) 35–41.
- [62] Ozturk I., Altinbas M., Koyuncu I., Arikan O., Gomec-Yangin C., Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates, *Waste. Manage.* 23 (2003) 441–446.
- [63] Li X.Z., Zhao Q.L., Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium–nitrogen as pretreatment, *Chemosphere.* 44 (2001) 37–43.
- [64] Çeçen F., Gürsoy G., Characterization of landfill leachates and studies on heavy metal removal, *J. Environ. Monit.* 2 (2000) 436–442.
- [65] Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G.Y.S., Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, *J. Hazard.Mater.* 28 (2006) 80-100.
- [66] Lim Y.N., Ghazaly Shaaban M., Yin C.Y., Treatment of landfill leachate using palm shell-activated carbon column: Axial dispersion modeling and treatment profile, *J. Chem. Eng.* 146 (2009) 86-89.
- [67] Agha mohammadi N., bin Abdul Aziz H., Isa M.A., Zinatizadeh A.A., Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology, *Bioresource. Technol.* 98 (2007) 3570-3578.
- [68] Li W., Hua T., Zhou Q., Zhang S., Li F., Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption, *Desalination.* 264 (2010) 56-62.
- [69] Morawe B., Ramteke D.S., Vogelpohl A., Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate, *Chem. Eng. Process.* 34 (1995) 299–303.
- [70] Bu L., Wang K., Zhao Q.L., Wei L.L., Zhang J., Yang J.C., Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 1096-1105.
- [71] Rodriguez J., Castrillon L., Maranon E., Sastre H., Fernandez E., Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption, *Water Res.* 38 (2004) 3297–3303.

- [72] Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 468-493.
- [73] Linde K., Jönsson A.S., Nanofiltration of salt solution and landfill leachate, *Desalination*. 103 (1995) 223–232.
- [74] Chaudhari L.B., Murthy Z.V.P., Treatment of landfill leachates by nanofiltration, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 1209-1217.
- [75] Trebouet D., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemeneur F., Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration process, *Water Res.* 35 (2001) 2935–2942.
- [76] Linde K., Jönsson A.S., Wimmerstedt R., Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis, *Desalination*. 101 (1995) 21-30.
- [77] Ushikoshi K., Kobayashi T., Uematsu K., Toji A., Kojima D., Matsumoto K., Leachate treatment by the reverse osmosis system, *Desalination*. 150 (2002) 121-129.
- [78] Choo K.H., Lee C.H., Membrane fouling mechanism in the membrane-coupled anaerobic bioreactor, *Water Res.* 30 (1996) 771–1780.
- [79] Peters T.A., Past and future of membrane filtration for the purification of landfill leachate, *Proceedings of the 7th International Landfill Symposium Sardinia, Italy* (1999) 335–344.
- [80] Oturan M.A., Pinson J., Bizot J., Deprez D., Terlain B., Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals, *J. Electroanal. Chem.* 334 (1992) 103-109.
- [81] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S., Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 96-102.
- [82] Haddou M., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France (2010).

- [83] Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335-352.
- [84] Robert D., Malato S., Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, *Sci. Total. Environ.* 291 (2002) 85-97.
- [85] Choi K., Ghosh S., Lim J., Lee C. M., Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O₃ and ECR plasma, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 355-364.
- [86] Schrank S.G., Ribeiro dos Santos J.N., Santos Souza D., Santos Souza E.E., Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process, *J. Photochem. Photobio A: Chem.* 186 (2007) 125-129.
- [87] Oturan N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J., Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemosphere.* 73 (2008) 1550-1556.
- [88] Kesraoui Abdessalem A., Bellakhal N., Oturan N., Dachraoui M., Oturan M.A., Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes, *Desalination.* 250 (2010) 450-455.
- [89] Henze M., Harremoes P., la Cour Jansen J., Arvin E., *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*, 3rd ed., Springer- Verlag: Berlin, Germany, 2002.
- [90] Imamura A., Hirao K., A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and ·OH radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 52 (1979) 287-292.
- [91] Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O[•]) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513-886.
- [92] Janzen E. G., Kotake Y., Hinton R.D., Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps, *Free Radic. Biol. Med.* 12 (1992) 169-173.
- [93] Dorfman L.M., Adams G.E., Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat Bur. Stand. (USA)* 46 (1973).

- [94] Land E.J., Ebert M., Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1181-1190.
- [95] Brillas E., Sires I., Oturan M.A., Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631.
- [96] Hammami S., Etude de la dégradation des colorants de textile par les Procédés d'Oxydation Avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat en co-tutelle, Université Paris Est Marne la Vallée (France) et Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie) (2008).
- [97] Vollhardt K.P.C., Schore N., *Traité de chimie organique*, 2nd Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, 1995.
- [98] Haag R.W., David Yao C.C., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005-1013.
- [99] Staehelin J., Bühler R.E., Hoigne J., Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis II, HO[•] and HO₄[•] as chain intermediate, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5999-6004.
- [100] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Res.* 35 (2001) 1338-1343.
- [101] Diagne M., Étude de la dégradation par Oxydation Avancée électrochimique et photochimique des pesticides organophosphorés: application à la dégradation du parathion méthyle et de l'acéphate en milieux aqueux, Université Paris Est Marne la Vallée, France (2006).
- [102] Barka N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc (2008).
- [103] Walcek C.J., A theoretical estimate of O₃ and H₂O₂ dry deposition over the northeast United States, *Atmos. Environ.* 21 (1987) 2649 2659.
- [104] Wang F., Smith D.W., Gamal El-Din M., Aged raw landfill leachate: Membrane fractionation, O₃ only and O₃/H₂O₂ oxidation, and molecular size distribution analysis, *Water Res.* 40 (2006) 463-474.

- [105] Rivera-Utrilla J., Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.A., Bautista-Toledo I., Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O₃ and O₃/H₂O₂, *Water Res.* 40 (2006) 1717-1725.
- [106] Fenton H. J. H., On a new reaction of tartaric acid, *Chem. News.* 33 (1876) 190.
- [107] Fenton H.J.F., Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.*, 65 (1894) 899-910.
- [108] Manchot W., Ueber Sauerstoffactivirung, *Liebigs Ann Chem.* 314 (1901) 177-199.
- [109] Haber F., Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc. Lond.* 147 (1934) 332-351.
- [110] Lindsey M. E., Tarr M. A., Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide, *Chemosphere.* 41 (2000) 409-417.
- [111] Fan H.J., Huang S.T., Chung W.H., Jan J.L., Lin W.Y., Chen C.C., Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1032-1044.
- [112] Feng J., Hu X., Yue P.L., Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Water Res.* 40 (2006) 641-646.
- [113] Diagne M., Oturan N., Oturan M.A., Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere.* 66 (2007) 841-848.
- [114] Boye B., Dieng M.M., Brillas E., Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, *J. Electroanal.Chem.* 557 (2003) 135-146.
- [115] Safarzadeh-Amiri A., Bolton J., Cater S., Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water, *J. Sol. Energy.* 56 (1996) 439-443.
- [116] Edelahi M.C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée, 2004.

- [117] Sauleda R., Brillas E., Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light, *Appl. Catal. B:Environ.* 29 (2001) 135-145.
- [118] Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 33-50.
- [119] Zepp R.G., Faust B.C., Hoigne J., Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 313–319.
- [120] Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Pulgarin C., A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale, *Catal. Today.* 122 (2007) 150–159.
- [121] Serra A., Domènech X., Arias C., Brillas E., Peral J., Oxidation of α -methylphenylglycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the dark and in the presence of solar light, *Appl. Catal. B:Environ.* 89 (2009) 12-21.
- [122] Zapata A., Oller I., Rizzo L., Hilgert S., Maldonado M.I., Sánchez-Pérez J.A., Malato S., Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration, *Appl. Catal. B:Environ.* 97 (2010) 292-298.
- [123] Muñoz I., Malato S., Rodríguez A., Doménech X., Integration of environmental and economic performance of processes. Case study on advanced oxidation processes for wastewater treatment, *J. Adv. Oxid. Technol.* 11 (2008) 270–275.
- [124] Pignatello J.J., Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 944–951.
- [125] Zuo Y., Hoigne J., Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1014–1022.

