



Estimation de traitabilité potentielle d'eaux résiduaires industrielles par de nouveaux paramètres de caractérisation

Carole Muret-Marty

► To cite this version:

Carole Muret-Marty. Estimation de traitabilité potentielle d'eaux résiduaires industrielles par de nouveaux paramètres de caractérisation. Sciences de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; INSA de Lyon, 2001. Français. NNT : 2001ISAL0089 . tel-00850051

HAL Id: tel-00850051

<https://theses.hal.science/tel-00850051>

Submitted on 2 Aug 2013

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.

THESE

présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

et

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

FORMATION DOCTORALE : SCIENCES ET TECHNIQUES DU DECHET

par

CAROLE MURET-MARTY

**Estimation de la traitabilité potentielle
d'Eaux Résiduaires Industrielles
par de nouveaux paramètres de caractérisation**

Soutenue le 7 décembre 2001

Composition du jury :

Professeur Colette Collet-Gonnet	Rapporteur
Professeur Frédéric Théraulaz	Rapporteur
Professeur Jean-Marie Blanchard	Examineur
Professeur Jacques Bourgois	Examineur
Professeur Olivier Thomas	Examineur
Mademoiselle Marie-Florence Pouet	Examineur
Mademoiselle Evelyne Touraud	Examineur
Mademoiselle Valérie Laforest	Examineur
Monsieur Marc Bonato	Invité

THESE

présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

et

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

FORMATION DOCTORALE : SCIENCES ET TECHNIQUES DU DECHET

par

CAROLE MURET-MARTY

**Estimation de la traitabilité potentielle
d'Eaux Résiduaires Industrielles
par de nouveaux paramètres de caractérisation**

Soutenue le 7 décembre 2001

Composition du jury :

Professeur Colette Collet-Gonnet	Rapporteur
Professeur Frédéric Théraulaz	Rapporteur
Professeur Jean-Marie Blanchard	Examineur
Professeur Jacques Bourgois	Examineur
Professeur Olivier Thomas	Examineur
Mademoiselle Marie-Florence Pouet	Examineur
Mademoiselle Evelyne Touraud	Examineur
Mademoiselle Valérie Laforest	Examineur
Monsieur Marc Bonato	Invité

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Centre Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel de l'Ecole des Mines d'Alès et au Centre Sciences Information et Technologies pour l'Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, dirigés respectivement par M. Le Professeur Olivier Thomas et M. Le Professeur Didier Graillot, que je remercie pour leur accueil dans leur équipe.

J'exprime ma profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse, M. Le Professeur Olivier Thomas et M. Jacques Bourgois, Professeur au Centre SITE de l'ENSM-SE, pour l'intérêt tout particulier qu'ils ont porté à l'ensemble de mes travaux, leur soutien scientifique et leur disponibilité.

Je remercie Madame Colette Collet-Gonnet, Professeur à l'I.U.T. de Saint-Etienne et Monsieur Frédéric Théraulaz de l'Université Aix-Marseille I, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Monsieur Jean-Marie Blanchard, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon pour avoir assuré la présidence de ce jury.

J'exprime mes remerciements à M. Bonnato de la société Expansia pour sa contribution à cette recherche.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Marie-Florence et Evelyne, Maîtres de Conférence à l'EMA, pour leur encadrement, leur investissement tout au long de ce travail, leur disponibilité, leurs conseils...

Je ne saurais oublier Valérie, Ingénieur de Recherche à l'ENSEM-SE, que je remercie pour son aide, sa gentillesse, son soutien moral très précieux et son amitié.

Je remercie l'ensemble du personnel du LGEI à Alès pour leur bonne humeur et leur sympathie, et surtout : Benoît Roig pour son oreille attentive et sa générosité, ainsi qu'Yves, Benoît Jourdan, Cathy (partenaire de manip) pour leur amitié, sans oublier Aurélia, pour avoir

souvent été ma patiente confidente, pour tous les moments que nous avons passé ensemble et pour tous les autres à venir.

Je remercie également tout le personnel du Centre SITE pour leur accueil chaleureux, et tout particulièrement : Antoine pour son aide précieuse en programmation informatique, Madame Sayet pour son extrême gentillesse, Mireille et Christiane pour leur bonne humeur et leur dynamisme, et Laurence nouvellement SNCF.

MERCI du fond du cœur à mes Parents, sans qui je ne serais pas là aujourd'hui, pour les 27 années de soutien non-stop et pour tout le reste ...

MERCI aussi à Magali pour ses éternels encouragements et ses conseils de grande sœur, sans oublier Patrick.

MERCI à mon mari, Gaëtan pour son aide précieuse lors de la rédaction de ce mémoire, son soutien et sa patience

Merci à tous pour votre amour...

"Parce que seule, on n'arrive à rien...."

Merci à tous

RESUME

RESUME

L'évolution de la réglementation, avec notamment l'obligation de la maîtrise des rejets aqueux pousse les industriels à mettre en place des filières de traitement et / ou de valorisation.

L'objectif de ce travail est de proposer une méthodologie simple et rapide de caractérisation d'effluents industriels contenant de la "D.C.O. dure", afin d'évaluer leur traitabilité potentielle vis-à-vis de certains traitements.

Pour cela, une nouvelle démarche de caractérisation des effluents a été élaborée, principalement basée sur une méthode alternative : la spectrophotométrie UV et complétée par des tests de dégradation par irradiation UV.

L'exploitation des spectres UV et de leur dérivée seconde d'E.R.I. provenant de différentes industrie (pharmacie, pétrochimie...) a permis de définir deux nouveaux paramètres : le Facteur de Structuration (SF) qui permet l'identification de la structuration des spectres UV et l'Indice de Phototraitabilité (I_p), associé à la valeur de la dilution nécessaire à l'acquisition du spectre UV sans saturation, prédit le potentiel photodégradable d'un effluent. I_p permet en outre de prédire le caractère biodégradable d'un effluent, étroitement lié à son caractère photodégradable.

Cette démarche de caractérisation a été complétée par d'autres tests de traitabilité : ainsi, un nouveau coefficient de partage octanol-eau (" K_{owUV} ") dont le suivi est réalisé par spectrophotométrie UV, permet d'évaluer le caractère adsorbable d'un effluent, tandis que la différence obtenue entre les spectres UV d'un effluent brut, et d'un effluent filtré permet d'identifier la présence ou non de MES.

Les résultats acquis au cours de cette étude ont permis l'élaboration d'un prototype d'outil d'aide à la décision (LOFT-ERI) pour un choix simple et rapide d'orientation vers une filière de traitement la plus adaptée.

MOTS-CLES

Eaux résiduaires industrielles, caractérisation, spectrophotométrie UV, photodégradation, traitabilité, aide au choix

ABSTRACT

ABSTRACT

The evolution of regulation incites industrialists to put in place treatment and/or valorisation line.

The aim of this study is to propose a simple and fast methodology for characterising industrial wastewaters containing refractory COD in order to estimate their potential treatability while respect to some treatments.

To that end, a new methodology of wastewater characterisation is worked out mainly based on an alternative method : UV spectrophotometry, completed by photodegradation tests.

The exploitation of UV spectra of industrial wastewater from several industries (pharmaceutical industry, petrochemistry...) and of their second-derivative allowed to define two news parameters : the Shape Factor (SF) which identifies the UV spectra structuration and the phototreatability grading (I_p) that predicts the effluent behaviour towards photodegradation, when associated which required dilution value for the non-saturated UV spectra acquisition.

Moreover, I_p enables to predict the biodegradable feature of an effluent, linked to its photodegradable feature.

This characterisation methodology is completed by other treatability tests. Thus a new octanol-water share coefficient, studied by UV spectrophotometry, enables the evaluation of the adsorbable feature of a wastewater, whereas the difference between the rough and the filtered effluent spectra identifies presence or absence of SSM.

In the course of this study, the results allows the working out of a decision support system prototype (LOFT-ERI) for a fast and simple choice of wastewater orientation towards the best suited treatment.

KEY-WORDS

Industrial wastewater, characterisation, UV spectrophotometry, photodegradation, treatability, decision support

SOMMAIRE

TABLE DES ILLUSTRATIONS	5
LISTE DES TABLEAUX.....	8
LISTE DES ABRÉVIATIONS	10
INTRODUCTION GENERALE	11
PARTIE I : CONTEXTE ET OBJECTIFS	15
1. CONTRAINTES REGLEMENTAIRES ET CADRE NORMATIF	15
1.1. <i>La réglementation</i>	15
1.2. <i>Le management environnemental</i>	20
2. LES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES	25
2.1. <i>Traitements envisageables dans le cadre de l'épuration des E.R.I.</i>	25
2.1.1. Les procédés de traitement sans modification chimique	25
2.1.2. Les procédés de traitement avec modification chimique.....	27
2.1.3. Les procédés de dégradation sans transfert de pollution	29
2.2. <i>Caractérisation des E.R.I.</i>	31
2.2.1. Classification des E.R.I.....	31
2.2.1.1.Par secteur d'activité industrielle.....	32
2.2.1.2.En fonction du caractère polluant dominant	34
2.2.1.3.Selon la nature du polluant	35
2.2.1.4.En fonction des traitements possibles	36
2.2.1.5.Selon le degré d'assimilation par les micro-organismes et de toxicité des polluants.....	37
2.2.2. Paramètres et critères de caractérisation	38
3. OUTILS INFORMATIQUES D'AIDE A LA DÉCISION EXISTANTS	42
4. PROJET DE RECHERCHE	44

PARTIE 2 : DEVELOPPEMENTS METHODOLOGIQUES.....	46
1. METHODES DE BASE.....	47
1.1. Paramètres physico-chimiques.....	47
1.2. Tests et paramètres de traitabilité.....	50
1.2.1. Evaluation du caractère biodégradable.....	50
1.2.2. Evaluation de la photodégradabilité.....	51
1.2.3. Evaluation du potentiel toxique.....	52
1.2.4. Evaluation de la capacité à flocculer ou à précipiter.....	52
1.2.5. Evaluation du caractère adsorbable.....	54
1.2.5.1.Détermination du « $K_{ow\ UV}$ ».....	54
1.2.5.2.Les isothermes d'adsorption.....	56
1.3. Protocole de base.....	57
2. OUTILS DE PREDICTION DE LA TRAITABILITE A PARTIR DES SPECTRES UV.....	58
2.1. Typologie des effluents à partir des spectres UV.....	58
2.1.1. Approche « visuelle ».....	58
2.1.2. Etude des spectres dérivés.....	60
2.1.2.1.Intérêt des spectres dérivés: approche qualitative.....	60
2.1.2.2.Intérêt des spectres dérivés : approche mathématique.....	62
2.1.2.2.1.Cas d'une Gaussienne.....	62
2.1.2.2.2.Cas réel.....	64
2.1.3. Elaboration d'un facteur de structuration.....	68
2.2. Elaboration d'un indice de phototraitabilité.....	72
2.3. Tests de phototraitabilité : étude cinétique.....	73
2.3.1. Cinétique d'une réaction photochimique.....	73
2.3.1.1.Rappels théoriques.....	73
2.3.1.2.Approches expérimentales.....	76
2.3.2. Exploitation des spectres UV et estimation du temps de demi-réaction.....	77
2.3.2.1.Exemples de résultats de tests de traitabilité.....	77
2.3.2.2.Estimation de la concentration des E.R.I.....	79

PARTIE 3 : ESSAIS ET VALIDATION	92
1. PRESENTATION GENERALE DES ECHANTILLONS	92
1.1. <i>E.R.I. de l'entreprise pharmaceutique</i>	92
1.2. <i>E.R.I. de l'entreprise de traitement de déchets industriels</i>	93
1.3. <i>Lixiviats de décharges d'ordures ménagères</i>	94
2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET SPECTROPHOTOMETRIQUES	94
3. ETUDE DE LA PHOTOTRAITABILITE DES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES	103
3.1. <i>Relation Facteur de Structuration / Indice de phototraitabilité</i>	103
3.2. <i>Suivi des tests de photodégradation</i>	105
3.2.1. Evolution des spectres UV-visible	105
3.2.1.1. Cas des effluents possédant un spectre très structuré	105
3.2.1.2. Cas des effluents possédant un spectre peu structuré	110
3.2.1.3. Cas des effluents dont le spectre est non exploitable	112
3.2.2. Suivi des paramètres physico-chimiques	113
3.3. <i>Etude cinétique de dégradation des E.R.I.</i>	115
3.3.1. Vérification de l'ordre de la cinétique de photodégradation	115
3.3.2. Détermination des temps de demi-réaction apparents	120
3.3.3. Est-il possible de prédire la phototraitabilité des E.R.I. ?	122
3.3.3.1. Relation temps de demi-réaction apparent / Indice de phototraitabilité ? ..	123
3.3.3.2. Relation temps de demi-réaction apparent / dilution ?	124
3.3.3.3. Relation temps de dilution / Indice de phototraitabilité ?	125
4. AUTRES ORIENTATIONS DE TRAITEMENTS	126
4.1. <i>Coagulation - Flocculation</i>	126
4.2. <i>Evaluation du caractère adsorbable</i>	128
4.2.1. Détermination du " K_{owUV} "	129
4.2.2. Essais d'adsorption sur charbon actif en grains	134
4.2.2.1. Cas des effluents dont le " K_{owUV} " est non nul : C, E et G	134
4.2.2.2. Cas d'un effluent dont le " K_{owUV} " est nul : B	139
4.2.2.3. Conclusions et limites	141
4.3. <i>Etude de la biodégradabilité et de la toxicité des E.R.I. d'après Degorce-Dumas, [2001]</i>	142
4.3.1. Evaluation du caractère biodégradable	142
4.3.2. Evaluation du potentiel toxique	144

TABLE DES MATIERES

4.3.3. Comparaison photodégradabilité / biodégradabilité	145
5. LOGICIEL D'ORIENTATION VERS LES FILIÈRES DE TRAITEMENT DES EAUX RÉSIDUAIRES INDUSTRIELLES : LOFT-ERI	146
5.1. <i>Présentation de l'outil d'aide à la décision</i>	147
5.2. <i>Tests de l'outil informatique d'aide à la décision</i>	152
5.2.1. Présentation des E.R.I. testées	152
5.2.2. Proposition d'orientation des E.R.I. vers différentes filières de traitement ...	154
5.3. <i>Validation de LOFT-ERI</i>	157
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	161
REFERENCE S BIBLIOGRAPHIQUES	163
LISTE DES ANNEXES	174

TABLE DES ILLUSTRATIONS

TABLE DES ILLUSTRATIONS

PARTIE I

Figure I-1 : Modèle de management environnemental selon la norme ISO 14001	22
Figure I-2 : Etapes de certification du S.M.E.A.	24
Figure I-3 : Répartition de la DCO dans les effluents	40
Figure I-4 : Objectifs du projet DCO dure.....	45

PARTIE II

Figure II-1 : Contexte et objectifs de l'étude.....	46
Figure II-2 : Effets hyperchrome et bathochrome du phénol à pH basique.....	49
Figure II-3 : Module photochimique.....	51
Figure II-4 : Spectres du lixiviat N brut, coagulé-floculé et précipité à pH = 2 (dilution 20) ..	53
Figure II-5 : Exemple du lixiviat N (dilution 20)	53
Figure II-6 : Protocole d'extraction liquide-liquide.....	54
Figure II-7 : Détermination du coefficient de partage octanol/eau par spectrophotométrie UV-visible (dilution 10 pour l'acquisition des spectres)	55
Figure II-8 : Protocole opératoire de caractérisation des E.R.I.....	57
Figure II-9 : Classification des spectres UV-visible	58
Figure II-10 : Différenciation entre un épaulement et un pic par la dérivée seconde.....	60
Figure II-11 : Mise en évidence de recouvrements de bandes d'absorption par la dérivée seconde.....	61
Figure II-12 : Exemple d'un pic gaussien.....	63
Figure II-13 : Influence de H_g sur la dérivée seconde de pics de même absorbance maximale	64
Figure II-14 : Exemple d'un pic réel non gaussien.....	65
Figure II-15 : Spectre UV et dérivées secondes de l'effluent N	67
Figure II-16 : Spectres UV et dérivées secondes de l'effluent E à plusieurs dilutions.....	68
Figure II-17 : Calcul du SF	70
Figure II-18 : Echelle de structuration des spectres UV	70
Figure II-19a : Spectres très structurés	71
Figure II-19b : Spectres peu structurés	71

Figure II-19c : Spectres non exploitables	71
Figure II-20 : Spectres UV en début et fin de test de traitabilité.	78
Figure II-21 : Evolution des spectres au cours du test de phototraitabilité.....	80
Figure II-22 : Evolution de l'absorbance au cours du test de traitabilité.....	82
Figure II-23 : Cinétique de dégradation basée sur le suivi de l'absorbance	83
Figure II-24 : Méthode de Allen	84
Figure II-25 : Evolution de la hauteur du pic au cours du temps d'irradiation.....	85
Figure II-26 : Suivi de la cinétique de dégradation basée sur le suivi de h	86
Figure II-27: Evolution des dérivées secondes au cours du test de traitabilité.	87
Figure II-28 : Cinétique de dégradation basée sur le suivi de la dérivée seconde des spectres	88
Figure II-29 : Méthode de restitution polynomiale de la base du pic	89
Figure II-30 : Evolution de la hauteur du pic, h', en fonction du temps d'irradiation.....	89
Figure II-31 : Cinétique de dégradation basée sur le suivi de h'	90

PARTIE III

Figure III-1 : Spectres UV-visible de l'ensemble des E.R.I. étudiées.....	96
Figure III-2 : Intérêt de la saturation partielle des spectres pour la définition de la classe de structuration de l'échantillon G	97
Figure III-3 : Identification de la présence probable du produit pur dans l'eau mère.....	98
Figure III-4 : Comparaison des spectres du produit pur et de l'eau mère, C.....	99
Figure III-5 : Comparaison des spectres du produit pur et de l'eau mère, pour D et E.....	99
Figure III-6 : Typologie des E.R.I. étudiées en fonction de la structuration de leur spectre UV	100
Figure III-7 : Effet bathochrome à pH basique de l'effluent H.....	102
Figure III-8 : Echelle de valeurs d'I _p	104
Figure III-9 : Evolution des spectres UV au cours du temps d'irradiation des E.R.I. dont le spectre est très structuré	106
Figure III-10 : Suivi du test de traitabilité de l'effluent A dilué 10 fois (dilution 200 pour l'acquisition des spectres).....	107
Figure III-11 : Tests de traitabilité de la rutine et de l'éthylèneglycol	108
Figure III-12 : Suivi du test de traitabilité de l'effluent K dilué 2 fois (dilution 40 pour l'acquisition des spectres).....	110
Figure III-13 : Evolution des spectres UV au cours du temps d'irradiation des ERI dont le spectre est peu structuré	111