- [126] Fdil F., Aaron J-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux, *Rev. Sci. Eau.* 16 (2003) 123-142.
- [127] Huaili Z., Yunxia P., Xinyi X., Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 457-464.
- [128] Gernak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fernandez-Alba A. R., Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere.* 50 (2003) 71-78.
- [129] Maitha M.A., Rauf M.A., Ashraf S. S., A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes, *Dyes and Pigments.* 76 (2008) 332-337.
- [130] Pouloupoulos S.G., Nikolaki M., Karampetsos D., Philippopoulos C.J., Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 582-587.
- [131] Mills A., Le Hunte S., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1-35.
- [132] Huchon R., Évaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports - Application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1 (2006).
- [133] Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.* 53 (1999) 115-129.
- [134] Perkins J.P., (Mason, T. J (ed))., *Sonochemistry; the uses of ultrasound in chemistry*, Royal Society of Chemistry, London (1990) 47-59.
- [135] Eulaerts M., Sonntag O., Reisse C., J Grieser J., Rae F., Ashokkumar J., Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 325-329.
- [136] Misik V., Riesz P., Recent applications of EPR and spin trapping to sonochemical studies of organic liquids and aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) 173-186.

- [137] Ruscic B., Wagner A.F., Harding L.B., Asher R.L., Feller D., Dixon D.A., Peterson K. A., Song Y., Qian X., Ng C.Y., Liu J., Chen W., Schwenke D.W., On the enthalpy of formation of hydroxy radical and gas-phase bond dissociation energies of water and hydroxyl, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 2727-2747.
- [138] Mark G., Tauber A., Rudiger L.A., Schuchmann H.P., Schulz D., Mues A., von Sonntag C., OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – part II: terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield, *Ultrason. Sonochem.* 5 (1998) 41-52.
- [139] Brillas E., Cabot P.L., Casado J., Electrochemical methods for degradation of organic pollutants in aqueous media In: M. Tarr, Editors, *Chemical Degradation methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, USA (2003) 235–304.
- [140] Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.A., Rodrigo M.A., Comninellis C., Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 79–83.
- [141] Torres R.A., Torres W., Peringer P., Pulgarin C., Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure–reactivity relationship assessment, *Chemosphere.* 50 (2003) 97–104.
- [142] Brillas E., Sauleda R., Casado J., Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation processes, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 759–765.
- [143] Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo M., Malacarne M., Lodi G., De Battisti A., Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. I. Role of the electrode material, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2175–2179.
- [144] Brillas E., Sirés I., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodríguez R.M., Garrido J.A., Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere.* 58 (2005) 399-406.
- [145] Flox C., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Cabot P.L., Centellas F., Arias C., Brillas E., Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, *Catal. Today.* 129 (2007) 29–36.

- [146] Boye B., Dieng M.M., and Brillas E., Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003) 135–146.
- [147] Badellino C., Rodrigues C.A., Bertazzoli R., Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 856–864.
- [148] Wang A., Qu J., Ru J., Liu H., Ge J., Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes Pigments* 65 (2005) 227–233.
- [149] Trabelsi S., Oturan N., Bellakhal N., Oturan M.A., Electrochemical oxidation of phthalic anhydride in aqueous medium by electro-Fenton process, *J. Environ. Eng. Manage.* 19 (2009) 291-297.
- [150] Oturan M.A., Guivarch E., Oturan N., Sirés I., Oxidation pathways of malachite green by Fe^{3+} catalyzed electro-Fenton process, *Appl. Catal. B: Environ.* 82 (2008) 244-254.
- [151] Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodríguez R.M., Garrido J.A., Brillas E., Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5493–5503.
- [152] Oturan M.A., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 477- 478.
- [153] Polcaro A.M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M., On the performance of Ti/SnO_2 and Ti/PbO_2 anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 147-151.
- [154] Brillas E., Banos M.A., Skoumal M., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere.* 68 (2007) 199–209.
- [155] Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R., Electro-assisted methods for water purification, *Desalination.* 115 (1998) 285-294.

- [156] Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M.A., Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Appl. Catal. B: Environ.* 83 (2008) 140-149.
- [157] Gallard H., De Laat J., Legube B., Étude comparative de la vitesse de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systèmes $Fe(III)/H_2O_2$, $Cu(II)/H_2O_2$ et $Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2$, *Rev. Sci. Eau.* 12 (2000) 713-728.
- [158] Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée «Electro-Fenton». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée (2004) .
- [159] Bandara J., Kiwi J., Pulgarin C., Pajonk G., Catalytic oxidation and photo-oxidation of nitrophenols by strong oxidants generated in situ via CuO-aerogel, *J. Mol. Catal A: Chem.* 111 (1996) 333-339.
- [160] Tomat R., Vecchi A., *J. Appl. Electrochem.* 1 (1971) 185.
- [161] Qiang Z., Chang J.H., Huang C.P., Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes, *Wat Res.* 37 (2003) 1308-1319.
- [162] Moreau M., Orange N., Feuilloy M.G.J., Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination, *Biotech. Adv.* 26 (2008) 610-617.
- [163] Bellakhal N., Draou K., Cheron B.G., Brisset J.L., Protective films formed on copper by oxygen plasma treatment, *J. Electroanal. Chem.* 431 (1997) 297-299.
- [164] Bellakhal N., Draou K., Brisset J.L., Electrochemical investigation of copper oxide films formed by oxygen plasma treatment, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 414-421.
- [165] Chang J.S., Lawless P.A., Yamamoto T., Corona discharge processes, *IEEE Trans, Plasma Sci.* 19 (1991) 1152-1165.
- [166] Lesueur H., Czernichowski A., Chapelle J., Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharges électriques glissantes, *Fr. Patent.* 172 (1988) 26-39.
- [167] Czernichowski A., Gliding arc. Applications to engineering and environment control, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1301-1310.

- [168] Rusanov B.D., Fridman A.A., Pholin G.V., Synthesis of nitrogen oxides in non-equilibrium plasma chemical systems plasma chemistry. vol. 5, Atomizdat, Moscow (1987).
- [169] Czernichowski A., Glidarc-I assisted partial oxidation of gaseous hydrocarbons. Proceedings of the 14th international symposium on plasma chemistry. 5 (1999) 2625–2629.
- [170] Marouf-Khelifa K., Abdelmalek.F, Khelifa.A., Belhadj M., Addou A., Brisset J.L., Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge, Sep. Purif. Technol. 50 (2006) 373-379.
- [171] Doubla L., Bello B., Fotso M., Brisset J.L., Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure, Dyes and Pigments. 77 (2008) 118-124.
- [172] Doubla A., Abdelmalek F., Khélifa K., Addou A., Brisset J.L., Post-discharge plasma-chemical oxidation of iron(II) complexes, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 73–77.
- [173] Benstaali B., Boubert P., Chéron B.G., Addou A., Brisset J.L., Density and rotational temperature measurements of the OH[•] and NO[•] radicals produced by a Gliding arc in humid air, Plasma. Chem. Plasma. Process. 22 (2002) 553– 571.
- [174] Tsagou-Sobze E.B., Moussa D., Doubla A., Hnatiuc E., Brisset J.L., Gliding discharge-induced oxidation of a toxic alkaloid, J. Hazard. Mater.152 (2008) 446-449.
- [175] Knechtel, R.J., A. more economical method for determination of chemical oxygen demand, Water Pollut. Contr. 166 (1978) 25–29.
- [176] Bauer M.J., Herrmann R., Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes, Sci. Total Environ. 208 (1997) 49-57.
- [177] Zhong Z., Hua Z., Pin-Jing He., Li-Ming S., Yao C., Lei P., Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process, Chemosphere. 75 (2009) 180-186.
- [178] Zhong Z., Pin-Jing H., Li-Ming S., Duu-Jong L., Phthalic acid esters in dissolved fractions of landfill leachates, Water Res. 41 (2007) 4696-4702.

- [179] Baun A., Ledin A., Reitzel L.A., Bjerg P.L., Christensen T.H., Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills-chemical analysis and toxicity tests, *Water Res.* 38 (2004) 3845-3858.
- [180] Irajá do N.F., Carin V.M., Patricia S., Elina B.C., Identification of some plasticizers compounds in landfill leachate, *Chemosphere.* 50 (2003) 657-663.
- [181] Öman C.B., Junestedt C., Chemical characterization of landfill leachates—400 parameters and compounds, *Waste. Manage.* 28 (2008) 1876-1891.
- [182] Cecilia Ö., Hynning P.A., Identification of organic compounds in municipal landfill leachates, *Environmental.Pollut.* 80 (1993) 265-271.
- [183] Slack R.J., Gronow J.R., Voulvoulis N., Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate, *Sci.Total.Environ.* 337 (2005) 119-137.
- [184] Qiao L., Wang J., Biodegradation characteristics of quinoline by *Pseudomonas putida*, *Bioresource. Technol.* 101 (2010) 7683-7686.
- [185] Yasuhara A., Shiraishi H., Nishikawa M., Yamamoto T., Uehiro T., Nakasugi O., Okumura T., Kenmotsu K., Fukui H., Nagase M., Ono Y., Kawagoshi Y., Baba K., Noma Y., Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography/mass spectrometry, *J. Chromatogr.* 774 (1997) 321-332.
- [186] Scholz N., Diefenbach R., Rademacher I., Linneman D., Biodegradation of DEHP, DBP, and DINP: Poorly water soluble and widely used phthalate plasticizers, *B. Environ. Contam. Tox.* 58 (1997) 527-534.
- [187] Jianlong W., Lujun C., Hanchang S., Yi Q., Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge, *Chemosphere.* 41 (2000) 1245-1248.
- [188] Ejlertsson J., Alnervik M., Jonsson S., Svesson B.H., Influence of water solubility, side-chain degradability, and side-chain structure on the degradation of phthalic acid esters under methanogenic conditions, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2761-2764.
- [189] Saillenfait A.M., Laudet-Hesbert A., Phthalates (II), *EMC-Toxicologie-Pathologie.* 2 (2005) 137-150.

- [190] Marco P., Giacomo C., Electro-Fenton degradation of synthetic dyes, *Water Res.* 43 (2009) 339-344.
- [191] Luis F., González B., Felicien M., Luis N.B., César P., Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 217 (2011) 201-206.
- [192] Yan-yang C., Wei-jing W., Meng W., Anodic oxidation process for the degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution and the enhancement of biodegradability, *J. Hazard.Mater.* 180 (2010) 247-252.
- [193] Bellakhal N., Dachraoui M., Electrochemical investigation of the oxides formed at the surface of brass (Cu-10Zn) by a humid-airplasma treatment, *Mater.Chem.Phys.* 82 (2003) 484-488.
- [194] Kheira M.K., Fatiha A., Amine K., Mohamed B., Ahmed A., Jean-Louis B., Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Separ.Purif.Technol.* 50 (2006) 373-379.
- [195] Moussa D., Abdelmalek F., Benstaali B., Addou A., Hnatiuc E., Brisset J.L., Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solutions: application to pollutant abatement and biodecontamination, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 29 (2005) 189.
- [196] Gonzalez M.C., Braun A.M., Vuv Photolysis of Aqueous Solutions of Nitrate and Nitriteolome, *Res.Chem.Intermed.* 21 (1995) 837-859.
- [197] Radu B., Michael J., Kirkpatrick W., Finney C., Ronald J., Clark B., Locke R., Organic dye removal from aqueous solution by Glidarc discharges, *J. Electrostat.* 62 (2004) 309-321.
- [198] Burlica R., Kirkpatrick M.J., Locke B.R., Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water, *J. Electrostat.* 64 (2006) 35-43.
- [199] Hammami S., Étude de la dégradation des colorants de textile par les Procédés d'Oxydation Avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat en co-tutelle, Université Paris Est Marne la Vallée (France) et Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie) (2008).

- [200] Abdelmalek F., Gharbi S., Benstaali B., Addou A., Brisset J.L., Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, *Water Res.* 38 (2004) 2339-2347.
- [201] Abdelmalek F., Torres R.A., Combet E., Petrier C., Pulgarin C., Addou A., Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions, *Separ.Purif.Technol.* 63 (2008) 30-37.
- [202] Doubla A., Laminsi S., Nzali S., Njoyim E., Kamsu-Kom J., Brisset J.L., Organic pollutants abatement and biodecontamination of brewery effluents by a non-thermal quenched plasma at atmospheric pressure, *Chemosphere.* 69 (2007) 332-337.
- [203] Chang Ming D., Tai Hong S., Yu Wei S., Xiao Feng Z., Decolorization of Acid Orange 7 solution by gas-liquid gliding arc discharge plasma, *J. Hazard.Mater.* 154 (2008) 1192-1197.
- [204] Lei W., Xuanzhen J., Yongjun L., Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions, *J. Hazard.Mater.* 154 (2008) 1106-1114.
- [205] Ghezzar M.R., Abdelmalek F., Belhadj M., Benderdouche N., Addou A., Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO₂ catalyst, *J. Hazard.Mater.* 164 (2009) 1266-1274.
- [206] Ghezzar M.R., Abdelmalek F., Belhadj M., Benderdouche N., Addou A., Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂, *Appl.Catal.B: Environ.* 72 (2007) 304-313.
- [207] Xiaolong H., Minghua Z., Qing X., Lecheng L., Pulsed discharge plasma induced Fenton-like reactions for the enhancement of the degradation of 4-chlorophenol in water, *Chemosphere.* 66 (2007) 2185-2192.
- [208] Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 41 (1995) 3-30.

- [209] Sato M., Ohgiyama T., Clements J.S., Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 32 (1996) 106-111.
- [210] Grymonpré D.R., Sharma A.K., Finney W.C., Locke B.R., The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 189-207.
- [211] Özcan A., Oturan M.A., Oturan N., Şahin Y., Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1213-1220.
- [212] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., Rubio F.J., Leal A.I., The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Res.* 35 (2001) 1338-1343.
- [213] Neyens E., Baeyens J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33-50.
- [214] Xiao-Long H., Ming-Hua Z., Yi Z., Le-Cheng L., Enhanced degradation of organic pollutant 4-chlorophenol in water by non-thermal plasma process with TiO₂, *Plasma. Chem. Plasma. P.* 26 (2006) 455-468.
- [215] Kheira M.K., Fatiha A., Amine K., Ahmed A., TiO₂-assisted degradation of a perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Chemosphere.* 70 (2008) 1995-2001.
- [216] Saquib M., Muneer M., TiO₂-mediated photo-catalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet) in aqueous suspensions, *Dyes Pigments.* 56 (2003) 37-49.
- [217] So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K., Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere.* 46 (2002) 905-912.
- [218] Karkmaz M., Puzenat E., Guillard C., Herrmann J.M., Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group tonitrogen, *Appl.Catal.B: Environ.* 51 (2004) 183-194.
- [219] Trabelsi S., Oturan N., Bellakhal N., Oturan M.A., Electrochemical oxidation of phthalic anhydride in aqueous medium by electro-Fenton process, *J. Environ. Eng. Manage.*, 19 (2009) 291-297.

- [220] Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée (2004).
- [221] Trabelsi S., Dégradation des Phtalates par des Procédés d'Oxydation Avancée : Application à la Dépollution d'un Rejet Industriel Tunisien, Mastère en chimie industrielle, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (Tunisie), Université Paris Est (France) (2007).
- [222] Diagne M., Oturan N., Oturan M.A., Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Chemosphere*. 66 (2007) 841-848.
- [223] Özcan A., Sahin Y., Koparal K.A. Oturan M.A., Prophan mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency, *Water Res.* 42 (2008) 2889-2898.
- [224] Oturan M.A., Peiroten J., Chartrin P., Acher A.J., Complete destruction of p-Nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton, *Method Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3474-3479.
- [225] Oturan M.A., Pinson J., Hydroxylation by electrochemically generated $\bullet\text{OH}$ Radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid, products and isomer distribution, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13948-13954.
- [226] Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M.A., Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Appl.Catal.B: Environ.* 83 (2008) 140-149.
- [227] Chris M.W., Christer H., Fernando G., Munger R.S., The physiology of waterborne silver toxicity in freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), the effects of ionic Ag^+ , *Aquat.Toxicol.* 35 (1996) 93-109.
- [228] Huang H.H., Lu M.C., Chen J.N., Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides, *Water Res.* 35 (2001) 2291-2299.

- [229] Liou J., Lu M.C., Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 540-546.
- [230] Bandara J., Morrison C., kiwi J., Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 99 (1996) 57-66.
- [231] Pérez M., Torrades F., Domènech X., Peral J., Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Res.* 36 (2002) 2703-2710.
- [232] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of anorganic micropollutant pentachlorophenol, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 96-102.
- [233] Zhang H., Fei C., Zhang D., Tang F., Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro Fenton method, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 227-232.
- [234] Jacob R., The integrated antioxidant system, *Nutr. Res.* 15 (1995) 755-766.
- [235] Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solutions by several oxidation processes, *Chemosphere.* 42 (2001) 351-359.
- [236] Edelahy M.C., Oturan N., Oturan M.A., Padellec Y., Bermond A., El Kacemi K., Degradation of diuron by the electro-Fenton process, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2004) 233-236.
- [237] Dirany A., Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiquessulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Thèse de Doctorat, Université Paris Est Marne la Vallée (France) (2010).
- [238] Belhadj N., Tahar A., Savall J., Aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO₂ anode, *Electrochem.Soc.* 145 (1998) 3427-3434.
- [239] Li X., Cui Y., Feng Y., Xie Z., Gu J., Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Res.* 39 (2005) 1972-1981.