Figure III-14 : Effet de la dilution sur la photodégradation des effluents L et M.....	112
Figure III-15 : Evolution des spectres UV au cours du temps d'irradiation des ERI dont le spectre est non exploitable.....	112
Figure III-16 : Evolutions possibles de K_{ap} en fonction de la dilution pour les effluents E et M	116
Figure III-17 : Evolution des constantes apparentes de vitesse à chaque dilution pour l'ensemble des effluents étudiés	118
Figure III-18 : Relation $I_p / t_{1/2ap}$	123
Figure III- 19 : Relation dilution / $t_{1/2ap}$	124
Figure III-20 : Relation dilution / I_p	125
Figure III-21 : Mise en évidence de la présence de MES dans des E.R.I.	127
Figure III-22 : Mise en évidence de l'élimination des composés particuliers [sulfate d'alumine] = 500 mg/L.....	127
Figure III-23: Suivi de l'extraction à l'octanol des effluents par spectrophotométrie UV	130
Figure III-24 : Définition des différentes classes de lipophilie.....	133
Figure III-25 : Suivis du $R_{COT}\%$ après adsorption sur charbon actif de C, E et G.....	135
Figure III-26 : Suivi des spectres UV lors de l'essai d'adsorption sur charbon actif et spectres acquis après extraction à l'octanol.....	136
Figure III-27 : $COT_{ads} (mg/L) / g CAG = f([CAG] g/L)$ pour C, E et G	137
Figure III-28 : Relation entre le Kow_{UV} et le rendement d'adsorption	138
Figure III-29 : Spectres UV avant et après adsorption et après extraction à l'octanol et suivi du COT adsorbé de l'effluent B	139
Figure III-30 : Formule semi-développée de la routine	140
Figure III-31 : $COT_{ads} (mg/L) / g CAG = f([CAG] g/L)$ pour B	140
Figure III-32 : Classification des E.R.I. en fonction de leur fraction D.C.O. dure.....	143
Figure III-33 : Page d'accueil de LOFT-ERI	149
Figure III-34 : Logigramme de l'outil d'aide à la décision.....	150
Figure III-35 : Spectres UV-visible des 4 effluents testés	153
Figure III-36 : Page de résultats concernant la recherche de MES de l'effluent E_4	155
Figure III-37 : Résultats obtenus par LOFT-ERI pour E_4	156
Figure III-38 : $COT_{ads} (mg/L) / g CAG = f([CAG] g/L)$	158

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I

Tableau I-1 : Comparaison des valeurs limites de rejet des effluents dans le milieu naturel entre 1953 et 1998.....	17
Tableau I-2 : Les grands principes de l'arrêté du 2 février 1998	18
Tableau I-3 : Liste non exhaustive des procédés de traitement n'entraînant pas de modification chimique.....	26
Tableau I-4 : Présentation de quelques procédés de traitement avec modification chimique et production de boues d'après Castillo, 1999.....	27
Tableau I-5 : Quelques exemples de traitement par voie biologique des E.R.I.....	28
Tableau I-6 : Quelques exemples d'étude de dégradation de composés organiques par POA	30
Tableau I-7 : Classification des E.R.I. par branches d'activité industrielle [J.C. Boeglin 1999a]	33
Tableau I-8 : Classification des E.R.I. en fonction du caractère polluant prédominant [Meinck <i>et al</i> 1977 ; Doré, 1989]	34
Tableau I-9 : Classification des E.R.I. en fonction de la nature du polluant [Zinkus <i>et al</i> , 1998]	35
Tableau I-10 : Classification des E.R.I. en fonction des traitements possibles [Degrémont, 1989]	36
Tableau I-11 : Classification des E.R.I. en fonction de leur toxicité et de leur biodégradabilité [Tölgyessy, 1993]	37
Tableau I-12 : Paramètres et méthodes d'analyse pour la caractérisation des eaux	39
Tableau I-13 : Outils d'aide à la décision du choix d'une filière de traitement existants.....	43

PARTIE II

Tableau II-1 : Données relatives au pic situé à 238 nm du spectre UV présenté en figure II-16.	69
Tableau II-2 : Vitesses de dégradation en fonction de l'étape de terminaison [Pannetier & Souchay, 1964]	75
Tableau II-3 : Exemples de modèles de vitesse de dégradation de composés par photolyse. .	77
Tableau II-4 : Zones d'étude en fonction du suivi de la dérivée seconde.....	87
Tableau II-5 : Temps de demi-réaction apparents en minutes	91

PARTIE III

Tableau III-1 : Eléments d'information sur la composition des eaux mères étudiées	93
Tableau III-2 : Caractérisation des effluents étudiés	95
Tableau III-3 : SF calculés à des dilutions différentes.....	101
Tableau III-4 : Résultats de SF et I_p pour l'ensemble des E.R.I. étudiées.....	103
Tableau III-5 : Suivi des paramètres physico-chimiques au cours du test de traitabilité.....	113
Tableau III-6 : I_p et $t_{1/2ap}$ obtenus pour chaque élément de structuration de toutes les E.R.I.	120
Tableau III-7 : I_p et $t_{1/2ap}$ obtenus pour la longueur d'onde caractéristique de chaque E.R.I.	122
Tableau III-8 : " K_{owUV} " et $R_{ext}\%$ de l'ensemble des E.R.I. étudiées	132
Tableau III-9 : Comparaison entre le K_{owUV} et le rendement d'adsorption.....	138
Tableau III-10 : DBO_5 et DBO_{21} des différentes E.R.I. étudiées.....	142
Tableau III-11 : Evaluation du caractère inhibiteur des effluents par respirométrie.	144
Tableau III-12 : Comparaison photodégradabilité / biodégradabilité.....	145
Tableau III-13 : Origine et caractéristiques physico-chimiques des 4 effluents testés.....	153
Tableau III-16 : $t_{1/2ap}$ et P_{photo} des 4 E.R.I. testées.....	157
Tableau III-17 : DCO_{dure} (%) et P_{bio} des 4 E.R.I.....	158
Tableau III-18 : Comparaison des filières proposées par l'outil avec celles validées expérimentalement.....	159

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

C.A.G. : Charbon actif en grains
C.I. : Carbone inorganique
C.O.D. : Carbone organique dissous
Cond. : Conductivité
C.O.T. : Carbone organique total
C.O.V. : Composés organiques volatils
C.T. : Carbone total
D.B.O. : Demande biochimique en oxygène
D.C.O. : Demande chimique en oxygène
D.I.S. : Déchets industriels spéciaux
E.R.I. : Eau résiduaire industrielle
H.A.P. : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
I.C.P.E. : Installation classée pour la protection de l'environnement
I_p : Indice de phototraitabilité
K_{ap} : Constante de vitesse apparente
K_{ow} : Coefficient de partage octanol-eau
M.E.S. : Matières en suspension
M.T.D. : Meilleure technologie disponible
NIMBY : Non in My Backyard
P.C.B. : Polychlorobiphényles
P.M.E. : Petites et moyennes entreprises
P.O.A. : Procédés d'oxydation avancée
S.F. : Facteur de structuration
S.M.E. : Système de management environnemental
S.M.E.A. : Système de management environnemental et d'audit
S.T.E.P. : Station d'épuration
t_{1/2ap} : Temps de demi-réaction apparent

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

"Utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer"

En effet, l'ensemble des activités humaines et principalement les activités industrielles génèrent, selon les types de fabrication, des rejets polluants d'une extrême variabilité (en charge, en nature, en degré de toxicité ...) qui sont constitués de l'ensemble des sous-produits générés dans l'entreprise et des pertes de matières premières n'ayant pu être récupérés, valorisés ou recyclés.

Selon la législation, ces effluents doivent être traités avant rejet dans le milieu naturel. Si la première loi à ce sujet remonte à la fin du 19^{ème} siècle [articles 640 et 641 de la loi du 8 avril 1898 du Code Civil], elle est difficilement applicable puisque "le propriétaire supérieur ne peut rien faire qui aggrave la servitude du fonds inférieur" ce qui revient à dire que l'eau doit être rejetée dans l'état où elle était avant son utilisation. Avant l'ère industrielle, les rejets pouvaient être directement effectués dans le milieu naturel puisque l'auto-épuration naturelle était suffisante pour dégrader les polluants présents. Pendant et après l'ère industrielle, il n'en va plus de même car l'auto-épuration n'est plus suffisamment efficace du fait de l'existence d'une charge polluante trop importante dans les rejets.

C'est pourquoi, et afin de protéger au mieux le milieu naturel contre les pollutions, la législation évolue d'année en année en imposant des seuils de rejet de plus en plus sévères et il est absolument nécessaire, pour les industriels, de traiter leurs effluents afin :

- d'une part, d'obtenir une eau épurée satisfaisant aux seuils de rejets dictés par la législation et de ce fait éviter le paiement d'amendes (notion de pollueur-payeur),
- d'autre part, dans le cadre d'une bonne gestion de l'eau, d'avoir la possibilité de réutiliser l'eau traitée et de ce fait payer une taxe moins importante aux Agences de Bassins.

Selon la nature et l'importance de la pollution, un grand nombre de procédés peuvent être mis en œuvre pour traiter les rejets industriels en fonction de leurs caractéristiques spécifiques (physico-chimiques ou biologiques) et du degré d'épuration souhaité.

Au cours du temps, il y a eu une évolution certaine quant à la destination finale des rejets et/ou des co-produits résultants d'une épuration :

- d'abord, directement dans le milieu naturel,
- puis, ont été employées les méthodes biologiques et thermiques,
- aujourd'hui, les notions de déchets ultimes et de valorisation/recyclage ont vu le jour,
- et demain, il conviendra d'employer des procédés permettant la destruction la plus complète possible des polluants évitant ainsi tout transfert de pollution d'un milieu à un autre (solide, liquide, gaz),

L'évolution concerne également les types de procédés utilisés :

- d'abord des procédés de destruction physico-chimiques ou biologiques,
- puis des procédés de récupération et/ou de valorisation entrant dans le cadre général des technologies propres,
- et actuellement la mise au point voire l'emploi de procédés nouveaux permettant la transformation des polluants toxiques en composés pouvant être traités par les filières classiques.

Se posent donc les questions suivantes à tout industriel ou bureau d'études : Quel(s) type(s) de procédé doit-on utiliser pour traiter un effluent donné ? Comment caractériser un effluent ? Quel lien existe-t-il entre la nature d'un effluent et la chaîne de traitement ?

Avant de répondre à ces questions, il convient d'évaluer la phase à épurer au moyen de différents paramètres globaux (D.C.O., D.B.O., M.E.S. ...) ou spécifiques (concentration de certains composés des effluents à analyser, ...): c'est l'étape primordiale et préliminaire à tout traitement d'une eau résiduaire industrielle. Elle permet, en effet, de faciliter l'orientation des rejets vers la filière la plus adaptée possible en tenant compte :

- de la législation d'une part,
- de la nature de la charge polluante,
- et du degré de valorisation/recyclage des «polluants» souhaité par l'entreprise d'autre part.

La solution choisie doit également prendre en compte des considérations d'ordre technique et économique, mais également l'éventualité d'aménagements ultérieurs induits par une évolution rapide des techniques de dépollution et une réglementation plus sévère.

La mesure des paramètres d'identification est réalisée en tenant compte des normes actuellement en vigueur mais également, et depuis peu, par l'emploi de méthodes alternatives comme la spectrophotométrie UV. Il faut noter que ces dernières peuvent être utilisées dans l'industrie puisqu'une norme AFNOR [Norme XP T 90-210] fixe les modalités de comparaison des méthodes standards avec ces méthodes alternatives. Les normes standards de mesure des paramètres d'identification sont en général anciennes et relativement lourdes d'utilisation ; les méthodes alternatives plus modernes peuvent être, pour certaines, placées en ligne sur la chaîne industrielle et donc servir d'une part à la caractérisation et d'autre part au contrôle des rejets.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre d'un projet appelé "*D.C.O. dure*" associant le Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel de l'Ecole des Mines d'Alès à plusieurs industriels du bassin alésien et de sa région. Les rejets dits à D.C.O. dure contiennent des polluants organiques difficilement traitables par les procédés classiques d'épuration biologique ou physico-chimiques simples. Outre le problème de la caractérisation de cette forme de pollution, son traitement relève souvent de procédés d'élimination comme l'incinération dont les inconvénients ne sont pas négligeables (traitement des gaz, transfert de pollution, coût, syndrome NIMBY de la population riveraine aux installations ...).

Les objectifs généraux de ce projet sont les suivants :

- étude de procédures simples et rapides permettant de caractériser les effluents et plus précisément leur partie réfractaire à la biodégradation,
- développement de techniques d'épuration alternatives, modulaires et adaptables à divers effluents reposant sur le principe de l'oxydation avancée [Sillet, 2001],
- développement d'outils d'accompagnement basés sur l'utilisation de technologies de l'information permettant d'une part d'assurer une communication efficace entre les différents acteurs du projet, et d'autre part de proposer une aide en ligne pour le choix d'une filière de traitement.

Après une présentation de l'état de l'art en première partie, le mémoire présente le travail de recherche, axé sur le premier et dernier objectifs du projet "*D.C.O. dure*".

La deuxième partie propose un **protocole de caractérisation des eaux résiduelles industrielles** basé principalement sur une technique alternative, la spectrophotométrie UV-visible, complétée par des tests de photodégradation UV.

La troisième partie met en œuvre les nouveaux paramètres de caractérisation ainsi développés, permettant d'**estimer la traitabilité potentielle** des effluents étudiés par des procédés alternatifs à l'incinération. L'ensemble des informations acquises lors du protocole de caractérisation des rejets industriels et lors de l'estimation de leur traitabilité peut alimenter un **prototype d'outil d'aide à la décision** dont le but est de faciliter et d'accélérer le processus d'orientation des effluents vers les filières de traitement les plus adaptées.

Ce travail de recherche a été effectué :

- au "Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel" (LGEI) de l'Ecole des Mines d'Alès pour les parties caractérisation et estimation de la traitabilité des effluents,
- au Centre de recherche "Sciences, Information et Technologies pour l'Environnement" (SITE) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne pour la partie outil d'aide à la décision.

PARTIE I :

CONTEXTE ET OBJECTIFS

PARTIE I : CONTEXTE ET OBJECTIFS

L'ensemble des activités industrielles génèrent des rejets liquides appelés eaux résiduaires industrielles (E.R.I.), constituées de toutes les eaux rejetées par l'usine après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement...

Une E.R.I. est un mélange très complexe dont l'hétérogénéité et les variabilités qualitative et quantitative peuvent être importantes; c'est pourquoi il est impossible de rejeter ces effluents dans le milieu naturel sans traitement préalable. En effet, la réglementation en vigueur impose des seuils de rejets de plus en plus stricts et contrôlés.

1. CONTRAINTES REGLEMENTAIRES ET CADRE NORMATIF

La plupart des industries cherchent à atteindre et à démontrer un bon niveau de performance environnementale, en maîtrisant l'impact sur l'environnement de leurs activités, produits ou services, en s'appuyant sur leur politique environnementale et sur leurs objectifs environnementaux. Ces préoccupations s'inscrivent dans le contexte d'une législation de plus en plus sévère, du développement de politiques économiques et d'autres mesures destinées à encourager la protection de l'environnement.

1.1. La réglementation

Le développement industriel s'est accompagné de la création de risques et de nuisances qui ont fait l'objet de diverses réglementations administratives, en vue de protéger d'une part les travailleurs, et d'autre part, les tiers au voisinage d'une usine. Ces réglementations sont de divers types : les unes sont générales et visent l'ensemble des nuisances créées par un établissement, d'autres au contraire sont plus spécifiques et visent un risque ou une nuisance particulière, comme par exemple la pollution de l'eau, la pollution de l'air, l'élimination des déchets, etc...

Si pour les établissements industriels, il existe une législation générale qui concerne les installations classées et qui remonte au début du XIX^{ème} siècle, le besoin s'est fait sentir en 1964 d'avoir une législation spécifique au domaine de l'eau, qui permet l'action de la puissance publique contre toutes les pollutions qu'elles émanent d'établissements industriels, ou qu'elles soient d'origine agricole, domestique...

Le cadre très large de cette loi est indiqué en son article 1^{er} en ces termes : *"Les dispositions du présent titre ont pour objet la lutte contre la pollution des eaux et leur régénération...Elles s'appliquent aux déversements, écoulements, rejets, dépôts directs ou indirects de matière de toute nature, et plus généralement, à tout fait susceptible d'accroître la dégradation des eaux..."*.

La loi sur l'eau de 1964 définit le principe de **pollueur-payeur** (principe renforcé par la **loi sur l'eau de 1992**) et met en place les **Agences de Bassin** chargées de contrôler mais également d'aider financièrement les industriels et les collectivités à traiter leurs effluents. Les paramètres alors pris en compte pour évaluer la charge polluante sont réduits aux MES, à la DBO₅ et aux formes azotées (azote total, NH₄⁺). Les valeurs seuils de rejet dans le milieu naturel font alors référence à l'instruction ministérielle du 6 juin 1953 relative aux rejets d'établissements industriels. Les valeurs seuils sont calculées en fonction du rapport existant entre le débit de l'effluent et le débit du milieu récepteur.