- [240] Iniesta J., Michaud P.A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis C., Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3573-3578.
- [241] Oturan M.A., Guivarch E., Oturan N., Sirés I., Oxidation pathways of malachite green by Fe^{3+} catalyzed electro-Fenton process, *Appl.Catal.B: Environ.* 82 (2008) 244-254.
- [242] Adams G.E., Michael B.D., Pulse radiolysis of benzoquinone and hydroquinone. Semiquinone formation by water elimination from trihydroxy-cyclohexadienyl radicals, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1171-1180.
- [243] Heckel E., Henglein A., Beck G., Pulse radiolytic investigation of the radical anion $\text{SO}_4^{\cdot-}$, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 70 (1966) 149-154.
- [244] Panizza M., Cerisola G., Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 191-199.
- [245] Oturan N., Ignasi S., Oturan M.A., Brillas E., Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-fenton and related methods, *Environ. Eng. Manage.* 19 (2009)235-255.
- [246] Weiss E., Groenen S.K., Savall A., A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 329-337.
- [247] Skoumal M., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Brillas E., Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere.* 71 (2008) 1718.
- [248] Guinea E., Arias C., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Centellas F., Brillas E., Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide, *Water Res.* 42 (2008) 499.
- [249] Elena G., José A.G., Rosa M.R., Pere L.C., Conchita A., Francesc C., Brillas E., Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration, *Electrochim.Acta.* 55 (2010) 2101-2115.

- [250] Sirés I., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Brillas E., Oturan N., Oturan M.A., Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 382-394.
- [251] Vautier M., Guillard C., Herrmann J.M., Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of Indigo and of Indigo Carmine, *J. Catal.* 201 (2001) 46-59.
- [252] Bonnard N., Clavel T., Falcy M., Hesbert A., Jargot D., Protois J.C., Reynier M., Schneider O., FICHE Toxicologique n°38, Etablie par les services techniques et médicaux de l'INRS, Edition 2004.
- [253] Lucio C.A., Sergi G.S., Nerilso B., Brillas E., Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector : Process optimization by response surface methodology, *Appl.Catal.B: Environ.* 103 (2011) 21-30.
- [254] Oturan M.A., Pimentel M., Oturan N., Sirés I., Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment, *Electrochim.Acta.* 54 (2008) 173-182.
- [255] Franch M.I., Ayllón J.A., Peral J., Domènech X., Fe(III) photocatalyzed degradation of low chain carboxylic acids: implications of the iron salt, *Appl. Catal. B:Environ.* 50 (2004) 89-99.
- [256] Do J.S., Chen C.P., In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 936-942.
- [257] Zuo Y., Hoigné J., Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes, *Sci. Technol.* 26 (1992) 1014-1022.
- [258] Marcel S., Rosa M.R., Pere L.C., Francesc C., José A.G., Conchita A., Brillas E., Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2077-2085.

- [259] Jiyun F., Xijun H., Po L.Y., Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Water Res.* 40 (2006) 641-646.
- [260] Trabelsi S., Oturan N., Bellakhal N., Oturan M.A., Application of the photo-Fenton process to the mineralization of phthalic anhydride in aqueous medium, *Desalination and water treatment.* 25 (2011) 210-215.
- [261] Baxendale J.H., Wilson J.A., The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday.Soc.* 53 (1957) 344-356.
- [262] Peternell., Koprivanac N., Kusic H., UV-based processes for reactive azo dye mineralization, *Water Res.* 40 (2006) 525-532.
- [263] Tokumura M., Znad H.T., Kawase Y., Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics, *Water Res.* 42 (2008) 4665-4673.
- [264] Ghaly M.Y., Härtel G., Mayer R., Haseneder R., Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process, A comparative study, *Waste. Manage.* 21 (2001) 41-47.
- [265] Chiou C.S., Application of steel waste with UV/H₂O₂ to mineralize 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution, *Separ.Purif. Technol.* 55 (2007) 110-116.
- [266] De Laat J., Gallard H., Ancelin S., Legube B., Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere.* 39 (1999) 2693-2706.
- [267] Brillas E., Sires I., Oturan M.A., Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570-6631.
- [268] Flox C., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Cabot P.L., Centellas F., Arias C., Brillas E., Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light, *Catal. Today.* 129 (2007) 29-36.
- [269] Fetzner S., Tshisuaka B., Lingens F., Kappl R.,Huttermann J., Bacterial degradation of quinoline and derivatives-pathways and their biocatalysts, *Angew. Chem. Int.* 37 (1998) 576-597.

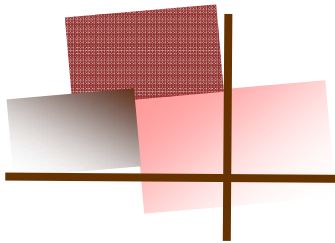
- [270] Thomsen A.B., Kilen H.H., Wet oxidation of quinoline: intermediates and by-product toxicity, *Water Res.* 32 (1998) 3353-3361.
- [271] Shchavlev A.E., Pankratov A.N., Shalabay A.V., DFT computational studies on rotation barriers, tautomerism, intramolecular hydrogen bond, and solvent effects in 8-hydroxyquinoline, *Int. J. Quantum Chem.* 106 (2006) 876-886.
- [272] Hadi A.K.A., Medium effect on pK values of some 8-hydroxyquinoline azo dyes, *Polish J. Chem.* 68 (1994) 803-806.
- [273] Bohlmann U., Bohnet M., Improvement of process stability of microbiological quinoline degradation in a three-phase fluidized bed reactor, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 91-96.
- [274] Buchtman C., Kies U., Deckwer W.D., Hecht V., Performance of three phase fluidized bed reactor for quinoline degradation on various supports at steady state and dynamic conditions, *Biotechnol. Bioeng.* 56 (1997) 295-303.
- [275] Pichat P., Cermenati L., Albin A., Mas D., Delprat H., Guillard C., Degradation processes of organic compounds over UV-irradiated TiO₂. Effect of ozone, *Res. Chem. Intermed.* 26 (2000) 161-170.
- [276] Cermenati L., Pichat P., Guillard C., Albin A., Probing the TiO₂ photocatalytic mechanisms in water purification by use of quinoline, photo-Fenton generated •OH radicals and superoxide dismutase, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 2650-2658.
- [277] Xiaomao W., Xia H., Chenyan Z., Hongying H., Kinetics of quinoline degradation by O₃/UV in aqueous phase, *Chemosphere.* 55 (2004) 733-741.
- [278] Goupy J., *Traité d'Analyse et caractérisation: Techniques de l'ingénieur*, Editions Techniques d'Ingénieur (ETI), vol. 4, pp. PE 230/1–PE230/26.
- [279] Mathieu D., Luu R.P.T., Software NEMROD, Université d'Aix-Marseille III, France, 1980.
- [280] Brillas E., Cabot P.L., Casado J., Electrochemical methods for degradation of organic pollutants in aqueous media In : M. Tarr, Editors, *Chemical Degradation methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, USA (2003) 235–304.

- [281] Torres R.A., Torres W., Peringer P., Pulgarin C., Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure–reactivity relationship assessment, *Chemosphere* 50 (2003) 97-104.
- [282] Rodgers J.D., Jedral W., Bunce N.J., Electrochemical oxidation of chlorinated phenols, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1453-1457.
- [283] Iniesta J., Michaud P.A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis C., Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3573-3578.
- [284] Do J.S., Chen C.P., In-situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites, *J. Appl Electrochem.* 24 (1994) 936-942.
- [285] Oturan M.A., Brillas E., Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications, *Portugaliae Electrochemica.Acta.* 25 (2007) 1-18.
- [286] Doehlert D.H., Uniform Shell Designs, *Appl. Stat.*19 (1970) 231-239.
- [287] Ferreira S.L.C., Dos Santos W.N.L., Quintella C.M., Neto B.B., Bosque-Sendra J.M., Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review, *Talanta.*63 (2004) 1061–1067.
- [288] Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J. A., Rodriguez R.M., Arias C., Cabot P. L., Comninellis C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim.Acta.* 49 (2004) 4487-4496.
- [289] Vel Leitner K., Doré M., Mécanisme d'action des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse: Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, *Water Res.* 31 (1997) 1383–1397.
- [290] Flox C., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Arias C., Brillas E., Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode, *Chemosphere.* 64 (2006) 892–902.

- [291] Oturan N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J., Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton”, *Chemosphere*.73 (2008) 1550-1556.
- [292] Brillas E., Garcia-Segura S., Skoumal M., Arias C., Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*. 79 (2010) 605-612.
- [293] Wang X., Huang X., Zuo C., Hu H., Kinetics of quinoline degradation by O₃/UV in aqueous phase, *Chemosphere*. 55 (2004)733-741.
- [294] Nedoloujko A., Kiwi J., Parameters affecting the homogeneous and heterogeneous degradation of quinoline solutions in light-activated processes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 110 (1997) 149-157.
- [295] Styliidi M., Kondarides D.I., Verykios X.E., Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal.,B: Environ.* 40 (2003) 271-286.
- [296] Joseph J.M., Destailats H., Hung H., Hoffman M.R., The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: Rate enhancements via Fenton’s reactions, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 8930-8935.
- [297] Chun H., Yizhong W., Hongxiao T., Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2001) 95-105.
- [298] Vinodgopal K., Peller J., Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7, *Res. Chem. Intermed.* 29 (2003) 307-316.
- [299] Chen P.H., Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall and treatment, *Environ Int.* 2 (1996) 225-237.
- [300] Calace N., Liberatori A., Petronio B.M., Pietroletti M., Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals, *Environ.Pollut.* 113 (2001) 331-339.

- [301] Méndez R., Lema J.M., Blázquez R., Pan M., Forján C., Characterization, digestibility and anaerobic treatment of leachates from old and young landfills, *Water. Sci. Technol.* 21 (1989) 145-155.
- [302] Susana C., Pilar T., Rosário O., Manuel M., Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 749-755.
- [303] Jerry J., Chih-Chao W., Hong-Wen M., Chia-Chi C., Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes, *Chemosphere.* 54 (2004) 997-1003.
- [304] Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M.J., Ortiz I., Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 715-719.
- [305] Cañizares P., Beteta A., Sáez C., Rodríguez L., Rodrigo M.A., Use of electrochemical technology to increase the quality of the effluents of bio-oxidation processes. A case studied, *Chemosphere.* 72 (2008) 1080-1085.
- [306] Cañizares P., Paz R., Sáez C., Rodrigo M.A., Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 410-420.
- [307] Serikawa R.M., Senda Y., Sasaki K., Industrial E-AOP application using boron doped diamond electrodes, *Proceedings of AOP5, held in Berlin Germany* (2009).
- [308] Guohua Z., Yaning P., Lei L., Junxia G., Baoying L., Highly efficient and energy-saving sectional treatment of landfill leachate with a synergistic system of biochemical treatment and electrochemical oxidation on a boron-doped diamond electrode, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 1078-1083.
- [309] Yoon J., Kim Y., Huh J., Lee Y., Lee D., Roles of oxidation and coagulation in Fenton process for the removal of organics in landfill leachate, *J. Ind. Eng. Chem.* 8 (2002) 410-418.
- [310] Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.C., Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate, *Chemosphere.* 54 (2004) 1005-1010.
- [311] Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 166-174.

- [312] Zhang H., Zhang D., Zhou J., Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 106-111.
- [313] Mohajeri S., Aziz H.A., Isa M.H., Zahed M.A., Adlan M.N., Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using Electro-Fenton technique, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 749-758.
- [314] Atmaca E., Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 109-114.
- [315] Lopez J., Morais D., Peralta P.Z., Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates, *J. Hazard. Mater.* 123(2005) 181-186.
- [316] Oscar P., María J., Rivero I.O., Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 834-842.



ANNEXES

Annexe 1 : Teneur en composés organiques anthropogéniques en $\mu\text{g L}^{-1}$ [36]

Familles et composés	Concentrations en μl	N°
Cétones		
Acétone	6 – 4400	4
Méthyléthylcétone	110 – 6600	3
Méthyle-iso-butylcétone	1,1 – 176	2
Esters phosphatés		
Tri-n-butylphosphate	1,2 – 360	5
Triéthylphosphate	1 – 5	3
Phtalates (Esters)		
Monométhylphtalate	1	1
Diméthylphtalate	0,1 – 7,7	1
Diéthylphtalate	0,1 – 660	6
Méthyléthylphtalate	2 – 340	1
Mono-(2-éthylhexyl)-phtalate	4 – 14	2
Di-(2-éthylhexyl)-phtalate	0,6 - 236	5
Mono-butylphtalate	4 – 16	2
Di-n-butylphtalate	0,1 – 70	6
Di-isobutylphtalate	3 – 6	1
Mono-benzylphtalate	6 – 16	2
Butylbenzylphtalate	0,2 – 8	4
Dioctylphtalate	1 – 6	1
Acide phtalique	2 – 14000	2
Composés furaniques		
Tétrahydrofuran	9 – 430	4
Ethers		
MTBE (Méthyl-tert-butyl-éther)	0,8 – 35	1
Terpènes		
Camphor	21 – 255	6
Fenchène	7,3 – 83	4
Cumène	0,3 – 7,4	4
Sulfonates (composés oxygénés)		
Naphtalène-1-sulfonate	506 – 616	1
Naphtalène-2-sulfonate	1143 – 1188	1
Naphtalène-1,5-disulfonate	<2,5 – 51	1
Naphtalène-1,6-disulfonate	366 – 397	1
Naphtalène-2,7-disulfonate	129 – 145	1
2-Aminoaphtalène-4,8-disulfonate	73 – 109	1
p-Toluènesulfonate	704 – 1084	1
Alkylphénols		
Nonylphénol	6,3 – 7	1
Nonylphénolmonocarboxylate	0,5 – 3	1

Familles et composés	Concentrations en µ/l	N°
Phénols		
Phénol	0,6 – 1200	7
Ethylphénols	<300	2
Crésols	0,1 – 2100	9
Bisphénol A	200 – 240	1
3,5-Diméthylphénol	0,7 – 27,3	1
2,5-Diméthylphénol	0,4 – 4,5	1
2,4-Diméthylphénol	0,1 – 12,5	1
3,4-Diméthylphénol	0,03 – 10,4	1
2,6-Diméthylphénol	0,3 – 1,9	1
2-Méthoxyphénol	1	1
2,3-Chlorophénol	0,03 – 1,6	1
4-Chlorophénol	0,2 – 1,3	1
4-Chloro-m-crésol	1,2 – 10,2	1
3,5-Dichlorophénol	0,08 – 0,63	1
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	0,08 – 3	1
Hydrocarbures aromatiques		
Benzène	0,2 – 1630	15
Toluène	1 – 12300	15
Xylènes	0,8 – 3500	15
Ethylbenzène	0,2 – 2329	12
Triméthylbenzènes	0,3 – 250	6
n-Propylbenzène	0,3 – 16	2
t-Butylbenzène	2,1 – 21	1
m-Ethyltoluène	0,3 – 21	1
o-Ethyltoluène	0,5 – 46	1
p-Ethyltoluène	0,2 – 10	1
Styrène	0,5 – 1,6	1
Hydroc. arom. Polycycliques		
Naphtalène	0,1 – 260	9
Hydroc. aromatiques chlorés		
Chlorobenzène	0,1 – 110	6
1,2-Dichlorobenzène	0,1 – 32	6
1,3-Dichlorobenzène	5,4 – 19	1
1,4-Dichlorobenzène	0,1 - 16	6
1,2,3-Trichlorobenzène	1	1
1,2,4-Trichlorobenzène	4,3	1

Familles et composés	Concentrations en µ/l	N°
Hydrocarbures chlorés		
Dichlorométhane	1 – 827	7
Trichlorométhane	1 – 70	9
Tétrachlorométhane	4 – 9	3
1,1-Dichloroéthane	0,6 – 45	4
1,2-Dichloroéthane	<6	3
1,1,1-Trichloroéthane	0,01 – 3810	10
1,1,2-Trichloroéthane	2,5 – 16	1
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	1	1
trans-1,2-Dichloroéthylène	1,6 – 6582	3
Cis-1,2-Dichloroéthylène	1,4 – 470	3
Trichloroéthylène	0,05 – 750	12
Tétrachloroéthylène	0,01 – 250	12
Pesticides		
Amétryne	0,12	1
AMPA	3,8 – 4,3	1
Atrazine	0,16	1
Bentazon	0,3 – 4	1
Chloridazon	1,6	1
Chlorprophame	26	1
Dichlobénile	0,1 – 0,3	1
Fenpropimorphe	0,1	1
Glyphosate	1,7 – 27	1
Hexazinone	1,3	1
Hydroxyatrazine	0,7 – 1,7	1
Hydroxysimazine	0,6 – 1,7	1
Isoproturon	1,2	1
Lindane	0,025 – 0,95	1
Mécoprop	0,38 – 150	5
MCPA	0,2 – 9,1	2
Propoxuron	2,6	1
Simazine	2,3	1
Tridimefon	2,1	1
4-CPP	15 – 19	1
2,4-D	1 – 5	2
2,4,5-T	1	1

2,4-DP	0,3 – 5,2	2
2,6-DCPP	0,7 – 1,3	1

N° : nombre de publication,

**Annexe 2 : Norme Tunisienne NT. 106.002 (1989) relative aux rejets
d'effluents dans le milieu hydrique (Protection de
l'environnement**

Avant propos

La présente norme est un document résultant d'un long conseil bibliographique entrepris par quatre ministères (Agriculture, Economie, Nationale, Santé Publique et Equipement).