Depuis, la mise en place de traitements efficaces permettant l'élimination de ces composés, a conduit les pouvoirs publics à étendre les paramètres de pollution pris en compte, à d'autres familles de composés et surtout à réduire les seuils de rejet des effluents dans le milieu naturel. Ainsi, **l'arrêté du 2 février 1998** relatif aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement soumises à autorisation, oblige le contrôle d'autres paramètres globaux et spécifiques tels que la DCO, les composés phosphorés, les composés organiques halogénés, les hydrocarbures totaux, les cyanures, le chrome...etc... Les valeurs limites sont alors fixées en fonction du rejet massique journalier. Le tableau I-1 compare les valeurs seuils de rejet entre 1953 et 1998 pour les paramètres communs de contrôle de la pollution, en considérant que le débit de l'effluent est minoritaire par rapport à celui du milieu naturel.

Tableau I-1 : Comparaison des valeurs limites de rejet des effluents dans le milieu naturel entre 1953 et 1998

Paramètres	Instruction ministérielle de 1953	Arrêté de 1998
Température	< 30°C	
pH	5,5 à 8,5 9,5 autorisé en cas de neutralisation à la chaux	
MES	100 mg/L	100 mg/L si flux journalier < 15 kg/j
DBO ₅	200 mg/L	100 mg/L si flux journalier < 30 kg/j
Azote total	60 mg/L	30 mg/L si flux journalier ≥ 50 kg/j

La directive européenne Cadre Eau du 22 décembre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, reprend, quant à elle, les grands principes du développement durable et met en place une liste de substances prioritaires à suivre et à réduire. Tant que cette directive européenne n'est pas encore transcrite en droit français (projet de loi proposé en Conseils des Ministres le 27 juin 2001), il n'est pas obligatoire de l'appliquer.

C'est pourquoi il paraît intéressant d'étudier plus en détail *l'arrêté du 2 février 1998* relatif aux ICPE soumises à autorisation qui reste jusqu'à présent la référence en terme de réglementation sur l'eau. Cet arrêté fixe notamment les prescriptions applicables aux émissions de toute nature et prévoit la mise en place de nouvelles technologies et méthodes de surveillance des émissions, dites méthodes "équivalentes"(tableau I-2).

Les articles présentés dans le tableau I-2 mettent en évidence la nécessité de caractériser les effluents pour permettre une maîtrise optimale des rejets, et souligne l'absence dans certains cas, de méthodes de référence pour la surveillance des émissions. Cet arrêté autorise en outre l'utilisation de méthodes équivalentes pour la surveillance des émissions et le contrôle en continu des effluents si et seulement si les résultats sont équivalents à ceux obtenus par une méthode de référence.

Tableau I-2 : Les grands principes de l'arrêté du 2 février 1998

Articles	Objets	Moyens
2	Conception des ICPE et Limitation des émissions polluantes	- mise en œuvre de technologies propres; - développement de techniques de valorisation; - collecte sélective; - traitement et réduction des flux polluants
6	Intégration de l'ICPE dans le paysage	Maintenance et entretien de l'ensemble des installations et des abords
7	Limitier les pollutions accidentelles de l'air, des eaux ou des sols	Conception, construction et exploitation des installations adaptées
9	Eaux de ruissellement	- construction d'un bassin de confinement - contrôle de leur qualité avant rejet, et traitement préalable adapté si nécessaire
20	Odeurs	Confinement des installations de traitement
21	Contrôle des polluants ne faisant pas l'objet de méthodes de référence	Prélèvements, mesures ou analyses réalisés sur des rejets moyens 24h
31-32	Valeurs limites des émissions	Concentrations limites fixées en fonction des débits journaliers en matière de pollutions particulières, organiques ou de paramètres physico-chimiques
49	Points de rejet des effluents	Réduction des points de rejet dans le milieu naturel
58	Surveillance des émissions faisant l'objet de seuils limites de rejet	- méthodes de référence ou méthodes équivalentes - mise en place de mesures en continu au lieu de mesures en laboratoires (contrôles et étalonnages périodiques)

La directive européenne du 24 septembre 1996 est un outil permettant de respecter les exigences imposées par l'arrêté du 2 février 1998 qui est la transcription en droit français de cette directive. En effet, elle prévoit les mesures visant à éviter ou réduire les émissions de ces activités industrielles dans l'eau, l'air et le sol, afin d'atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement, en ayant recours prioritairement aux Meilleures Technologies Disponibles (M.T.D.) [article 3].

Une M.T.D. correspond à un stade de développement le plus efficace et le plus avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques

particulières à constituer la base des valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble.

Les différentes activités industrielles mises en cause sont notamment les industries chimiques, minérales, les industries d'activités énergétiques, les industries de production et de transformation des métaux...[article 1].

La détermination d'une M.T.D. doit prendre en compte :

- L'utilisation de techniques produisant peu de déchets,
- L'utilisation de substances moins dangereuses,
- Le développement de techniques de récupération et recyclage des substances émises et utilisées dans les procédés, et des déchets, le cas échéant,
- Le progrès technique et l'évolution des connaissances scientifiques,
- La nature, les effets et le volume des émissions concernées,
- La nécessité de prévenir ou de réduire l'impact global des émissions et des risques sur l'environnement,
- La nécessité de prévenir les accidents et d'en réduire les conséquences sur l'environnement,
- ...

Cette directive prévoit également que les paramètres et mesures techniques équivalents doivent être fondés sur les M.T.D., sans prescrire l'utilisation d'une technique ou d'une technologie spécifique, et en prenant en considération les caractéristiques techniques de l'installation concernée, son implantation géographique et les conditions locales de l'environnement [article 9].

La réglementation énoncé ci-dessus, préconise l'analyse des effluents. Il existe par ailleurs de nombreuses normes AFNOR, ISO... concernant les prélèvements, échantillonnages, analyses,...qui sont rarement automatisables et utilisables pour un contrôle en continu.

Des méthodes alternatives d'analyses physico-chimiques ont vu le jour et la *norme XP T 90-210 de janvier 1996* prévoit un protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence, permettant ainsi à

l'analyste de connaître les performances de cette méthode alternative. Cette évaluation comprend la caractérisation de la méthode alternative et de la méthode de référence, puis les compare entre elles.

La norme ISO/TC 147/WG 2 N de 1999 relative aux analyseurs en ligne définit des procédures tests permettant d'évaluer la performance et les caractéristiques de ces analyseurs utilisés pour le contrôle en continu des effluents.

1.2. Le management environnemental

Afin de répondre à l'ensemble des exigences réglementaires, notamment pour respecter les limites d'émissions autorisées dans le cadre de rejets industriels, la mise en place d'un Système de Management Environnemental (S.M.E.) s'avère souvent utile et nécessaire.

En effet, le management environnemental permet d'atteindre un niveau acceptable de respect de l'environnement mais aussi de se placer dans une recherche d'amélioration continue des performances de l'entreprise [Syntec 1998].

De nombreux organismes ont entrepris des analyses environnementales ou des audits environnementaux afin d'évaluer leur performance environnementale. Néanmoins, ces analyses et ces audits peuvent n'être pas suffisants pour fournir à un organisme l'assurance que sa performance, non seulement satisfait, mais continuera à satisfaire, aux exigences légales et à celles de sa politique environnementale. Pour être efficaces, ils doivent être menés dans le cadre d'un système de management structuré et intégrés à l'ensemble des activités de management.

Pour aider à la mise en œuvre d'un S.M.E., existent les normes de la série ISO 14000 traitant de divers aspects du management environnemental. Les normes ISO 14004 et ISO 14001, publiées respectivement en septembre et octobre 1996, portent sur les systèmes de management environnemental [ISO].

Un S.M.E. fondé sur les normes ISO 14000 est un outil de gestion qui permet à une organisation de tout type et de toute taille :

- de maîtriser l'impact de ses activités, produits ou services sur l'environnement,
- de réaliser des économies substantielles d'énergie et de matières premières, ainsi que de diminuer ses coûts de distribution et de gestion des déchets,
- de donner une meilleure image de l'entreprise auprès des autorités réglementaires, des donneurs d'ordre et du public.

Un SME est une approche structurée pour fixer des objectifs et des cibles en matière d'environnement, les réaliser et en apporter la preuve [Boutin *et al*, 1996].

Les deux référentiels de S.M.E. sont la norme ISO 14001 et le règlement européen ECO-AUDIT (Système de Management Environnemental et d'Audit); ils sont tous deux des démarches volontaires de l'entreprise [Syntec, 1998].

- **La norme ISO 14001 [EN ISO 14001: 1996]** prescrit les exigences relatives à un système de management environnemental permettant à un organisme de formuler une politique et des objectifs prenant en compte les exigences législatives et les informations relatives aux impacts environnementaux significatifs. Elle s'applique aux aspects environnementaux que l'organisme peut maîtriser et sur lesquels il peut avoir de l'influence.

Elle a été rédigée de façon à pouvoir être appliquée à tous types d'organismes, quelles que soient la taille et la situation. La base d'un S.M.E. est liée à l'engagement de tous les niveaux et fonctions de l'organisme et plus particulièrement à celui de la haute direction d'arrêter une politique environnementale et des objectifs environnementaux, de s'y conformer et de démontrer cette conformité à des tiers.

La base de cette approche est présentée sur la figure I-1.

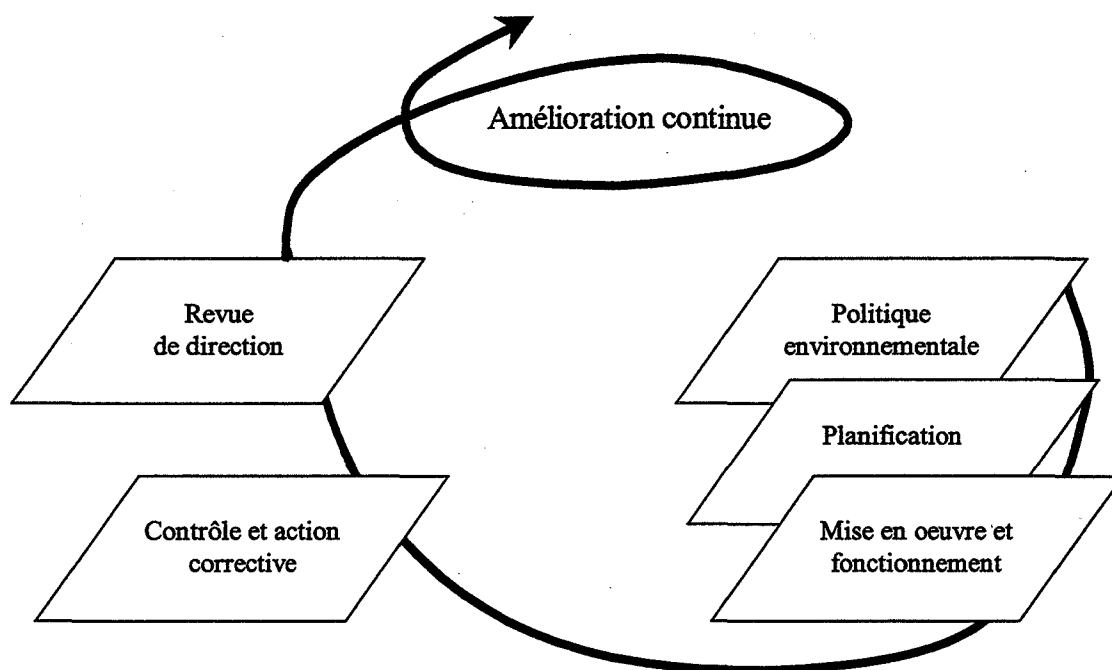


Figure I-1 : Modèle de management environnemental selon la norme ISO 14001

La direction et l'organisme se doivent de faire respecter les principales exigences du S.M.E. (figure I-1) spécifiées dans la norme, qui sont :

- Définir une politique environnementale;
- Etablir et maintenir :
 - une procédure d'identification des aspects environnementaux de ses activités, de ses produits et services;
 - une procédure permettant d'identifier et de retrouver les exigences légales;
 - des objectifs et des cibles environnementaux documentés;
 - un ou plusieurs programmes comportant les moyens et le calendrier de réalisation;
 - des procédures pour surveiller et mesurer régulièrement ses opérations et activités;
- Nommer les responsables et fournir les ressources nécessaires;
- Assurer la réalisation périodique d'audits de son système de management environnemental;
- Passer en revue le S.M.E. dans le cadre de l'engagement d'une amélioration continue.

L'objectif global de cette norme est d'équilibrer la protection de l'environnement et la prévention de la pollution avec les besoins socio-économiques.

Il faut noter que *cette norme n'établit pas d'exigences absolues en matière de performance environnementale, au-delà de l'engagement, dans la politique de se conformer à la législation et aux réglementations applicables ainsi qu'au principe d'amélioration continue*. Ainsi, deux organismes ayant des activités similaires mais des performances environnementales différentes peuvent être tous deux conformes à ces exigences.

La norme ISO 14001 précise également que *pour atteindre les objectifs environnementaux, il convient que le S.M.E. prenne en considération la mise en œuvre de la Meilleure Technologie Disponible (M.T.D.)* lorsque celle-ci est appropriée et économiquement viable.

- *Le Système de Management Environnemental et d'Audit (S.M.E.A.)* ou règlement ECO-AUDIT du 29 juin 1993 ont pour objectifs :
 - de promouvoir une bonne gestion environnementale des sites industriels,
 - d'établir une communication active avec le public.

La figure I-2 précise les différentes étapes de la certification européenne selon le SMEA, dont une partie est identique à la certification ISO 14001.

Nous pouvons remarquer que la plus grande différence entre ces deux systèmes de management environnemental repose sur la déclaration obligatoire dans le cas du S.M.E.A..

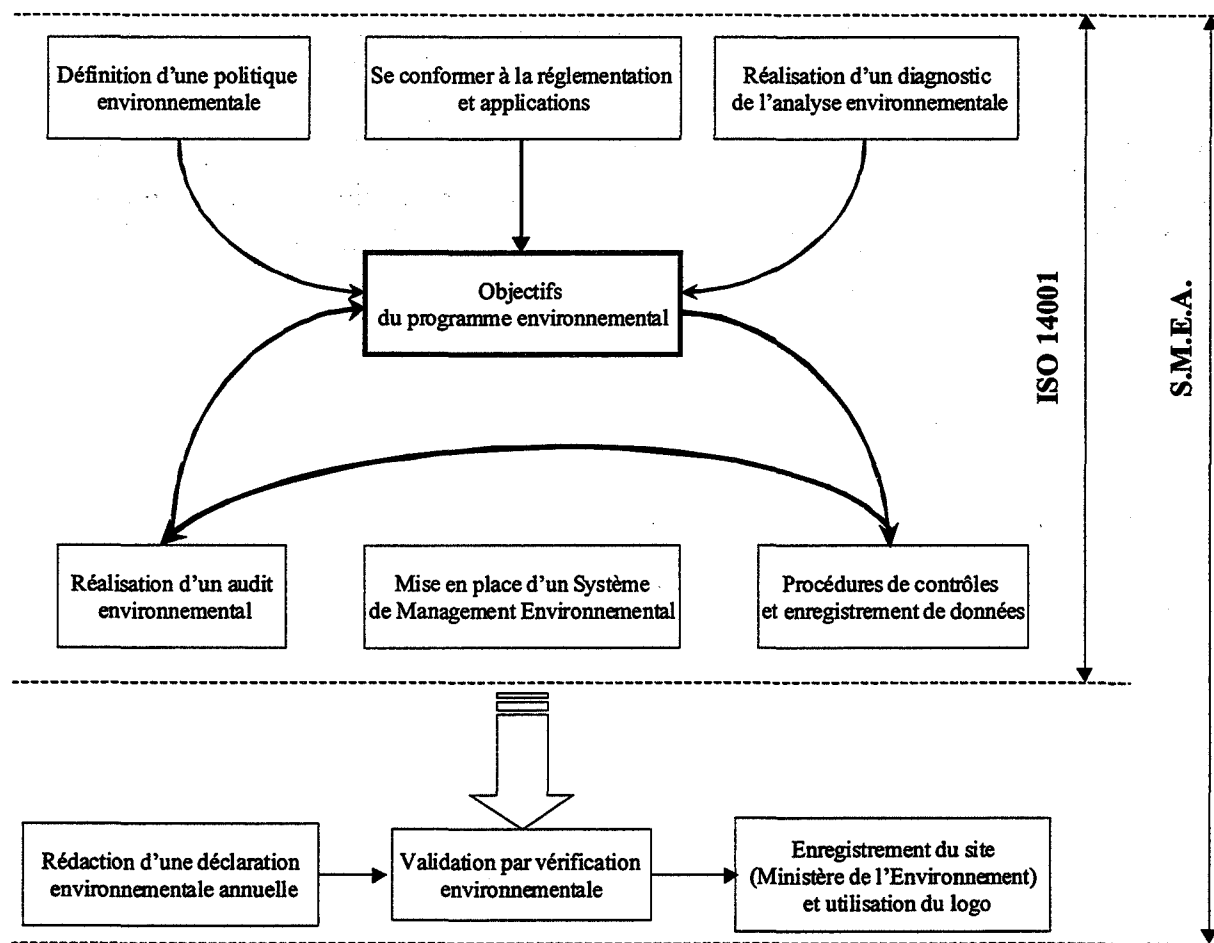


Figure I-2 : Etapes de certification du S.M.E.A.

Il n'est pas nécessaire d'avoir la certification ISO 14001 pour obtenir la certification S.M.E.A. mais elle peut faciliter cette démarche.

Les contextes réglementaire et normatif incitent donc fortement les industriels à réduire leurs rejets en terme quantitatif et qualitatif, d'une part par la caractérisation de leurs rejets, et d'autre part, par la mise en place de MTD (procédés de traitement, de valorisation...), mais ils ne donnent pas d'indication dans le choix préférentiel de ces MTD à réaliser en fonction des caractéristiques des E.R.I.

2. LES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES

Comme nous l'avons vu précédemment, les seuils réglementaires de rejets des effluents dans le milieu naturel sont de plus en plus faibles. Ces valeurs limites de pollution à ne pas dépasser, imposent la mise en œuvre d'un traitement préalable de ces Eaux Résiduares Industrielles (E.R.I.) avant rejet.

Afin de déterminer le ou les traitements les plus adaptés à l'E.R.I. considérée, il convient en premier lieu de la caractériser le mieux possible, en nature de la pollution et en quantité de matières polluantes.