Elle contribue à la bonne application du [décret n° 85-56 du 2 janvier 1985](#) relatif à la réglementation des rejets dans le milieu récepteur et du [décret n° 79-768 du 8 septembre 1979](#), réglementant les conditions de branchement et déversement des effluents dans le réseau public d'assainissement.

Norme homologuée par arrêté du Ministre de l'Economie Nationale du 20 juillet 1989, JORT no 59, page 1332.

Date de prise d'effet : 1er octobre 1989

1. Objet et domaine d'application

La présente norme a pour objet de définir les conditions auxquelles sont subordonnés les rejets d'effluents dans le milieu hydrique soumis à autorisation (cf. [Chapitre III](#) du décret n° 85-56 du 2 janvier 1985) et les conditions de branchement et de déversement des effluents dans le réseau public d'assainissement (cf. [décret n° 79-768 du 8 septembre 1979](#)).

2. Normes de référence

- NT 09.05 (1983) : Qualité des eaux - Mesure calorimétrique du PH.
- NT 09.06 (1983) : Qualité des eaux - Mesure électrométrique du PH avec l'électrode de verre - Méthode de référence.
- NT 09.07(1985) : Qualité des eaux - Dosage du Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme.
- NT 09.08 (1985) : Qualité des eaux - Dosage de l'arsenic total - Méthode spectrophotométrique au diéthylthiocarbonate d'argent.
- NT 09.09 (1985) : Qualité des eaux - Dosage du Ca et du Mg - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique.
- NT 09.10 (1985) : Qualité des eaux - Dosage du calcium - Méthode titrimétrique l'EDTA.
- NT 09.15 (1983) : Qualité des eaux - Mesure de l'indice de diffusion dite mesure de la turbidité.
- NT 09.16 (1983) : Qualité des eaux - Mesure de la couleur par comparaison avec

l'échelle HAZEN. NT 09.17 (1983) : Qualité des eaux - Détermination de l'alcalinité - (Titre alcalimétrique & titre complet)

- NT 09.18 (1984) : Qualité des eaux - Dosage de l'azote ammoniacal.
- NT 09.19 (1984) : Qualité des eaux - Mesure de la dureté au réactif complexant
- NT 09.20 (1984) : Qualité des eaux - Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO). NT 09.21 (1984) : Qualité des eaux - Détermination des matières en suspension.
- NT 09.23 (1984) : Qualité des eaux - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) - Méthode par le bichromate de potassium.
- NT 09.25 (1984) : Qualité des eaux - Dosage du fer - Méthode spectrométrique à la phénanthroline -1,10.
- NT 09.26 (1984) : Qualité des eaux - Détermination des agents de surface anioniques et non ioniques. NT 09.28 (1985) : Qualité des eaux - Dosage du manganèse - Méthode spectrométrique à la formaldéhyde.
- NT 09.30 (1984) : Qualité des eaux - Dosage des nitrates.
- NT 09.31 (1984) : Qualité des eaux - Dosage de l'azote Kjeldahl.
- NT 09.34 (1987) : Qualité des eaux - Détermination de la conductivité électrique
- NT 09.35 (1985) : Qualité des eaux - Dosage de cadmium - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.
- NT 09.36 (1985) : Essais des eaux - Dosage spectrophotométrique du Sélénium. NT 09 (1985) : Spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme.
- NT 09.41 (1988) : Qualité des eaux - Dosage des cyanures totaux.
- NT 09.65 (1989) : Qualité des eaux - Dosage du sodium et du potassium- Méthode par spectrophotométrie d'émission de flamme.
- NT 09.66 (1989) : Essais des eaux - Dosage du sodium et du potassium-Méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique.
- NT 09.77 (1989) : Essais des eaux - Dosage des chlorures - Titration au nitrate d'argent avec du chromate comme indicateur - Méthode de MOHR.
- NT 09.78 (1983) : Qualité des eaux - Dosage des sulfates - Méthode gravimétrique utilisant le chlorure de baryum.
- NT 16.21 (1983) : Eaux - Directives générales pour le dénombrement des coliformes, Technique du nombre le plus probable après incubation à 35-37°C.
- NT 16.22 (1984) : Dénombrement des coliformes totaux et fécaux. Méthode par filtration sur membrane.

- NT 16.23 (1984) : Eaux - Dénombrement des streptocoques fécaux. Méthode par filtration sur membrane.
- NT 16.24 (1984) : Eaux - Directives générales pour le dénombrement des streptocoques fécaux.

3. Spécifications relatives aux rejets dans le domaine public maritime, le domaine public hydraulique et les canalisations publiques

Le présent paragraphe définit la qualité de l'effluent en fonction du type et de particularité du milieu récepteur (voir tableau ci-après).

3.1 Paramètres physiques classiques

Paramètres	Expression des résultats	Domaine public maritime MER	Domaine public hydraulique	Canalisations publiques ONAS	Méthodes de dosage
Azote organique et ammoniacal	mg L ⁻¹	30	1 (18)	100	NT 09.18
ClO ₂	mg L ⁻¹	0,05	0,05	0,05	
Ca	mg L ⁻¹	sans exigence	500	fixer selon le cas	NT 09.09 et NT
Cl ₂	mg Cl ₂ L ⁻¹	0,05	0,05	1	NT 09.31
Cl	mg L ⁻¹	sans exigence	600 (6)	700 (7)	NT 09.77
Couleur	mg L ⁻¹ ¹ Echelle au	100	70	fixer selon le cas	NT 09.16
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹ (en moyenne: de 24 H	30	30	400 (5)	NT 09.20

DCO	mg O ₂ L ⁻¹	90 sur un échantillon moyen de 24 H (pour la mer à l'exclusion des zones de baignade et d'aquaculture) (3)	90 sur un échantillon moyen de 24 H	1000 (4)	NT 09.23
Détergent anioniques du type alkyl Benzène sulfanate (ABS)	mg L ⁻¹	2	0,5	5	NT 09.26
F	mg L ⁻¹	5	3	3 (15)	
Graisses et huiles		mg / l	20 (19)	10	30
Mg	mg L ⁻¹	2000	200	300 (9)	NT 09.69
Matières décantables	mg L ⁻¹ après 2 heures	0,3	0,3		
Matières en suspension :	mg L ⁻¹	30	30	400	NT 09.21
NO ₃	mg L ⁻¹	90 (16)	50	90	NT 09.30
NO ₂	mg L ⁻¹	5 (17)	0,5(18)	10	
pH		6,5 < pH < 8,5	6,5 < pH < 8,5	6,5 < pH < 9	NT 09.05 et NT
Phosphore PO ou P total 4	mg L ⁻¹	0,1 (18)	0,05(18)	10	

K	mg L ⁻¹	1000	50	50 (10)	NT 09.66 et NT 09.65
Na	mg L ⁻¹	sans exigence	300 (11)	1000	NT 09.66 et NT
SO ₄	mg L ⁻¹	1000	600	400 (8)	NT 09.78
S	mg L ⁻¹	2	0,1	3 (14)	
Température mesure au moment du prélèvement	°C	Température du rejet ne doit pas dépasser 35°C (1)	doit être inférieure à 25 °C (2)	doit être inférieure à 35 °C (2)	