Différentes classifications des effluents industriels, en fonction de critères tels que l'origine industrielle des rejets, la nature de la pollution, la toxicité des polluants...ont été proposées dans le but d'aider au choix du traitement de l'E.R.I..

2.1. Traitements envisageables dans le cadre de l'épuration des E.R.I.

A l'heure actuelle, de nombreux traitements existent, qu'ils soient physiques, physico-chimiques, thermiques ou biologiques, mais la plupart du temps dans le cadre de traitements d'E.R.I., ils sont choisis en fonction de leur coût et de leur facilité de mise en œuvre. Mais d'autres paramètres comme la capacité d'élimination des polluants et la production éventuelle de déchets, sont à prendre en compte.

Ainsi, les procédés de traitement envisageables dans le cadre de l'élimination de composés organiques difficilement voire non biodégradables peuvent être divisés en trois groupes :

- les procédés de traitement sans modification chimique ;
- les procédés de traitement avec modification chimique ;
- les procédés de dégradation sans transfert de pollution.

2.1.1. Les procédés de traitement sans modification chimique

Le tableau I-3 présente une liste non exhaustive des procédés de traitements sans modification chimique en précisant leur domaine d'utilisation et leurs inconvénients [Eckenfelder, 1982; Pols & Harmsen, 1994 ; J.C. Boeglin, 1999b ; Castillo, 1999; Bourgois *et al*, 2000].

Tableau I-3 : Liste non exhaustive des procédés de traitement n'entraînant pas de modification chimique

Procédés de traitement	Principe	Inconvénients
Dégrillage	Elimination de matières "volumineuses" (0,01 à 10 cm)	Traitements préliminaires
Dessablage	Elimination des particules de granulométrie égale ou supérieure à 200 µm	
Coagulation-floculation	Elimination des composés tels que : MES, colloïdes, matières organiques "dissoutes" (substances humiques, acides humique et fulvique, protéines, polysaccharides), micro-organismes, huiles en émulsion [Rebhun & Lurie, 1993]	- Production de boues - Interférences dues aux huiles - Détergents, émulseurs...
Décantation	Séparation des MES et colloïdes après l'étape de coagulation-floculation	Production de boues
Flottation	Déshuilage	- Effluents plutôt concentrés - Substances volatiles
Filtration	Séparation d'un mélange solide-liquide à travers un milieu poreux	Colmatage
Centrifugation	Séparation provoquant une décantation accélérée des particules d'un mélange solide-liquide ou liquide-liquide	- Production de boues - Bruit - Coût élevé
Procédés à membranes	Elimination d'ions, de colloïdes ou de macromolécules selon le diamètre des pores utilisés (micro, ultra ou nanofiltration) ou la nature des membranes (osmose inverse)	- Encrassement, colmatage - Obtention d'un concentrat
Adsorption	Elimination de molécules organiques : phénols, pesticides [Lambert <i>et al</i> , 1997]), responsables de la DCO, de la couleur [Ramakrishna & Viraraghavan, 1997]	Colmatage
Echange d'ions	Purification du milieu par modification de sa composition ionique	- Colmatage - Capacité réduite d'adsorption des composés organiques - Régénération et lavages
Strippage	Elimination du CO ₂ et de certains gaz dissous tels que H ₂ S et solvants chlorés	Traitement du gaz strippé
Entraînement à la vapeur	- Elimination de Composés Organiques Volatils - Récupération de solvants dangereux ou ne pouvant pas être distillés	- C.O.V. dans le condensat - Concentration de la pollution

Ces procédés de traitement créent pour la plupart d'entre eux, un transfert de pollution soit dans les boues (coagulation-floculation, décantation, centrifugation...), soit dans l'air (strippage, entraînement à la vapeur...), alors que d'autres concentrent la pollution (procédés à membranes).

2.1.2. Les procédés de traitement avec modification chimique

Par rapport aux techniques de traitement précédentes, ces procédés modifient la nature du polluant en le transformant en un composé moins (ou plus) toxique ou biodégradable.

Parmi ces techniques se trouvent la détoxification par réduction électrochimique, l'oxydation biologique et l'oxydation chimique mais aussi les procédés d'oxydation thermique telle que l'incinération (tableau I-4). Mais ces procédés produisent des résidus solides (boues, cendres, poussières, mâchefers...) ou gazeux (fumées...) qu'il convient de traiter ultérieurement.

Tableau I-4 : Présentation de quelques procédés de traitement avec modification chimique et production de boues d'après Castillo, 1999

Procédés de traitement	Utilisation	Inconvénients
Réduction ou oxydation électrochimique	Détoxification des effluents (déshalogénation...)	- peu courant pour le traitement des E.R.I. - production de chlore et dérivés
Oxydation chimique par le réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) [Oliveros <i>et al</i> , 1997]	- couleur et odeur - polluants organiques - diminution de la toxicité - augmentation de la biodégradabilité	- boues d'hydroxydes - non régénération du Fe^{2+} - peu appliqué aux E.R.I.
Traitement biologique aérobie	- pollution organique biodégradable - composés azotés - composés phosphorés	- phase d'acclimatation des bactéries - production de boues
Traitement biologique anaérobie		
Evapo-incinération [Le Goux & Le Douce, 1995]	Combustion de la matière organique	- cendres, poussières - fumées (SO_x , NO_x , HCl ...)

L'évapo-incinération est souvent le traitement le plus utilisé dans le cadre de l'élimination d'E.R.I. riches en composés non biodégradables, malgré le transfert de pollution notamment dans les fumées qu'il faut absolument traiter par lavage, avant leur rejet dans l'atmosphère.

Les traitements par voie biologique, malgré la production de boues, sont assez couramment employés pour épurer les E.R.I., car c'est la méthode la plus efficace et moins coûteuse pour éliminer la pollution organique biodégradable, ainsi que les composés azotés et phosphorés [Jacquart *et al*, 1993] : le tableau I-5 présente quelques exemples d'applications industrielles.

Tableau I-5 : Quelques exemples de traitement par voie biologique des E.R.I.

Références	Procédés mis en œuvre	Etudes
Misbahuddin & Farooq, 1991	Réacteurs batchs séquentiels	Effluents d'industrie pétrochimique: abattement de 94% de la DBO soit 87% de la DCO
Manem & Rittmann, 1992	Filtres biologiques	- 92% de dégradation du phénol, des mono et dichlorophénols - 81% de dégradation des mono et dichlorobenzènes
Reemtsma & Jekel, 1997	Traitements aérobies et anaérobies par boues activées	Effluents de tannerie : abattements de 85% du COD et de 50% de l'absorbance UV à 254 nm

Cependant, il est absolument incontournable de prévoir dans les procédés de traitement par voie biologique, une phase d'acclimatation des bactéries précédant la phase de traitement proprement dite. Cette acclimatation peut s'effectuer par l'induction d'enzymes spécifiques du composé à dégrader [Liu & Pacepavicius, 1990 ; Manem & Rittmann, 1992], par mutation génétique des bactéries [Wiggins *et al*, 1987 ; Schmidt *et al*, 1993], ou par croissance des populations bactériennes spécifiques du composé à dégrader [Ventullo *et al*, 1986 ; Wiggins *et al*, 1987]. Une fois acclimatée, les boues activées seront alors très spécifiques du composé à dégrader mais peuvent alors perdre leur activité très rapidement si l'effluent ne contient pas ce composé, ou si les conditions de réaction sont modifiées.

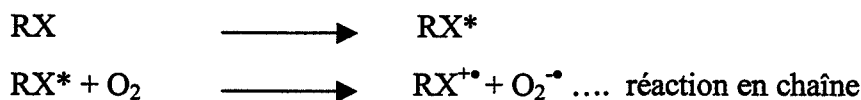
2.1.3. Les procédés de dégradation sans transfert de pollution

Ces procédés de traitement présentent un intérêt particulier car il n'y a pas de transfert de pollution (les polluants non dégradés restent dans leur milieu) et par conséquent pas de production de boues, ce qui élimine la problématique liée à leur traitement. Ces procédés sont constitués essentiellement par les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

Les POA induisent des réactions d'oxydation induites par des photons pour lesquelles, un intermédiaire hautement réactif est produit : le radical libre hydroxyle $\text{HO}^\bullet$ ou un état excité RX^* . Ces intermédiaires peuvent ensuite réagir avec le polluant ou avec l'oxygène de l'air, pour conduire à des radicaux permettant la propagation de réactions de dégradation en chaîne [Braun *et al*, 1993].



Ou :



Il existe quatre grands groupes de POA :

- procédé d'oxydation homogène (ozonation, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ;
- photolyse homogène (UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ;
- photolyse hétérogène (UV/TiO_2 , UV/ZnO , photoFenton) ;
- radiolyse (rayons gamma) ;
- oxydation hydrothermale : eau supercritique associée à un oxydant (O_2 , O_3 , H_2O_2 ...).

Les POA sont actuellement les procédés les plus efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation, pouvant aller jusqu'à la minéralisation complète de certains composés organiques. Ils sont également mis en œuvre pour le traitement d'effluents industriels afin de dégrader la matière organique, de décolorer, d'améliorer la biodégradabilité et de diminuer la toxicité des E.R.I. [Campo *et al*, 1993 ; Kuo, 1999] : quelques exemples sont présentés dans le tableau I-6.

Tableau I-6 : Quelques exemples d'étude de dégradation de composés organiques par POA

Composés / Effluents	Procédés mis en œuvre	Auteurs
- Trichloroéthylène/ perchloroéthylène - Trihalométhanes	Combinaisons entre UV, O ₃ et H ₂ O ₂	Glaze <i>et al</i> , 1987 Nicole <i>et al</i> , 1991
- chlorobenzènes - nitrobenzène, chloro-4-nitrobenzène - phénol et nitro-4-phénol	UV UV / H ₂ O ₂	Guittonneau <i>et al</i> , 1988
- 1,2-dibromo-3-chloropropane - trichloropropane - 1-bromo-3-chloropropane	UV UV / H ₂ O ₂	Milano <i>et al</i> , 1990
- benzène, chloro / nitro benzènes, - crésols, phénols, chlorophénols - toluène, xylènes - ...	UV / H ₂ O ₂ UV / O ₃ UV / H ₂ O ₂ / O ₃ UV / TiO ₂	Legrini <i>et al</i> , 1993 Trapido <i>et al</i> , 1998
- phénols, chlorophénols - acide benzoïque, détergents	UV UV / H ₂ O ₂	Arkhipova <i>et al</i> , 1995 Li, 1996 Boncz <i>et al</i> , 1997
- effluents d'industries pétrochimique, chimique, textile, de pâte à papier - lixiviats de décharge	O ₃ / UV O ₃ / H ₂ O ₂	Rice, 1996
Effluents provenant d'une industrie agro-alimentaire (distillerie et usine de traitements de tomates)	UV UV / H ₂ O ₂	Beltran <i>et al</i> , 1997
Phénol et ses dérivés contenus dans des effluents de raffinerie...	UV UV/FeCl ₃ /Fe ²⁺ UV / H ₂ O ₂ / FeCl ₃	Chen <i>et al</i> , 1997
Substances humiques contenues dans des lixiviats de décharges	UV / H ₂ O ₂	Deswaef <i>et al</i> , 1997
Amines aromatiques contenus dans des effluents d'industries chimiques, pharmaceutiques...	UV / H ₂ O ₂ photoFenton	Oliveros <i>et al</i> , 1997
Colorants azoïques (mono, di et tri), azoïque-Cu et anthraquinoniques	UV	Chu & Ma, 1998
- pesticides - rejets de teinturerie	UV / O ₃	Kuo, 1999
- lixiviats de décharges - colorants azoïques	UV / H ₂ O ₂	Sillet, 2001

Cependant, l'efficacité de la dégradation dépend de nombreux facteurs [Braun *et al*, 1993] :

- les caractéristiques du photoréacteur,
- l'épaisseur du film de la solution à irradier,
- les conditions de réaction (durée d'irradiation, température, pH, [O₂] ...),
- puissance électrique de la lampe UV, flux photonique,
- la nature du composé (absorptivité, concentration...),
- ...

De plus, les coûts d'investissement et de fonctionnement peuvent être élevés selon le procédé mis en œuvre [Enea & Pulgarin, 2000 ; Sillet, 2001] et l'objectif final recherché du point de vue du rejet (milieu naturel, station d'épuration urbaine...).

2.2. Caractérisation des E.R.I.

Le choix du meilleur traitement pour une E.R.I. donnée dépend de l'objectif final de rejet (recyclage, milieu naturel, réseau public, traitement par un centre spécialisé) mais aussi et surtout des caractéristiques spécifiques de l'effluent considéré.

2.2.1. Classification des E.R.I.

La classification la plus simple venant à l'esprit est la classification par secteurs d'activités. En effet, en admettant que les rejets par grands secteurs industriels sont qualitativement de même nature, il sera possible de prévoir le type d'installation de traitement à mettre en œuvre pour traiter les effluents produits par l'entreprise (la taille de l'installation dépendant de la quantité massique ou volumique de rejet). Si cette hypothèse peut se révéler exacte pour les activités "lourdes" (raffinerie, pétrochimie, ...) pour lesquelles les rejets sont pratiquement constants d'une entreprise à une autre, il n'en est pas de même pour les activités plus spécifiques (chimie fine, pharmacie, PME de transformation...). Il convient alors de choisir une autre classification des E.R.I. qui peut être fonction du caractère polluant dominant des rejets

(minéraux, organiques, mixtes). Dans certains cas, cette classification n'est pas encore suffisante pour appréhender le type de traitement spécifique : en effet, une entreprise de traitement de surface par exemple, peut utiliser au cours de sa fabrication une solution chromique, d'autres non ; il convient alors dans le premier cas de prévoir une installation de réduction du chrome^{VI} en chrome^{III} moins toxique. Une variante peut être utilisée : la classification en fonction des traitements possibles, mais cette dernière ne peut être exhaustive d'une part (il y aura toujours le cas où un constituant rejeté ne figure pas dans la liste couramment admise), d'autre part rien n'est précisé concernant les concentrations en polluants (par exemple, dans le cas des métaux lourds sous forme ionique, à quelle concentration peut-on utiliser la précipitation par mise à pH, l'oxydo-réduction ou les échanges d'ions?) et enfin, qu'en est-il de mélanges de polluants (métaux, solubles, MES, hydrocarbures) ? C'est pour ces raisons qu'une classification basée sur le potentiel biodégradable et sur la toxicité des effluents, a vu le jour. Mais cette classification ne fournit pas le type de traitement à effectuer pour détoxiquer un rejet industriel.

Nous allons passer en revue les cinq classifications précédentes :

- par secteur d'activité industrielle ;
- en fonction du caractère polluant dominant ;
- selon la nature du polluant ;
- en fonction des traitements possibles ;
- selon le degré d'assimilation et de toxicité des polluants.

2.2.1.1. Par secteur d'activité industrielle

Le tableau I-7, très général, propose la classification des effluents industriels en fonction de l'activité de l'entreprise.

Tableau I-7 : Classification des E.R.I. par branches d'activité industrielle [J.C. Boeglin 1999a]

	Branches industrielles, fabrications	Principales caractéristiques des rejets
Industries agricoles et alimentaires	Conserves de légumes et fruits frais	☐ Matières organiques : dissoutes, ou en suspension ☐ Matières grasses, huiles diverses ☐ Protéines ☐ Sucres ☐ Amidon ☐ Odeurs ☐ Solvants ☐ pH alcalin (boissons) ou acide (levureries) ☐ DBO ☐ Sels
	Industrie de la pomme de terre	
	Conserves de viande et salaisons	
	Aliments pour le bétail	
	Laiteries	
	Sucreries	
	Brasseries et distilleries	
	Levureries	
	Huileries, margarineries	
	Aliments déshydratés et concentrés	
	Boissons non alcoolisées	
Industries chimiques et de synthèse	Produits phosphatés, acide phosphorique, engrais phosphatés	☐ MES ☐ Matières organiques : forte DCO ☐ Phénols, alcools ☐ Acides ☐ Argiles, limons ☐ Produits siliceux et fluorés ☐ Dérivés nitrés, sulfures, chlorures ☐ Dérivés cellulosiques ☐ Toxiques ☐ Couleur, odeurs
	Colorants de synthèse	
	Caoutchouc et polymères de synthèse	
	Insecticides et pesticides	
	Raffinerie et pétrochimie	
	Explosifs	
	Synthèses organiques diverses	
	Produits photographiques	
Industrie papetière	Pâte à papier	☐ Pollution organique élevée ☐ Matières en suspension, colloïdales, dissoutes ☐ Sulfites, pigments, latex, sels de mercure ☐ Titane, alumine, baryte ☐ Fibres, kaolin
	Papiers et cartons	
Industrie textile	Blanchisserie	☐ Matières organiques : DCO élevée ☐ MES ☐ Solvants, colorants ☐ Détergents
	Fabrication des fibres	
	Préparation des fibres	
Industries diverses	Industries du cuir, tanneries	☐ Matières organiques, matières sèches ☐ sels, sulfures, chrome, chaux
	Industrie automobile	☐ MES ☐ Produits organiques non biodégradables ☐ Huiles, graisses, hydrocarbures, métaux
	Industrie mécanique	
	Traitement de surfaces métalliques	☐ Cr, F, CN, Fe, Cu, Al ☐ Tensio-actifs, pigments
	Verre et miroiterie	☐ Argent, couleur rouge ☐ MES alcalines non décantables
	Energie nucléaire et matières radioactives	☐ Eléments radioactifs
	Electronique	☐ Acides (HF), fer, ferrites, MES
	Sidérurgie	☐ Eaux neutres cyanurées ou/et sulfurées
	Industrie du charbon	☐ MES, phénols ☐ Liqueur ammoniacale, cyanures
	Hydrométallurgie	☐ Fluor, aluminium, zinc, plomb

Le tableau I-7 montre que la pollution organique est très fréquente pour la plupart des entreprises répertoriées, et que hormis les E.R.I. d'industries agro-alimentaires, peu d'entre elles sont biodégradables. Cette classification met donc l'accent sur la diversité des polluants rencontrés en fonction des activités industrielles, et ce, au sein d'une même industrie. Cependant, cette classification nous indique les principaux rejets potentiels des activités industrielles répertoriées sans proposer des orientations de traitement de ces rejets.