3.2 Métaux, pesticides, et autres substances chimiques toxiques

Paramètres	Expression des résultats	Domaine public maritime	Domaine public hydraulique	Canalisations publiques ONAS	Méthodes de dosage
Al	mg L ⁻¹	5 (12)	5 (12)	10 (13)	
Sb	mg L ⁻¹	0,1	0,1	0,2	
Ag	mg L ⁻¹	0,1	0,05	0,1	
As	mg L ⁻¹	0,1	0,05	0,1	NT 09.08
Ba	mg L ⁻¹	10	0,5	10	
Be	mg L ⁻¹	0,05	0,01	0,05	
B	mg L ⁻¹	20	2	2 (21)	
Br ₂	mg L ⁻¹	0,1	0,05	1	
Cd	mg L ⁻¹	0,005	0,005	0,1 (26)	NT 09.35
Cr ⁶	mg L ⁻¹	0,5	0,01	0,5	
Cr ³	mg L ⁻¹	2	0,5	2 (25)	
Co	mg L ⁻¹	0,5	0,1	0,5	NT 09.07
Cu	mg L ⁻¹	1,5	0,5	1	NT 09.07
CN	mg L ⁻¹	0,05	0,05	0,5	NT 09.41

Sn	mg L ⁻¹	2	2	2	-
Fe	mg L ⁻¹	1	1	5 (22)	NT 09.25
Hydrocarbures aliphatiques totaux (huiles graisses et goudron) d'origine minérale	mg L ⁻¹	10	2	10 (20)	
Mn	mg L ⁻¹	1	0,5	1 (23)	NT 09.28
Hg	mg L ⁻¹	0,001	0,001	0,01	NT 09.37
Mo	mg L ⁻¹	5	0,5	5	-
Ni	mg L ⁻¹	2	0,2	2	NT 09.07
Pesticides et produits similaires : Insecticides (Composés Organophosphorés, Carbamates) Herbicides, Fongicides, PCB et PCT	mg L ⁻¹	0,005	0,001	0,01	
Phénols, composés phénoliques	mg L ⁻¹	0,05 (en mer)	0,002	1	
Pb	mg L ⁻¹	0,5	0,1	1	NT 09.07
Se	mg L ⁻¹	0,5	0,05	1	NT 09.36
Solvants chlorés	mg L ⁻¹	0,05	0	01	
Ti	mg L ⁻¹	0,001	0,001	0,01	
Zn	mg L ⁻¹	10	5	5 (24)	NT 09.07

3.3 Paramètres biologiques

Paramètres	Expression des résultats	Domaine public maritime	Domaine public hydraulique	Canalisations publiques ONAS	Méthodes de dosage
Coliformes Fécaux	par 100 mL	2000	2000		NT 16.21 et NT 16.22
Salmonelles	par 5000 mL	Absence	Absence		
Streptocoques fécaux	par 100 mL	1000	1000		NT 16.23 et NT 16.24
Vibrions cholériques	par 5000 ml	Absence	Absence		

4. Notes

- 1) Dans tous les cas, elle ne doit pas dépasser une valeur qui sera fixée en fonction des conditions locales et de la teneur en substances nutritives du milieu.
- 2) En cas de dépassement, elle ne doit pas excéder la température ambiante.
- 3) Des mesures plus ou moins strictes peuvent être fixées par le Ministère de l'Agriculture.

Annexe 3 : Méthode de mesure de la bioluminescence

La toxicité potentielle de SMX et de ses intermédiaires a été déterminée au cours de traitement par le procédé électro-Fenton à l'aide de système BERTHOLD Autolumat Plus LB 953, selon le procédé international (OIN 11348-3), Ce test est basé sur la mesure de la bioluminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri* (LUMISTox LCK-487, fournies par Hach Lange France SAS) exposés aux échantillons, Deux valeurs de l'inhibition de la luminescence (%) ont été calculées après 5 et 15 min de temps d'exposition aux échantillons à 15 °C,

A-Etape 1 :

- Prélèvement des échantillons (V = 3 mL)
- Ajustement de pH des échantillons à 6,5 suivis par une filtration avec une filtre RC 0,2 µm afin d'enlever le précipité de Fe³⁺,

B-Etape 2 :

- dégelation d'un tube de bactérie LCK-487 pendant 10 min dans un b cher content l'eau de robinet,
- On ajoute 0,5 mL de la solution de réactivation (fournie par Hach Lange) sur les bactéries dégelées, On laisse à 15 C pendant 15 min,
- Après 15 min on addition encore 4,5 mL de la solution de réactivation, Ainsi on a 5 mL de la solution «bactéries»,
- On prend une partie de la solution «bactéries» et on la met dans le PRE-COOL de Microtox entre 3 à 5 C,

C-Etape 3 :

- On prépare les tubes B (B1   B10) de l'incubateur, en mettant d'abord 100 µL de NaCl 22% (solution préparée au laboratoire : 78 g d'eau + 22 g NaCl) par la suite 1 mL des échantillons (préparés dans l'étape 1) dans chaque tube,
- On prépare les tubes A (A1   A10) de l'incubateur, on ajoute 100 µL de la solution «bactéries» (la solution de l'étape 2 gard e dans le PRE-COOL) dans chaque tube, On laisse 15 min à 15 C,

D- Etape 4 :

- Après le 15 min, on lit la luminescence des bactéries seules de tubes A,

E- Etape 5 :

- Après lecture de la luminescence des bactéries seules, on récupère les tubes A et on ajoute :
900 µL de B1 (blanc) dans A1 (dans le cas d'électro-Fenton le blanc est une solution d'eau ultra pure contenant : 0,2 mM Fe²⁺ + 50 mM Na₂SO₄)
900 µL de B2 (BLANC) dans A2

900 μ L de B3 dans A3

900 μ L de B3 dans A3

900 μ L de B4 dans A4

900 μ L de B5 dans A5

Etc,

- On mesure la luminescence à 5 et 15 min,

Annexe 4 : Matrices de Doehlert

I- INTRODUCTION

Les matrices d'expériences proposées ici sont appelées « réseaux uniformes de Doehlert ». Elles possèdent plusieurs propriétés :

➤ **Distribution uniforme des points expérimentaux**

Ces matrices d'expériences présentent une distribution uniforme des points expérimentaux dans l'espace des variables codées. Les points sont disposés suivant un réseau rhombique. Les réseaux uniformes sont particulièrement utiles lorsqu'on veut couvrir un domaine expérimental, de forme quelconque, d'un ensemble de points distribués uniformément, pour explorer la totalité du domaine (bornes et intérieurs) sans proposer de modèle a priori représentant la réponse. La densité de points sera déterminée par la taille de la maille initiale.

➤ **Extension du réseau dans le domaine expérimental**

A la lumière des résultats obtenus, on pourra en effet chercher à explorer un domaine voisin, en réutilisant les points du réseau limitrophes de la nouvelle zone à explorer. De plus, dans une région particulière, le réseau pourra être resserré, par exemple en divisant la taille de la maille initiale par 2, afin de préciser la connaissance en cet endroit.

➤ **Extension des variables étudiées**

Il est toujours possible d'ajouter de nouvelles variables à étudier sans que la matrice ne perde de sa qualité.

➤ **Nombre d'expérience peu élevé**

Le nombre de points distincts N d'un réseau uniforme pour un nombre de facteurs k donné est : $N = k^2 + k + 1$.

➤ **Nombre de niveaux des variables différents**

Une qualité intéressante de ces matrices d'expériences est le nombre de niveaux distinct pris par chacune des variables. On démontre que la première variable est à 5 niveaux, la dernière est à 3 niveaux et toutes les autres (sauf pour $k = 2$) sont à 7 niveaux. En effet, les contraintes d'une expérimentation peuvent amener par exemple, à donner à une ou plusieurs variables le moins de niveaux possibles. D'autres, au contraire, imposent que les variables aient autant de niveaux qu'il y a d'expériences. Pour résoudre ces deux problèmes, nous

avons la possibilité de faire subir des rotations aux matrices d'expériences au moyen de matrices de rotation générées à partir des matrices d'Hadamard.

II- CONSTRUCTION

Les réseaux uniformes de DOEHLERT sont générés à partir d'un simplexe.

➤ Obtention du réseau

✓ K = 2

Les coordonnées du de la matrice initiale sont :

N°	X ₁	X ₂
(1)	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000
(3)	0,500	0,866

Pour construire la matrice d'expériences du réseau uniforme, il faut, pour chaque variable soustraire successivement les coordonnées de chaque point à tous les autres. Bien entendu, il est inutile de soustraire les coordonnées du point (0,...,0) aux autres puisque les points restent inchangés.

N°	X ₁	X ₂	Obtenu par
(1)	0,000	0,000	
(2)	1,000	0,000	
(3)	0,500	0,866	
(4)	-1,000	0,000	(1) - (2)
(5)	0,500	-0,866	(1) - (3)
(6)	-0,500	-0,866	(2) - (3)
(7)	-0,500	0,866	(3) - (2)

Cette matrice d'expériences permet le calcul des coefficients d'un modèle de surface de réponse de degré 2.