2.2.1.2. *En fonction du caractère polluant dominant*

Cette proposition de classification des effluents industriels permet de répartir les E.R.I. en trois grandes classes principales (tableau I-8) en relation avec l'activité industrielle de l'entreprise : les E.R.I. à caractère minéral dominant, à caractère organique dominant et à caractère mixte. Cette classification induit une pré-orientation des E.R.I. vers certains types de procédés (un produit organique issue d'industrie alimentaire sera orienté vers un traitement biologique, un composé minéral issu de la galvanoplastie vers un traitement physico-chimique...).

Tableau I-8 : Classification des E.R.I. en fonction du caractère polluant prédominant [Meinck *et al* 1977 ; Doré, 1989]

Industries à composants plutôt minéraux	Industries à composants plutôt organiques	Industries à composants « mixtes »
Mines et installations de traitement : ☐ Minerais, charbons ☐ Lignites ☐ Ardoisières ☐ Sel gemme Industries transformatrices : ☐ Galvanoplastie, décapage, laminage Industries chimiques : ☐ Fabriques d'acides, de chlore, potasse, fluor, d'acétylène, de sulfures ☐ Soudières ☐ Engrais artificiels ☐ Poudreries	Industries alimentaires : ☐ Margarineries, laiteries, sucreries, fromageries, féculeries, abattoirs, triperies, conserveries, brasseries, distilleries Industries chimiques organiques : ☐ Produits de synthèse, polymère, caoutchouc ☐ Raffinerie, pétrochimie, pharmacie ☐ Insecticides, pesticides Entreprises de transformation : ☐ Fabrique de pectine, de poudre de poisson, équarrissage, boyauderies industrielles Traitement des combustibles : ☐ Carbonisation du bois, lavoirs à charbons, fabrication de briquettes ☐ Industries pétrolières, usine à gaz, cokeries, distilleries de goudron	Industrie de la cellulose du papier : ☐ Fabriques de pâte de bois, de cellulose ☐ Papeteries, cartonneries Industries textiles : ☐ Fabriques de fibres synthétiques, chanvre, lin, soie naturelle ☐ Blanchiment du coton, laveries de laine ☐ Teintureries, blanchisseries Fabriques de matières plastiques, de cuir, colle, gélatine Industries photographiques

2.2.1.3. Selon la nature du polluant

Le choix d'une filière de traitement requiert généralement la prise en compte des caractéristiques de l'effluent, ainsi que les exigences de qualité de l'effluent. La classification proposée (tableau I-9) est plus précise que les deux précédentes : elle se focalise principalement sur la nature des composés représentatifs des différents problèmes liés à la qualité des eaux (cinq catégories de polluants) tout en précisant les paramètres permettant leur identification.

Tableau I-9 : Classification des E.R.I. en fonction de la nature du polluant [Zinkus *et al*, 1998]

Familles de polluants	Composés concernés	Paramètres d'identification
Composés inorganiques	ions, métaux complexés...	pH, conductivité, oxygène dissous, alcalinité, dureté (calcium, magnésium), phosphates, nitrates, sulfates, chlorures, ammonium,...
Composés organiques	Alcools, aldéhydes, cétones, esters, acides carboxyliques, amines, éthers, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, pesticides, lignine, ...	Demande Chimique en Oxygène Carbone Organique Total Demande Biochimique en Oxygène
Composés solubles	Composés organiques ou non, de taille inférieure à 0,1 µm	Gravimétrie
Solides en suspension	Molécules de taille supérieure à 0,1 µm, décantables ou non, séparables par filtration	Turbidité, MES
Constituants biologiques	Bactéries, virus, champignons, algues, protozoaires et organismes pathogènes.	Dénombrement ...

Ces auteurs précisent également qu'il faut tenir compte du pH, sa valeur peut être affectée par la présence d'un composé appartenant à l'une des cinq familles précédemment décrites. Ce paramètre est important pour caractériser la qualité des eaux, car il est très réglementé pour la réutilisation des eaux ou leur rejet dans le milieu naturel (cf. réglementation). Il faut préciser que beaucoup de procédés nécessitent un ajustement préalable du pH, afin d'optimiser le traitement (traitements physico-chimiques, biologiques...).

Cette classification basée sur une connaissance poussée des effluents peut permettre un choix d'orientation de traitements : un effluent riche en MES sera orienté vers un traitement physico-chimique alors qu'un effluent possédant une DBO₅ élevée sera préférentiellement orienté vers un traitement biologique.

2.2.1.4. En fonction des traitements possibles

Le tableau I-10 propose une classification non exhaustive des E.R.I. en fonction de la possibilité de traitements spécifiques pour assurer la dépollution des rejets.

Les facteurs de pollution très variés des eaux résiduaires industrielles sont constituées en effet par trois grandes familles de composés : les composés insolubles, les composés solubles et les composés organiques biodégradables.

Tableau I-10 : Classification des E.R.I. en fonction des traitements possibles [Degrémont, 1989]

Traitements des composés insolubles	Traitements des composés solubles	Traitement des composés organiques biodégradables
Séparation par voie physique (décantation, flottation, filtration) : ☐ MES décantables (sables, oxydes métalliques, argiles) ☐ Matières flottantes ou légères (huiles, graisses, fibres, latex, goudrons, hydrocarbures...) Séparation par voie physico-chimique (coagulation-floculation) : ☐ Matières colloïdales (pigments, soufre...) ☐ Produits en émulsion (huiles, graisses...)	Neutralisation, oxydo-réduction : ☐ Acides, bases ☐ Cyanures, chromates, sulfures Précipitation : ☐ Métaux ☐ Fluorures, sulfures, phosphates Dégazage/extraction gaz-liquide : ☐ Produits sulfureux ☐ Phénols, ammoniac ☐ Hydrocarbures Echange d'ions/osmose inverse : ☐ Radionucléides ☐ Sels d'acides et de bases ☐ Composés organiques Adsorption : ☐ Composés organiques, phénols ☐ Colorants, détergents	Traitement biologique : ☐ Sucres ☐ Protéines ☐ Lipides ☐ Composés organiques divers* ☐ Hydrocarbures * ☐ Phénols* *après acclimatation des souches bactériennes

Cette classification correspond à une aide au choix de traitement mais implique une bonne connaissance des rejets concernés.

2.2.1.5. Selon le degré d'assimilation par les micro-organismes et de toxicité des polluants

Les polluants organiques biodégradables contenus dans les effluents, peuvent être classés en fonction de leur degré de toxicité et de leur potentiel biodégradable. Cette classification est plus spécifique et permet essentiellement de choisir d'orienter les E.R.I. concernées vers un traitement biologique ou non. Le tableau I-11 présente les quatre classes de polluants ainsi définies.

Tableau I-11 : Classification des E.R.I. en fonction de leur toxicité et de leur biodégradabilité [Tölgyessy, 1993]

Toxicité Biodégradabilité	Oui	Non
	Oui	Non
Oui	- Pesticides organophosphorés - Phénols - Composés présents dans les industries de production de résines synthétiques	Sucres, acides aminés, protéines, acides aliphatiques : composés venant de l'agro-alimentaire
Non	Hydrocarbures chlorés, nitroanilines, ... : composés présents notamment dans les productions de pesticides chlorés	Polyéthylène glycols

La plupart des classifications précédemment présentées sont intéressantes pour une première approche mais ne permettent pas de prendre en compte les différences importantes dans les rejets industriels de la même branche en terme de volume et de nature des effluents : variation dans les fabrications d'un établissement à l'autre, méthodes de fabrication différentes, variation dans le temps des fabrications dans un même établissement.

De plus, ces classifications sont, soit trop générales (par activité industrielle), soit trop spécifiques, car basées sur une connaissance très précise de l'effluent à traiter (en fonction de la biodégradabilité et de la toxicité des E.R.I.). Aucune de ces classifications existantes n'est donc adaptable à des effluents dont la composition est mal connue.

C'est pourquoi, nous allons maintenant nous intéresser aux différents paramètres de caractérisation de la pollution et d'estimation de la traitabilité.

2.2.2. Paramètres et critères de caractérisation

Afin de permettre le choix d'une filière de traitement et son dimensionnement, la caractérisation des effluents rejetés doit porter à la fois sur la quantité (volumique ou massique) et sur la composition des phases aqueuses à traiter.

Le choix de la technique analytique, du ou des paramètres de quantification de la pollution, est particulièrement délicat, du fait même du caractère multiple de la pollution des E.R.I.. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les E.R.I. sont souvent constituées de mélange de produits organiques et minéraux pouvant être présents sous formes dissoutes, colloïdales ou en suspension. Pour caractériser la nature de la pollution, il existe des paramètres globaux (MES, DCO, DBO₅, COT...) et des paramètres spécifiques (concentrations en ions, détergents, hydrocarbures, phénols...) évalués selon des méthodes normalisées (NF-T ...) et des méthodes ou techniques alternatives (spectrophotométrie UV, thermosonde...). Le tableau I-12 [Degrémont 1989, Thomas 1995] regroupe les différents paramètres utiles à la caractérisation des eaux et plus précisément à la caractérisation des E.R.I., et les différentes méthodes d'analyse possibles.

L'évaluation du degré de pollution d'une eau est basée sur la détermination globale des matières oxydables, susceptibles de consommer l'oxygène au milieu récepteur, et sur des analyses spécifiques de substances chimiques toxiques. La quantification de cette évaluation est fixée par la réglementation en fonction de la nature de l'organisme pollueur [Doré et *al.*, 1975].

Cette analyse globale des matières oxydables concerne la mesure de la DBO (demande biochimique en oxygène), de la DCO (demande chimique en oxygène), et du COT (carbone organique total) :

- **La DBO** estime la quantité de matières organiques biodégradables. La norme préconise la mesure à 5 jours, appelée DBO₅.
- **La DCO** mesure l'ensemble des matières oxydables par le dichromate de potassium en milieu acide dans les conditions de l'essai.
- **Le COT** est déterminé grâce au dosage par absorption dans l'infrarouge du CO₂ produit par la combustion catalytique des matières organiques à 950°C.

Tableau I-12 : Paramètres et méthodes d'analyse pour la caractérisation des eaux

	Paramètres	Méthodes normalisées	Méthodes alternatives
Paramètres organoleptiques	Couleur	NF-T 90.034, colorimétrie	Disque coloré
	Odeur-saveur	NF-T 90.035, analyse sensorielle	-
Paramètres physico chimiques	Température	NF-T 90., thermomètre à mercure	Thermosonde
	pH	NF-T 90.006, indicateur coloré NF-T 90.008, électrode spécifique	-
	Conductivité	NF-T 90.031, conductimétrie	-
	Potentiel redox	ASTM 1498-81, électrode spécifique	-
	Oxygène dissous	NF-T 90.106, électrode spécifique ou volumétrie	-
Pollution particulaire	Turbidité	NF-T 90.053, néphélométrie	Disque de Secchi
	MES	NF-T 90.105, centrifugation /filtration, et gravimétrie	Spectrophotométrie UV, Déconvolution [Pouet <i>et al</i> , 1999] [Vaillant <i>et al</i> , 1999]
Paramètres globaux de pollution organique	D.C.O.	NF-T 90.101, oxydo-réduction	Spectrophotométrie UV, Déconvolution [Thomas, 1995] [Thomas <i>et al</i> , 1995]
	C.O.T.	NF-T 90.102, oxydation, absorption IR	
	D.B.O.	NF-T 90.103, électrode spécifique, oxydo-réduction	
	N.T.K.	NF-T 90.110, minéralisation et alcalimétrie	Photo-oxydation UV/UV Déconvolution [Roig <i>et al</i> , 1999a et 1999b]
Paramètres spécifiques	Nitrates	NF-T 90.012, colorimétrie	Spectrophotométrie UV Déconvolution [Pouly <i>et al</i> , 1999]
	Nitrites	NF-T 90.013, colorimétrie	
	Ammonium	NF-T 90.015, colorimétrie-alcalimétrie	
	Phosphore	NF-T 90.023, colorimétrie	
	Sulfures		Spectrophotométrie UV Déconvolution [Pouly <i>et al</i> , 1999]
	Détergents	NF-T 90.039, extraction - colorimétrie	Spectrophotométrie UV Déconvolution [Theraulaz <i>et al</i> , 1996]
	Hydrocarbures totaux	NF-T 90.114, extraction-absorption IR NF-T 90.202, floculation-filtration, extraction-gravimétrie NF-T 90.203, extraction-absorption IR	Spectrophotométrie UV Rapport d'absorbances [Touraud <i>et al</i> , 1999] [Crône, 2000]
	Phénols	NF-T 90.109, colorimétrie (Ind.phénol) NF-T 90.204, extraction-colorimétrie	

Mais ces méthodes d'analyse, dites normalisées, sont des techniques longues (DBO₅), complexes et ne permettant pas un contrôle en continu de l'effluent.

Le caractère global de la mesure de la DCO ne nous renseigne en rien sur la traitabilité des E.R.I. : doivent-elles être orienter vers une station biologique? vers une évapo-incinération ? Certains auteurs [Orhon & Cokgör,1997] ont développé une méthode de caractérisation des effluents basée sur la répartition de la DCO sous différentes formes (figure I-3) : biodégradable, inerte, soluble, particulaire, hydrolysable ou non....

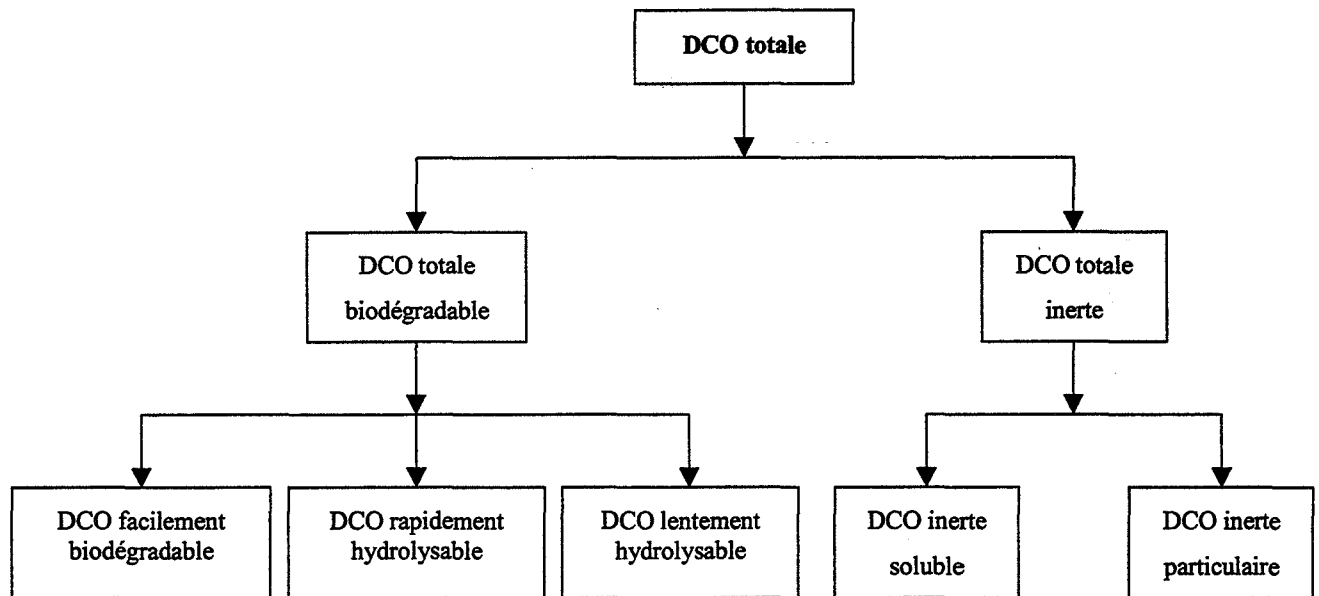


Figure I-3 : Répartition de la DCO dans les effluents

Cette répartition de la DCO permet notamment d'évaluer la part biodégradable des effluents, et par conséquent d'orienter ces effluents vers un traitement biologique [Ates *et al*, 1997].

Le caractère biodégradable d'une E.R.I. peut être approché par son indice de biodégradabilité égal au rapport des valeurs de sa DCO sur sa DBO₅ :

$$\text{Biodégradabilité} = \frac{\text{DCO}}{\text{DBO}_5}$$

Si ce rapport est inférieur à 2,5 l'effluent sera considéré comme biodégradable, sinon il sera en partie réfractaire aux procédés d'épuration biologique.

Cependant, ce type de caractérisation des effluents est critiquable car :

- la mesure de la DCO dépend beaucoup de la nature des composés présents dans l'effluent :
 - la présence de chlorures gêne la mesure de la DCO (formation d'un précipité) ;
 - la présence d'ions minéraux (sulfures, NH_4^+ ...) augmente artificiellement la valeur de la DCO.
- la mesure de la DBO dépend de l'acclimatation ou non des bactéries utilisées.

Il serait donc intéressant d'avoir la possibilité d'estimer la traitabilité des effluents à l'aide de tests de traitabilité autres que biologiques, en utilisant des paramètres ou des critères moins dépendants de l'expérimentation.

C'est pourquoi, il est apparu nécessaire, de proposer de nouvelles méthodes de caractérisation, permettant d'accéder à la fois à des informations qualitatives et quantitatives sur la pollution organique. De plus, ces méthodes doivent être facilement automatisables et transposables sur le terrain afin de permettre le contrôle des procédés mis en œuvre.

Parmi ces méthodes alternatives simples, rapides et économiques, nous pouvons citer la spectrophotométrie UV-visible qui est notamment utilisable dans le cadre de l'auto-surveillance de station d'épuration [Thomas *et al*, 1995], mais également transposable sur le terrain pour le contrôle *in situ* [Thomas & Constant, 1997].

Depuis peu, ces méthodes alternatives sont également utilisées pour le contrôle de l'efficacité des traitements biologiques dans les stations d'épuration par :

- la mise en œuvre d'une unité automatique d'oxydation UV/ H_2O_2 évaluant la DCO et la DBO_5 résiduelles dans les effluents après traitement [Guwy *et al*, 1999];
- l'utilisation de biocapteurs basés sur le principe de la respirométrie, permettant essentiellement le calcul du taux d'oxygène consommé (Oxygen Uptake Rate = OUR) [Rozzi *et al*, 1999] et du taux de nitrates consommés (Nitrate Uptake Rate = NUR) [Bortone *et al*, 1997] afin d'évaluer l'efficacité du traitement biologique et notamment de l'étape de nitrification ;
- ...

Si la notion de contrôle par ce type de méthodes commence actuellement à être utilisée en industrie pour un procédé de traitement, *il n'existe pas à notre connaissance de lien entre la caractérisation des effluents par une mesure simple de paramètres globaux et la définition d'une filière de traitements, autre que biologique.*

3. OUTILS INFORMATIQUES D'AIDE A LA DECISION EXISTANTS

Si la méthodologie énoncée ci-dessus (paramètres globaux/filières) existait, il est évident que la quantité d'informations nécessaire pour définir une filière de traitement ou de valorisation des E.R.I. serait importante. C'est pourquoi il serait intéressant de développer des outils d'aide au choix de ces filières utilisant ces informations, afin de permettre un choix plus rapide et plus efficace.

Quelques études récentes portent sur l'élaboration d'outils d'aide à la conception des stations d'épuration d'eaux usées [Rodriguez-Roda *et al*, 2000] ou d'aide à la construction et à l'amélioration des réseaux d'eaux usées [Blackwood *et al*, 2000]. Mais très peu d'outils ont été développés dans le cadre de l'aide à l'orientation des déchets industriels vers les filières de traitement.

Le tableau I-13 présente quelques uns de ces outils d'aide à la décision, en précisant le type de déchets concernés (effluents liquides, sols pollués, déchets solides ou déchets industriels spéciaux), les données nécessaires (caractéristiques de l'effluent, traitement disponible...), ainsi que le type de réponse (proposition d'une filière de traitement, d'une filière de valorisation, d'un rejet...).

Nous pouvons néanmoins remarquer que les outils d'aide à la décision concernant les effluents liquides ont été élaborés uniquement pour un type particulier d'effluents (DIS, traitement de surface) dont la composition est connue en globalité ; ils nécessitent la connaissance de données spécifiques du domaine telles que le volume de rejet, la concentration en espèces ioniques, le taux en huiles et graisses, ... Ils ne peuvent donc en aucun cas être d'une utilité quelconque pour une E.R.I. d'un autre type et en particulier pour celles d'origine pharmaceutique, pétrolière, chimique...pour lesquelles la composition est souvent mal connue (mélanges complexes) et les paramètres mesurés sont d'une autre nature.

Tableau I-13 : Outils d'aide à la décision du choix d'une filière de traitement existants

Outils d'aide à la décision	Milieu	Données	Réponse
Déchaide [Soares, 1994]	Déchets solides	Dialogue interactif permettant de récolter des informations concernant la provenance et les caractéristiques de base	- Proposition d'une filière de traitement ou d'élimination - Vérification du traitement envisagé
SICODIS [Debray, 1997]	Déchets industriels spéciaux	Identification du déchet (liquide, solide, organique, halogéné ou non, présence ou absence de métaux lourds...).	- Proposition de filières de traitement - Proposition de centres de traitement susceptibles de traiter ce déchet
TS Clean [Debray, 1997]	Effluents d'ateliers de traitement de surface	- origine du déchet (traitement, rinçage,...); - fonction de traitement de surface (décapage, dégraissage...); - caractéristiques de flux : quantités, composition...; - contraintes réglementaires	- Proposition de procédés de valorisation applicables - Proposition de procédés d'élimination envisageables
RACES [Duong, 1998]	Sites et sols pollués	- nature du sol (argiles, sables, graviers...); - nature des polluants (COV, HAP, PCB, pesticides...).	Proposition d'une technique de réhabilitation
3R-ETS [Laforest, 1999]	Effluents d'ateliers de traitement de surface	- paramètres physico-chimiques (pH, MES, température, ...); - paramètres techniques : origine du bain (traitement, rinçage...) et fonction de traitement (bain de dégraissage, décapage); - définition des objectifs d'utilisation des effluents (régénération, récupération de métaux...).	Proposition d'une liste de procédé de valorisation applicables
ASTRES [Le Hécho & Marseille, 1999]	Sols pollués	- nature de la pollution - nature du sol	Proposition d'une filière de réhabilitation et d'une entreprise de traitement
Recycle [Laforest & Formisyn, 2001]	Effluents industriels d'origine mécanique et d'ateliers de traitement de surface	Type de rejet aqueux selon l'origine du bain : décapage, dégraissage, peinture, ...	Proposition d'une filière de valorisation de dépollution

4. PROJET DE RECHERCHE

Au vu des différentes réglementations existantes imposant des limites de rejets strictes en matière d'effluents industriels, mais aussi compte-tenu des différents traitements disponibles envisageables pour atteindre ces objectifs, il apparaît nécessaire de caractériser au mieux les E.R.I. afin de prévoir leur traitabilité potentielle et de les classer en fonction de celle-ci.

Les paramètres classiques de mesure de la pollution organique tels que la DCO, le COT ou la DBO₅ ne permettent de caractériser la composition d'un milieu que de manière globale. De plus, les différentes classifications existantes nécessitent de connaître parfaitement la nature des rejets. Pourtant, nous sommes souvent confrontés à traiter des effluents industriels dont la composition n'est pas définie de manière précise.

Il apparaît donc indispensable, de proposer un meilleur protocole de caractérisation des effluents industriels, afin d'établir une typologie des E.R.I., et notamment celles contenant de la D.C.O. dure permettant une orientation facile et efficace vers la filière de traitements la plus adéquate possible.

La recherche d'un meilleur protocole de caractérisation des E.R.I. aboutissant à une typologie des effluents en fonction de leur traitabilité potentielle a été réalisée au cours d'un projet appelé "Projet D.C.O. dure" [Degorce-Dumas *et al*, 2001] regroupant une douzaine d'industriels de la région Languedoc-Roussillon. Ce projet, incluant notre recherche, est né du constat de la nécessité de disposer de méthodes alternatives pour le traitement d'effluents liquides industriels orientés de manière souvent systématique vers l'incinération.

La figure I-4 rappelle les objectifs du projet "D.C.O. dure" et en particulier ceux de notre recherche : elle montre que pour un échantillon donné, en fonction de l'objectif de rejet à respecter, la typologie des effluents doit permettre l'orientation des effluents vers la ou les filières de traitement les plus adaptées.

Seuls quelques tests de traitements seront utilisés au cours de cette étude pour évaluer certains procédés présentés en figure I-4:

- la coagulation-floculation pour les traitements physico-chimiques ;
- l'adsorption sur charbon actif ;
- la photodégradation UV ;
- les tests de biodégradabilité et de toxicité pour les traitements biologiques.

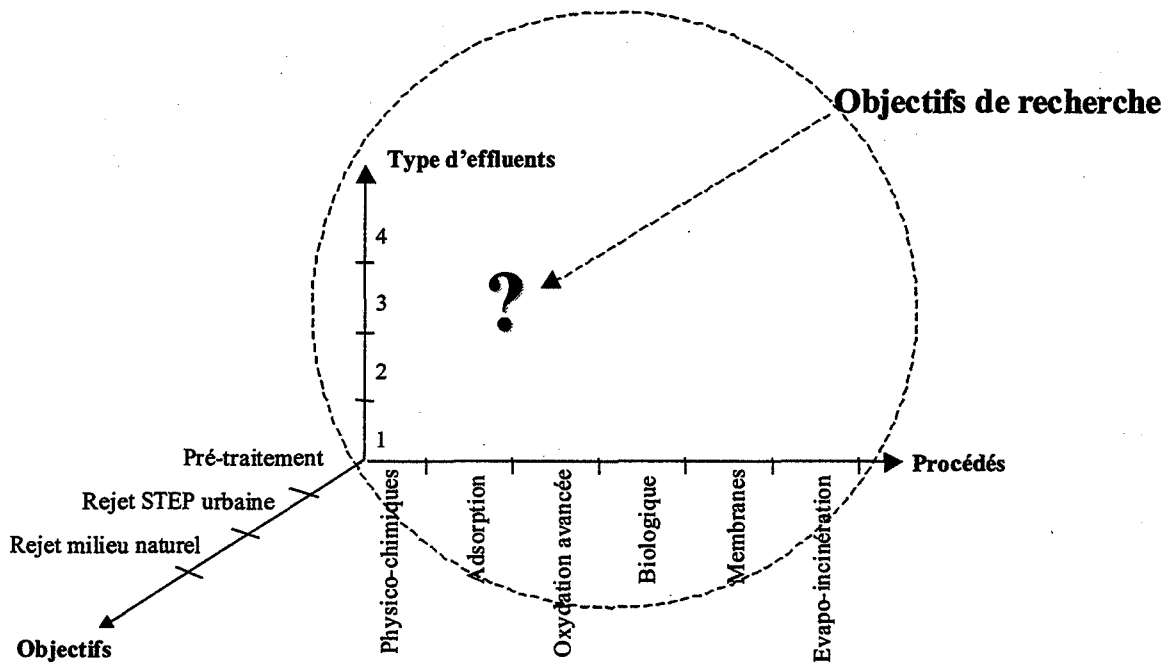


Figure I-4 : Objectifs du projet DCO dure

Les objectifs de notre recherche sont donc :

- La caractérisation des E.R.I. afin d'élaborer une typologie des effluents industriels et de construire ainsi l'axe vertical de la figure I-4 ;
- Le développement de méthodes permettant de relier un type d'effluent donné à un procédé de traitement. Ces méthodes sont basées sur la spectrophotométrie UV et la photodégradation UV qui permettent d'accéder à la fois à des informations quantitatives et qualitatives de la pollution organique, mais aussi d'évaluer la traitabilité des effluents.

La caractérisation des effluents industriels ainsi définie peut s'inscrire dans le cadre d'une amélioration continue des techniques utilisées en industrie comme le préconise le management environnemental puisqu'elle permet de choisir la Meilleure Technologie Disponible (M.T.D.) de traitement pour un effluent donné.

Afin d'aider les industriels dans le choix de la M.T.D., nous proposerons un prototype d'outil d'aide à la décision, basé sur les paramètres de caractérisation des E.R.I. ainsi définis.

PARTIE II :

DEVELOPPEMENTS METHODOLOGIQUES

PARTIE 2 : DEVELOPPEMENTS METHODOLOGIQUES

La première partie de cette étude a montré les limites des approches existantes concernant la caractérisation des eaux résiduaires industrielles, et donc l'intérêt d'étudier des procédures alternatives telles que celle proposée par Castillo *et al* [1998]. La figure II-1 présente cette démarche de caractérisation, principalement basée sur la spectrophotométrie UV, complétée par des tests de dégradation. En effet, la spectrophotométrie UV permet d'obtenir grâce à une exploitation approfondie des spectres, des informations qualitatives ou quantitatives sur les échantillons étudiés, alors que les tests de photodégradation UV sont intéressants car ils définissent la phototraitabilité des effluents.

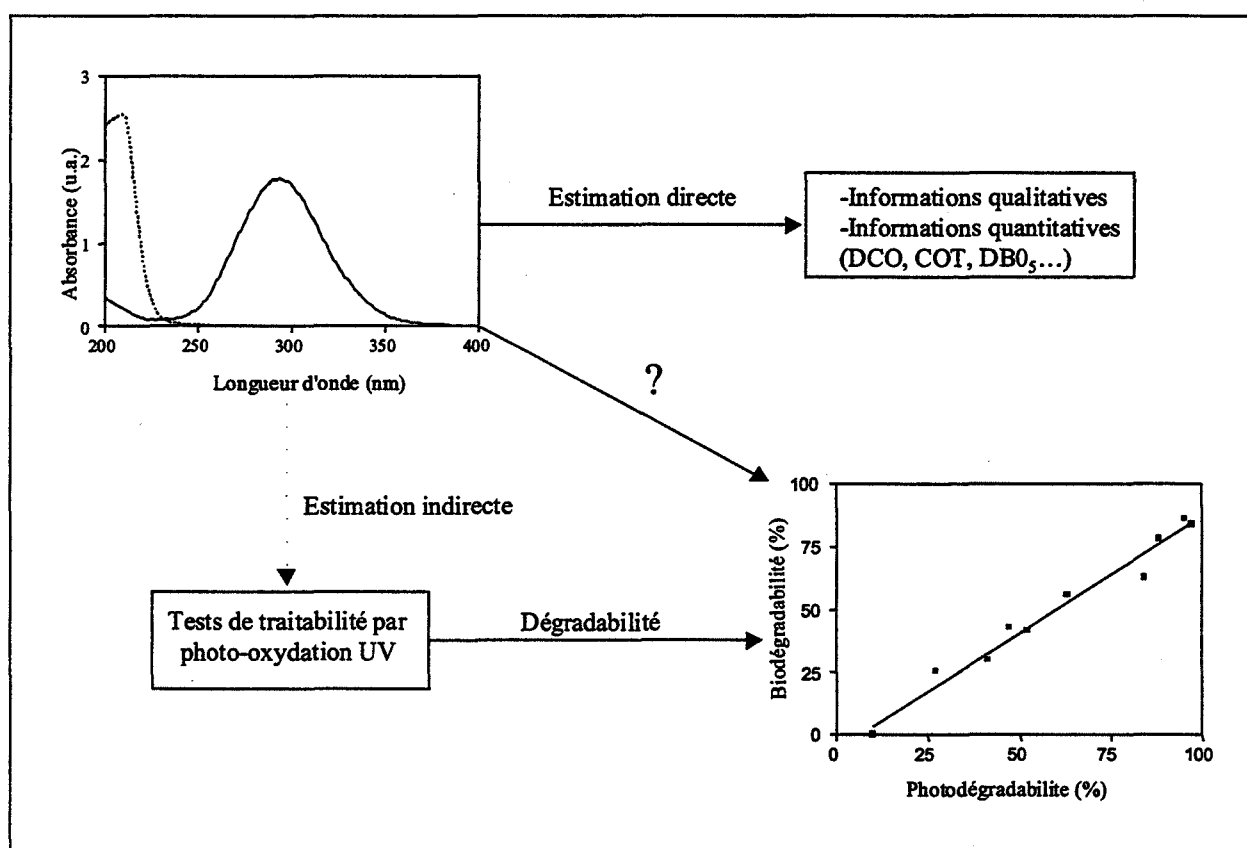


Figure II-1 : Contexte et objectifs de l'étude

Une étude d'eaux résiduaires principalement d'origine pétrochimique réalisée par Castillo [1999] a montré que les tests de photodégradation UV peuvent prédire la biodégradation. En effet, comme le montre la figure II-1, il existe une très bonne corrélation entre la photodégradabilité d'un effluent et sa biodégradabilité : l'équation de la droite de corrélation obtenue possède une pente d'environ 0,94, ce qui signifie que seulement 6% de la matière organique oxydée par voie photochimique n'est pas oxydée par voie biologique.

La seconde partie de ce travail est donc consacrée à l'élaboration de nouveaux outils développés afin de définir une typologie des E.R.I., basée principalement sur leur phototraitabilité. Cette typologie devrait ainsi permettre de prédire leur phototraitabilité, voire leur biodégradabilité à partir de leur spectre UV-visible.

1. METHODES DE BASE

1.1. Paramètres physico-chimiques

- ❖ **Le pH** est mesuré selon la norme NF-T 90.008, à l'aide d'une électrode spécifique (pH-mètre Orion SA 520). Il définit le caractère acide (ou basique) du milieu, et permet de déterminer la concentration en ions H^+ .
- ❖ **La conductivité** se mesure selon la norme NF-T 90.031, à l'aide d'une électrode spécifique (conductimètre WTW LF 330) ; elle s'exprime en $\mu S/cm$ ou mS/cm . Elle permet de définir le caractère minéral dissous du milieu. La mesure de la conductivité au cours d'un procédé de traitement (POA, adsorption...) peut notamment permettre de suivre la minéralisation de l'effluent.
- ❖ **Quatre paramètres globaux de caractérisation de la pollution organique** ont été retenus afin de donner des informations à la fois quantitatives (DCO, DBO, COT) et qualitatives (spectrophotométrie UV-visible) de cette pollution.
 - **La Demande Chimique en Oxygène (DCO)** est analysée conformément à la norme NF-T 90.101, par oxydation en milieu acide de l'effluent par le dichromate

de potassium. Après oxydation, l'excès de dichromate de potassium est dosé par une solution de sel de Mohr (solution de sulfate de fer II et d'ammonium). La DCO s'exprime en mg d'O₂/L consommés par les matières oxydables dans les conditions de l'essai.

➤ **Demandes Biochimiques en Oxygène : DBO₅ et DBO₂₁**

La DBO mesure la consommation en oxygène lors de l'oxydation de la matière organique par des micro-organismes selon la norme NF T 90.103, dans une enceinte à 20°C, à l'abri de la lumière. La mesure reflète la capacité de la biomasse, mise en présence des polluants à consommer de l'oxygène dissous. Cette consommation, exprimée en mg O₂/L, est mesurée habituellement après 5 jours d'incubation de la biomasse (DBO₅). Elle peut cependant être mesurée après 21 jours (DBO₂₁), elle est alors appelée DBO ultime.

La consommation en oxygène est mesurée à l'aide d'un système manométrique de type OxiTop-WTW.

➤ **Le Carbone Organique Total (COT) est analysé selon les recommandations de la norme NF-T 90.102.**

Le COTmètre (TOC-5000 Shimadzu équipé d'un échantillonneur ASI-5000 Shimadzu) permet la quantification du Carbone Total (CT) et du Carbone Inorganique (CI) d'une eau préalablement filtrée. Le CT est mesuré par un détecteur infrarouge, après oxydation à haute température (680°C) du carbone en CO₂. Le CI est extrait par purge gazeuse de l'eau acidifiée puis analysé par le même détecteur. Le COT, exprimé en mg de C/L, est alors déterminé par soustraction du CI au CT.