✓ K = 3

Les coordonnées du de la matrice initiale sont :

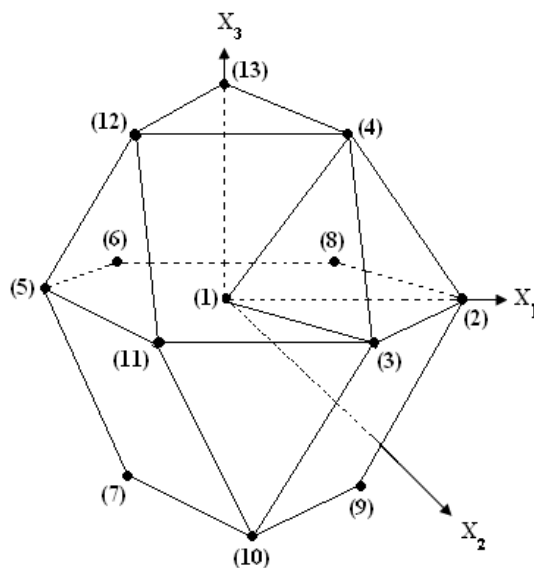
N°	X ₁	X ₂	X ₃
(1)	0,000	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000	0,000

(3)	0,500	0,866	0,000
(4)	-1,000	0,000	0,000

La matrice d'expérience de réseau uniforme est :

N°	X ₁	X ₂	X ₃	Obtenu par
(1)	0,000	0,000	0,000	
(2)	1,000	0,000	0,000	
(3)	0,500	0,866	0,000	
(4)	-1,000	0,000	0,000	
(5)	-0,500	-0,866	0,000	(1) - (2)
(6)	0,500	-0,866	0,000	(1) - (3)
(7)	-0,500	0,866	0,000	(1) - (4)
(8)	0,500	0,289	0,816	(2) - (3)
(9)	-0,500	-0,289	-0,816	(3) - (2)
(10)	0,500	-0,289	-0,816	(2) - (4)
(11)	0,000	0,577	-0,816	(3) - (4)
(12)	-0,500	0,289	0,816	(3) - (2)
(13)	0,000	-0,577	0,816	(4) - (2)

Comme on peut le remarquer, la figure géométrique engendrée par les 12 sommets (à l'exclusion du point (1)) est un cube octaédre qui peut être obtenu en joignant les milieux des arêtes d'un cube.



II- PROPRIÉTÉS

III-1 Extension du réseau

Comme nous l'avons mentionné précédemment, une des caractéristiques importantes des réseaux uniformes de Doehlert est de permettre une démarche séquentielle dans l'étude d'une surface de réponse du deuxième degré. En effet, contrairement à toutes les autres matrices connues il est facile de construire autour d'un des points du réseau, un nouvel hypercuboctaèdre qui utilise une partie des points déjà effectués.

Nous illustrons cette propriété intéressante dans le cas de $k = 2$. Rappelons la matrice d'expérience initiale :

N°	X ₁	X ₂
(1)	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000
(3)	0,500	0,866
(4)	-1,000	0,000
(5)	0,500	-0,866
(6)	-0,500	-0,866
(7)	-0,500	0,866

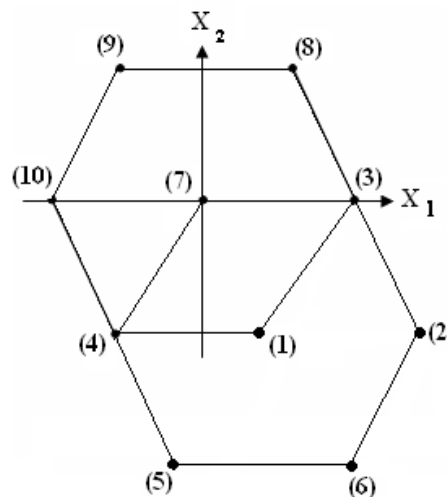
Supposons que nous voulons construire une nouvelle matrice autour du point (7), considéré maintenant comme origine. La matrice (exprimée dans le 1^{er} axe système d'axes) devient :

N°	X ₁	X ₂
(7)	-0,500	0,866
(3)	0,500	0,866
(8)	0,000	1,732
(9)	-1,500	0,866
(4)	-1,000	0,000
(1)	0,000	0,000
(10)	-1,000	1,732

Les points signalés par un (●) sont communs à l'ancienne et à la nouvelle matrice. Il n'est donc nécessaire d'ajouter que 3 nouveaux points, de coordonnées :

N°	X ₁	X ₂
(8)	0,000	1,732
(9)	-1,500	0,866
(10)	-1,000	1,732

Les points se répartissent alors dans le plan de la façon suivante (par rapport au nouveau centre : le point (7)).



III-2 Augmentation du nombre de facteurs en cours d'étude

Considérons la matrice d'expériences présentée pour $k = 2$. L'utilisation d'une telle matrice suppose que les autres facteurs qui peuvent exister sont gardés constants, à une valeur moyenne que nous pourrions considérer comme égale à zéro (pour la variable centrée réduite correspondante). Après l'étude des deux variables, nous pouvons désirer inclure l'étude de l'un des facteurs maintenus constants. Nous pouvons alors envisager deux démarches :

- construire une nouvelle matrice d'expérience comprenant 13 expériences,
- ajouter des expériences à la matrice d'expériences précédente de façon à utiliser au mieux les informations déjà obtenues.

Etudions la deuxième démarche : examinons le réseau uniforme pour $k = 3$ (après avoir réarrangé les lignes).

N°	X ₁	X ₂	X ₃
(1)	0,000	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000	0,000
(3)	0,500	0,866	0,000
(4)	-1,000	0,000	0,000
(5)	-0,500	-0,866	0,000
(6)	0,500	-0,866	0,000
(7)	-0,500	0,866	0,000
(8)	0,500	0,289	0,816
(9)	-0,500	-0,289	-0,816
(10)	0,500	-0,289	-0,816
(11)	0,000	0,577	-0,816
(12)	-0,500	0,289	0,816
(13)	0,000	-0,577	0,816

Nous remarquons que les 7 premiers points des 13 points sont ceux de la matrice pour $k=2$. Il n'y a donc que 6 points à ajouter pour passer de $k = 2$ à $k = 3$. en effet, sur la figure représentant la répartition des points pour $k = 3$, il est clair que les 7 points de la matrice pour $k = 2$ sont les sommets et le centre de l'hexagone (1), (2), (3), (5), (6), (8), (11) qui se trouvent dans le plan (X_1, X_2) et il suffit d'ajouter 3 points (4), (12) et (13) dans le plan $X_3 = 0,816$ et 3 points (7), (9), (10) dans le plan $X_3 = -0,816$. Pour pouvoir utiliser cette propriété, il est donc nécessaire de ne pas fixer les facteurs non étudiés à des valeurs extrêmes.

IV- MATRICE D'EXPERIENCES

Le tableau ci-dessous donne les différentes matrices d'expériences jusqu'à $k = 5$. Pour toute valeur de $k < 5$, il suffit d'isoler la sous-matrice correspondante encadrée d'un double trait.

N°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	0,500	0,866	0,000	0,000	0,000
4	-1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	-0,500	-0,866	0,000	0,000	0,000
6	0,500	-0,866	0,000	0,000	0,000
7	-0,500	0,866	0,000	0,000	0,000
8	0,500	0,289	0,816	0,000	0,000
9	-0,500	-0,289	-0,816	0,000	0,000
10	0,500	-0,289	-0,816	0,000	0,000
11	0,000	0,577	-0,816	0,000	0,000
12	-0,500	0,289	0,816	0,000	0,000
13	0,000	-0,577	0,816	0,000	0,000
14	0,500	0,289	0,204	0,791	0,000
15	-0,500	-0,289	-0,204	-0,791	0,000
16	0,500	-0,289	-0,204	-0,791	0,000
17	0,000	0,577	-0,204	-0,791	0,000
18	0,000	0,000	0,612	-0,791	0,000
19	-0,500	0,289	0,204	0,791	0,000
20	0,000	-0,577	0,204	0,791	0,000
21	0,000	0,000	-0,612	0,791	0,000
22	0,500	0,289	0,204	0,158	0,775
23	-0,500	-0,289	-0,204	-0,158	-0,775
24	0,500	-0,289	-0,204	-0,158	-0,775
25	0,000	0,577	-0,204	-0,158	-0,775
26	0,000	0,000	0,612	-0,158	-0,775
27	0,000	0,000	0,000	0,633	-0,775
28	-0,500	0,289	0,204	0,158	0,775
29	0,000	-0,577	0,204	0,158	0,775
30	0,000	0,000	-0,612	0,158	0,775
31	0,000	0,000	0,000	-0,633	0,755