➤ **La spectrophotométrie UV-visible**

L'acquisition des spectres UV-visible est effectuée entre 200 et 500 nm grâce à un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau de laboratoire Anthélie-Light Secomam. La bande passante est de 2 nm et la vitesse de balayage de 1800 nm/min. La cuve utilisée est en quartz Suprasil[®], et possède un trajet optique de 10 mm.

L'acquisition des spectres UV-visible est réalisée à différents pH (initial, acide ≈ 2, et basique ≈ 12) pour un même échantillon, pour mettre en évidence d'éventuelles modifications spectrales dues à la présence de composés sensibles au pH [Görog,

1995] du fait de leur structure chimique ionisable, comme les acides carboxyliques, ou certains composés aromatiques (phénols, amines, ...).

Ces modifications spectrales se manifestent par différents effets, tels que :

- un effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde),
- un effet hypsochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les petites longueurs d'onde),
- un effet hyperchrome (augmentation de l'intensité de la bande d'absorption),
- un effet hypochrome (diminution de l'intensité de la bande d'absorption).

La figure II-2 illustre deux de ces effets.

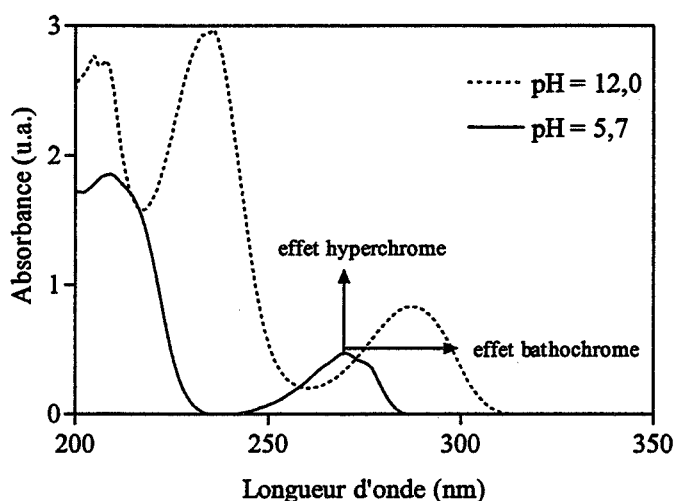


Figure II-2 : Effets hyperchrome et bathochrome du phénol à pH basique

La mise en évidence de ces effets dus au changement de pH peut faciliter la caractérisation des composés contenus dans un effluent [Silverstein & Bassler, 1968], comme par exemple des phénols qui se transforment en ions phénates à pH basique : $\phi\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \phi\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$.

1.2. Tests et paramètres de traitabilité

L'orientation des E.R.I. vers des filières de traitement physico-chimique et/ou biologique nécessite la mise en œuvre de tests de traitabilité permettant d'estimer pour chaque effluent :

- Leur caractère biodégradable,
- Leur potentiel photodégradable, recherché principalement pour des effluents non biodégradables,
- Leur potentiel toxique car un effluent biodégradable peut être toxique (dans certaines conditions), et inversement un effluent non biodégradable peut ne pas être toxique. De même, un effluent photodégradé peut être plus toxique que l'effluent brut,
- Leur capacité à flocculer ou à précipiter, pour ce qui est des effluents riches en MES, colloïdes ou matières humiques,
- Leur caractère adsorbable, plus particulièrement adapté aux composés organiques hydrophobes (lipophiles).

1.2.1. Evaluation du caractère biodégradable

Le caractère biodégradable peut être estimé à partir de la détermination de la demande biologique en oxygène (DBO_5) et/ou de la DBO ultime (DBO_{21}) de l'effluent.

La DBO est proportionnelle à la concentration en matière organique de l'effluent. De ce fait, le rapport DCO/DBO_5 (rapport de biodégradabilité) donne une indication sur la part de la pollution organique biodégradable par rapport à la pollution organique globale contenue dans l'effluent. Si ce rapport est inférieur à 2, l'effluent est généralement considéré comme biodégradable.

Les conditions opératoires ont été optimisées lors d'une étude préalable (rapport D.C.O. dure, 2001) : volume d'inoculum de 25 %, avec dilutions variables des échantillons à étudier (de 5 à 80).

La biomasse utilisée n'étant pas acclimatée au rejet considéré (biomasse d'une station d'épuration urbaine), le caractère biodégradable sera basé sur les résultats obtenus pour la DBO_{21} .

1.2.2. Evaluation de la photodégradabilité

Le caractère photodégradable des E.R.I. est évalué à l'aide de tests de phototraitabilité UV effectués selon le protocole développé par Castillo *et al* [1998].

Le module photochimique présenté sur la figure II-3 [Roig, 1999] est un couplage UV/UV, constitué d'une source d'irradiation UV seule (sans ajout d'oxydant) couplée à un détecteur UV.

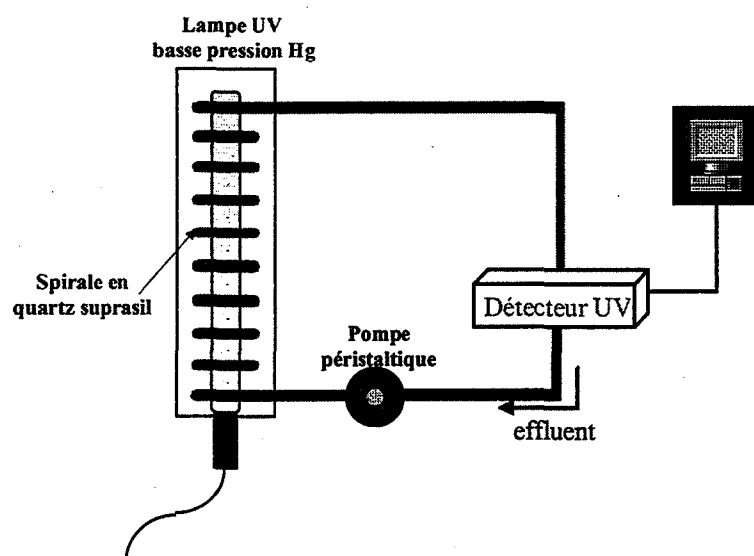


Figure II-3 : Module photochimique

Le réacteur photochimique se compose :

- d'un réacteur spirale en quartz Suprasil[®] d'un volume de 6 mL,
- d'une lampe UV à basse pression de mercure Pen Ray UV-P SC9 qui émet principalement à 253,7 nm mais aussi à 185 nm. Cette seconde radiation est très intéressante du fait de sa forte énergie associée,
- d'une pompe péristaltique permettant la circulation de l'effluent à un débit fixé à 30 mL/min,
- d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau de laboratoire Anthélie-Light Secomam, muni d'une cuve à circulation en quartz Suprasil[®] et de trajet optique 2 ou 10 mm selon les applications. L'acquisition des spectres UV est réalisée automatiquement par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur.

1.2.3. Evaluation du potentiel toxique

La toxicité potentielle des E.R.I. est évaluée selon la méthode A de la norme ISO 8192-1986 définissant un test d'inhibition par boues activées. Les essais sont réalisés dans une pièce thermostatée à 20°C, avec une biomasse provenant d'une station d'épuration urbaine, donc non acclimatée aux rejets testés.

Le suivi de ce test est assuré par la mesure de la consommation en O₂ au cours du temps à l'aide d'un oxymètre ATI Orion modèle 850. Plus la consommation en oxygène est élevée, moins l'effluent est toxique.

1.2.4. Evaluation de la capacité à flocculer ou à précipiter

Les composés dont la capacité à flocculer ou à précipiter est élevée sont les composés particuliers (MES et colloïdes) et les substances humiques. Ces dernières peuvent être gênantes lors des tests de photodégradation UV car ce sont des pièges à radicaux libres qui freinent la cinétique de réaction [Braun *et al*, 1993]. De ce fait, deux tests simples d'élimination de ces composés ont été mis en œuvre : un essai de coagulation-floculation par la méthode du jar-test, et un essai de précipitation à pH 2.

- **Le jar-test** (coagulation-floculation) : Le coagulant utilisé peut être du chlorure ferrique ou du sulfate d'aluminium, à 250 ou 500 mg/L. Après ajout de coagulant, l'échantillon est agité pendant 1 minute à vitesse rapide (180 tr/min), puis 10 minutes à vitesse lente (40 tr/min) pendant lesquelles le pH est ajusté au pH optimal (6-8). L'agitation est alors prolongée d'environ 5 minutes à vitesse lente. A la fin du jar-test, l'effluent décante naturellement. Le surnageant est filtré afin d'éliminer les floccs non décantés.
- **Précipitation** de l'effluent à pH 2 (avec de l'acide sulfurique concentré): cette méthode permet principalement l'élimination des substances humiques, mais aussi celle des MES ou colloïdes présents dans l'échantillon. Le surnageant est ensuite filtré. La figure II-4 présente un exemple de spectres UV obtenus sur un échantillon brut, coagulé-floculé et précipité à pH 2.

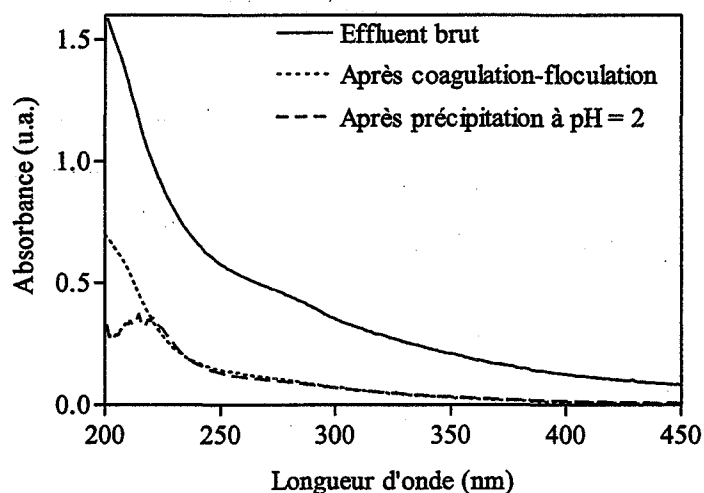


Figure II-4 : Spectres du lixiviat N brut, coagulé-floculé et précipité à pH = 2 (dilution 20)

La figure II-4 met en évidence un fort abattement de l'absorbance sur l'ensemble du spectre que ce soit après le jar-test ou après la précipitation de l'effluent. Cette diminution de l'absorbance, notamment en fin de spectre où l'absorbance résiduelle devient alors presque nulle, est caractéristique de la présence de MES ou colloïdes dans l'effluent brut. Pour cet exemple, les deux méthodes ont le même impact sur la variation de la qualité du milieu : elles permettent toutes les deux d'éliminer les MES et les substances humiques.

Avant de mettre en œuvre ces tests, une détection de la présence de MES, directement basée sur l'analyse d'un spectre UV obtenu par différence d'un spectre d'un échantillon brut, et d'un spectre du même échantillon filtré à 1,2 μm , est effectuée.

Ainsi, ce spectre différence permet de déterminer pour chaque effluent, le spectre caractéristique des MES (exemple du lixiviat N en figure II-5).

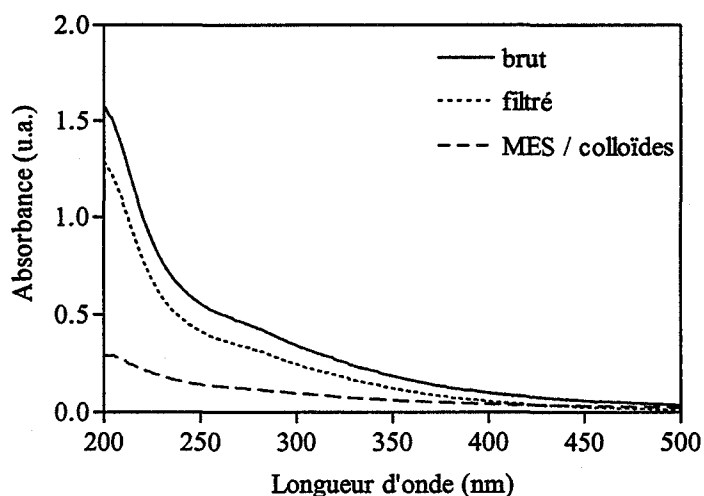


Figure II-5 : Exemple du lixiviat N (dilution 20)

La figure II-5 montre que les composés particuliers absorbent de manière diffuse sur l'ensemble du spectre, entraînant une absorbance résiduelle non nulle, qui est réduite après l'élimination des MES. Par contre, ce test rapide ne permet pas de mettre en évidence la présence de substances humiques de haut poids moléculaires mais de taille inférieure à 1,2 μm .

1.2.5. Evaluation du caractère adsorbable

L'adsorption des composés organiques dépend de leur solubilité dans les lipides, c'est-à-dire de leur caractère lipophile. Ce caractère lipophile est généralement estimé à partir des coefficients de distribution de ces substances (K_{ow}) entre le n-octanol et l'eau [Sigg *et al*, 1992]. Ce paramètre étant défini pour un produit pur, de concentration connue à saturation, il ne peut pas être utilisé tel quel pour notre étude. En effet, la concentration des effluents n'étant pas connue, la détermination du K_{ow} est alors réalisé à partir des spectres UV de l'effluent acquis avant et après extraction. Ce coefficient de partage octanol /eau ainsi défini est appelé « $K_{ow\ UV}$ ». Une extraction liquide-liquide des effluents par l'octanol est alors mise en œuvre afin de déterminer ce $K_{ow\ UV}$. Les résultats sont ensuite complétés par des isothermes d'adsorption sur charbon actif.

1.2.5.1. *Détermination du « $K_{ow\ UV}$ »*

Le rejet aqueux étudié et la phase organique (octanol-1) sont mis en contact à volumes égaux (25 mL). Une agitation manuelle est réalisée pendant 10 minutes afin de faciliter l'obtention de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases (figure II-6). La séparation des deux phases s'obtient par simple décantation.

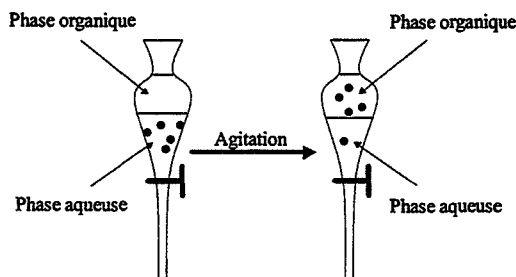


Figure II-6 : Protocole d'extraction liquide-liquide

Un spectre UV-visible de la phase aqueuse est réalisé avant et après l'extraction à l'octanol. La différence entre les deux spectres quantifie la part de l'effluent extraite par l'octanol (figure II-7).

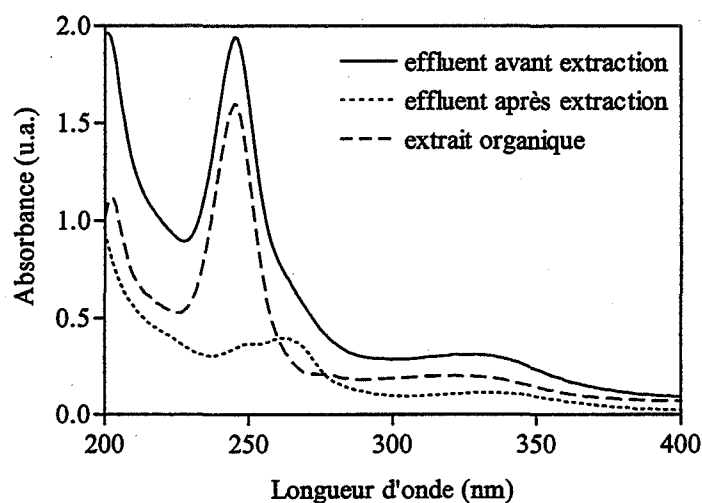


Figure II-7 : Détermination du coefficient de partage octanol/eau par spectrophotométrie UV-visible (dilution 10 pour l'acquisition des spectres)

La figure II-7 montre que l'effluent a été en grande partie extrait par l'octanol, principalement le composé absorbant à 243,6 nm. Les composés absorbants vers 262 et 338,5 nm ne sont que partiellement extraits : des résidus des éléments de structuration sont effectivement visibles sur le spectre après extraction. Cet essai traduit la sélectivité du K_{ow} qui permet de mettre en évidence la présence d'au moins deux composés ou groupes de composés différents dans cet effluent.

Le coefficient de partage calculé à partir du spectre UV-visible, " $K_{ow\ UV}$ ", est défini à partir de l'aire sous le spectre, dans le domaine spectral étudié, soit :

$$K_{ow\ UV} = \frac{A_{oct}}{A_{wf}} = \frac{A_{wi} - A_{wf}}{A_{wf}} \quad (1)$$

Avec $A_{oct} = A_{wi} - A_{wf}$ = aire sous le spectre de l'extrait organique

A_{wi} = aire sous le spectre de l'effluent avant l'extraction à l'octanol

A_{wf} = aire sous le spectre de l'effluent après l'extraction à l'octanol

Le $K_{ow\ UV}$ ainsi calculé pour l'effluent présenté en figure II-7 est égal à 5,3.

Plus le " K_{owUV} " est élevé, plus l'affinité de l'effluent pour la phase organique est grande, donc plus l'effluent est potentiellement adsorbable.

1.2.5.2. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont réalisées avec du charbon actif en grains, dans une pièce thermostatée à 20°C.

Le volume d'effluent testé est de 200 mL. Pour le même effluent, plusieurs concentrations de charbon actif sont étudiées (de 0 à 30 g de charbon/L). Les effluents sont dilués, en cas de besoin, afin que leur COT ne soit pas supérieur à 1500 mg C/L. Les flacons sont agités mécaniquement pendant 24 heures, temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre thermodynamique, déterminé par des cinétiques préalables.

Le suivi du test se fait par spectrophotométrie UV-visible grâce à l'acquisition des spectres UV avant et après le test. Le COT de la phase aqueuse est également contrôlé. Des rendements d'extraction sont ainsi calculés soit à partir du COT, soit à partir de l'aire sous le spectre (comme pour le K_{owUV}), à condition que le composé adsorbé, absorbe en UV. Plus le rendement est élevé plus l'effluent est susceptible d'être orienté vers un traitement par adsorption.

Les résultats obtenus par ces isothermes d'adsorption doivent corroborer ceux du K_{owUV} . Si un effluent possède un K_{owUV} élevé, son rendement d'extraction (calculé à partir du COT) doit l'être aussi. L'intérêt serait de pouvoir prédire le potentiel adsorbable d'un effluent, seulement à partir du K_{owUV} . Cependant, le principal obstacle à cette prédiction est la présence possible de composés dans l'effluent adsorbables, mais non absorbants en UV. De plus, l'adsorption de certains composés dépend de la sélectivité du charbon actif utilisé : certains composés s'adsorberont sur un charbon actif et pas sur un autre.

1.3. Protocole de base

La figure II-8 regroupe les différentes étapes du protocole de caractérisation des E.R.I., utilisées lors de cette étude. Ce protocole concerne à la fois la caractérisation physico-chimique des E.R.I., réalisée sur l'effluent brut et filtré, et l'évaluation de la traitabilité des effluents par photodégradation UV dont les différents paramètres sont contrôlés après le test.

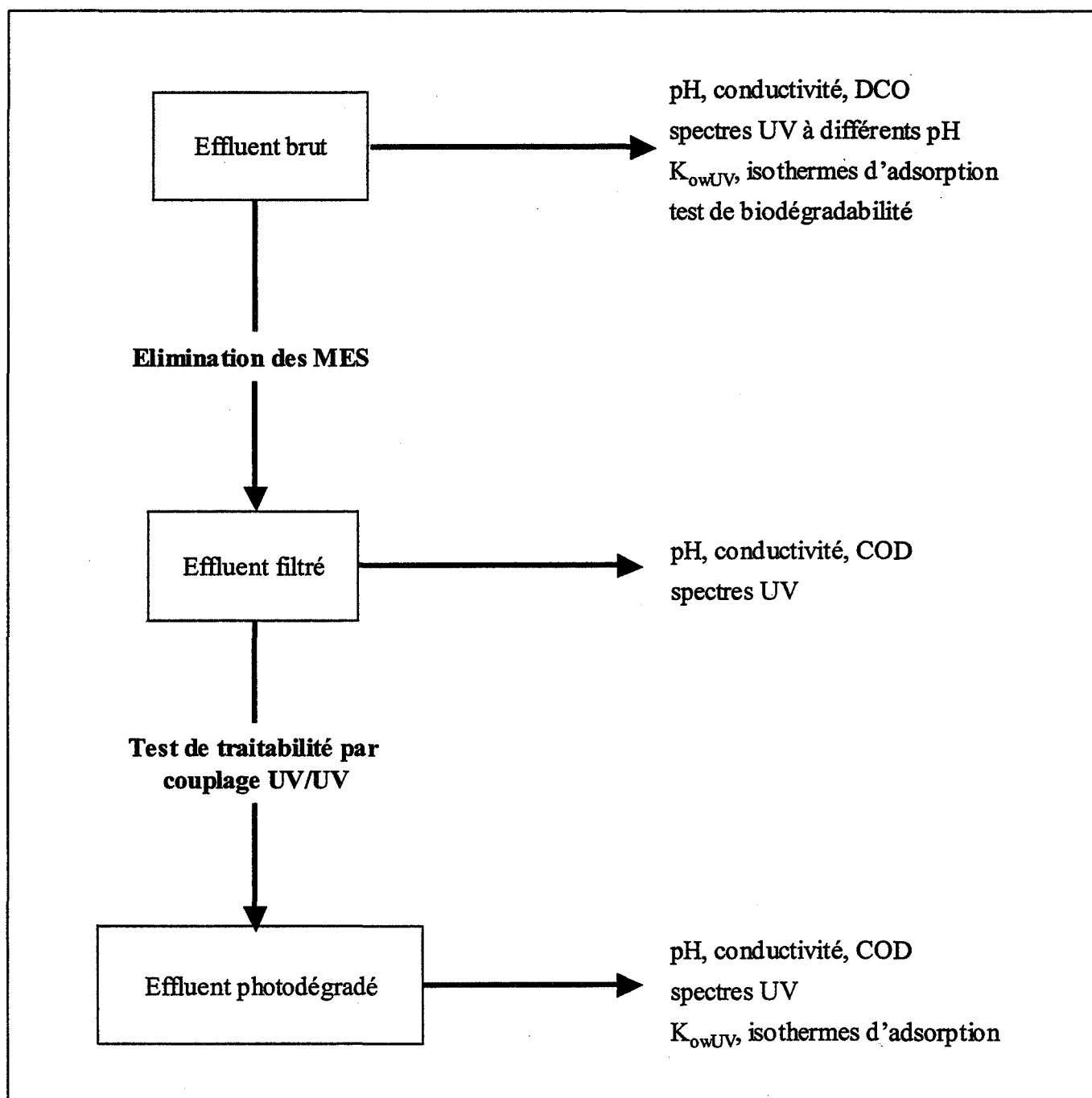


Figure II-8 : Protocole opératoire de caractérisation des E.R.I.

2. OUTILS DE PREDICTION DE LA TRAITABILITE A PARTIR DES SPECTRES UV

Dans l'objectif de pouvoir prédire la traitabilité d'un effluent à partir de ses caractéristiques spectrales, trois outils ont été développés :

- un outil de classement des effluents à partir de la structuration des spectres UV-visible conduisant à une typologie des eaux résiduaires,
- un indice de traitabilité à partir du test de photodégradabilité pour les effluents présentant un spectre UV-visible structuré,
- une méthode d'exploitation des spectres acquis au cours du test de phototraitabilité conduisant à l'estimation d'un temps de demi-réaction.

2.1. Typologie des effluents à partir des spectres UV

2.1.1. Approche « visuelle »

L'observation des spectres UV d'une soixantaine d'échantillons prélevés sur différents sites industriels a permis de définir une première typologie. Elle est basée sur trois classes d'effluents correspondant à des spectres UV-visible très structurés, peu structurés ou non exploitables (figure II-9) [Muret *et al.*, 2000].

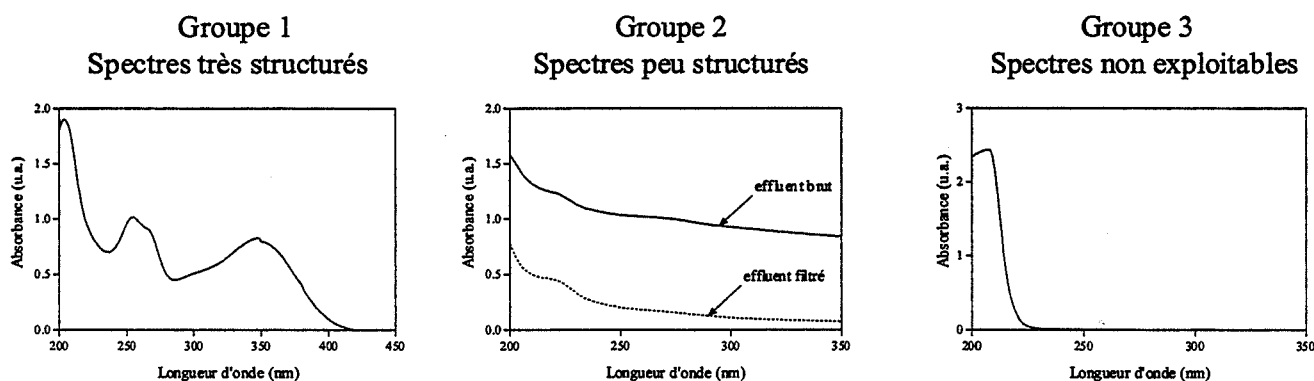


Figure II-9 : Classification des spectres UV-visible

- ❖ Un spectre est dit très structuré lorsqu'il possède une ou plusieurs bandes d'absorption à des longueurs d'onde spécifiques données, que l'on appellera pics, laissant supposer la présence d'un ou de plusieurs composés majoritaires. Dans ce cas, le spectre du mélange étudié peut être comparé à ceux d'une banque de spectres afin de caractériser et identifier au mieux les composés présents.

- ❖ Un spectre est dit peu structuré lorsqu'il n'a pas de structure fine : il présente une allure plutôt monotone, avec des épaulements ou des changements de pente. Cette structuration est caractéristique, soit de la présence de MES et/ou de colloïdes [Thomas *et al.*, 1995] car ils absorbent de manière diffuse sur l'ensemble du spectre, soit d'un mélange complexe, c'est-à-dire d'un nombre important de composés répondant de la même façon (même absorptivité, ...).
En présence de MES ou de colloïdes, des filtrations successives à différentes porosités éliminent ces particules et peuvent conduire à l'obtention de filtrats présentant un spectre plus structuré.
Dans le cas de mélange complexe, en présence ou absence de MES, on cherchera à amplifier les signaux faibles, par exemple par l'étude de la dérivée seconde des spectres.

- ❖ Un spectre est dit non exploitable lorsqu'il ne possède pas de signal dans le domaine spectral étudié (200-500 nm), ou lorsque le signal se situe entre 200 et 230 nm, domaine non spécifique car de nombreux composés (organiques ou minéraux) absorbent dans cette zone. Des analyses complémentaires seront alors réalisées afin de définir la tendance organique (spectrophotométrie Infra-Rouge pour les composés non absorbants en UV, ...) ou minérale (mesure de la conductivité, ...). La photo-oxydation UV peut également permettre de révéler des composés non absorbants, comme les sucres [Roig, 1999].

Afin de borner précisément les trois classes d'effluents ainsi définies, une approche mathématique basée sur l'étude des dérivées (premières et secondes) des spectres UV-visible a été menée.

2.1.2. Etude des spectres dérivés

Dans un premier temps, une approche qualitative permet de montrer l'intérêt des méthodes dérivées [Lopez-de-Alba & Lopez-Martinez, 1993]. Dans un second temps, une approche mathématique approfondie a pour objectif de mettre en évidence l'influence de certains paramètres, permettant ainsi de proposer un facteur définissant la structuration des spectres.

2.1.2.1. *Intérêt des spectres dérivés: approche qualitative*

La figure II-10 présente le spectre UV d'une eau de procédé (mélange complexe), ainsi que la dérivée première et la dérivée seconde de ce spectre.

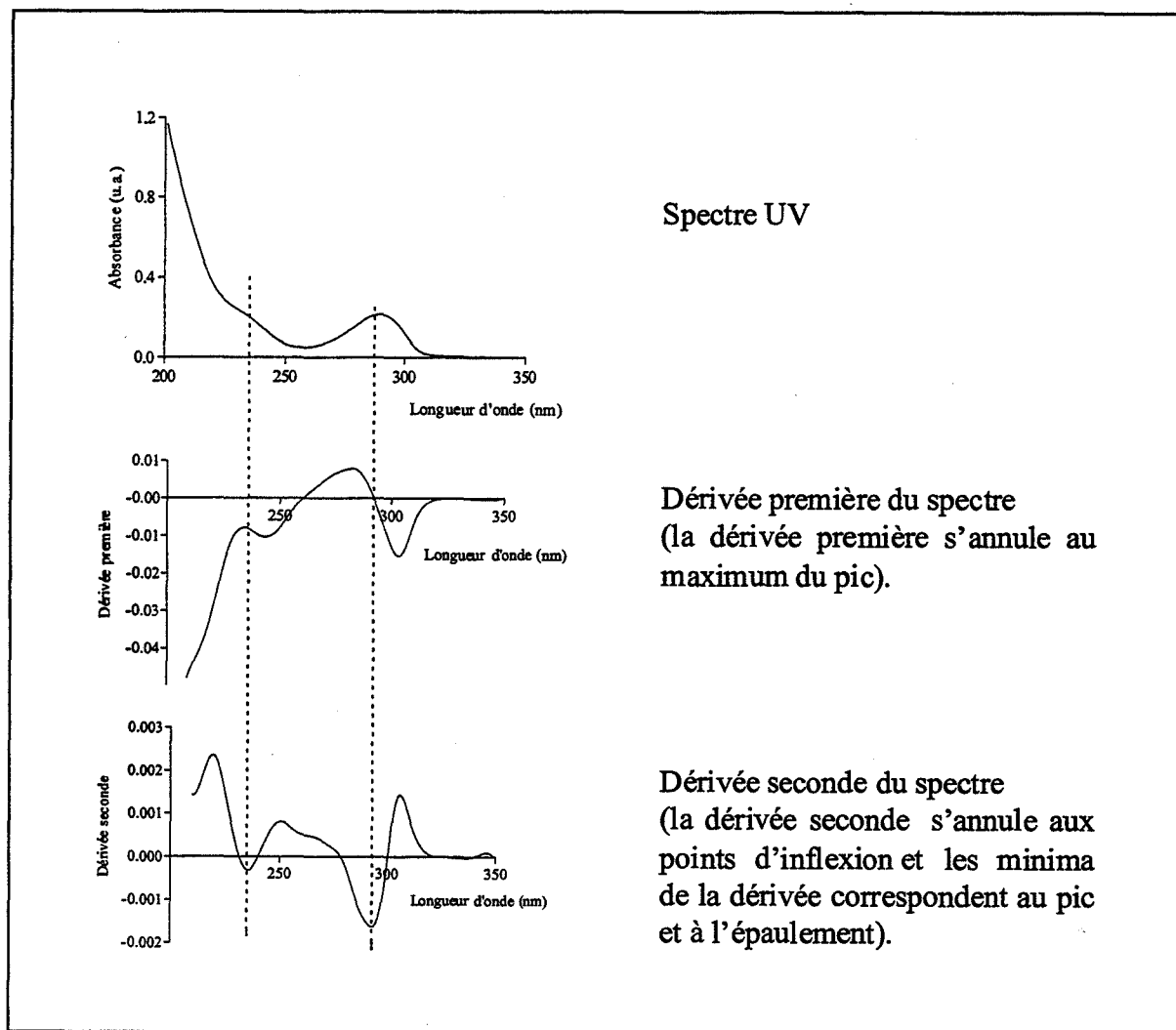


Figure II-10 : Différenciation entre un épaulement et un pic par la dérivée seconde

La figure II-10 montre que le spectre initial présente deux longueurs d'onde caractéristiques : un épaulement vers 235 nm et un pic vers 290 nm. Or, la dérivée première, ne s'annulant qu'à 290 nm, ne permet pas d'apprécier l'épaulement à 235 nm. Seule la dérivée seconde met en évidence les deux éléments de structuration, puisqu'elle s'annule 4 fois, au niveau des 4 points d'inflexion, et affiche 2 minima correspondant à l'épaulement à 235 nm et au pic à 290 nm. La valeur de la dérivée seconde au minima est proportionnelle à l'intensité des éléments de structuration.

De la même façon, la figure II-11 présente le spectre UV-visible de l'alizarine (colorant) possédant des recouvrements de bandes d'absorption, sa dérivée première et sa dérivée seconde.

Formule de l'alizarine :

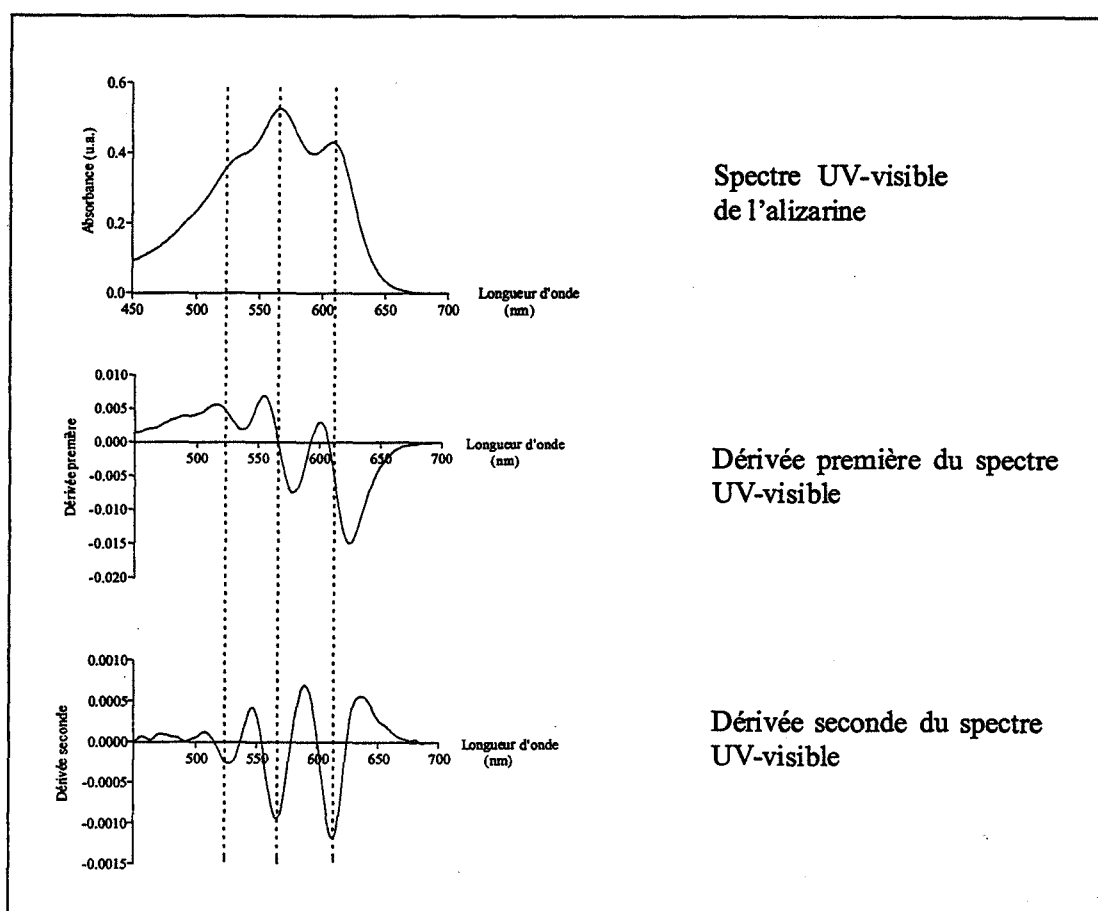
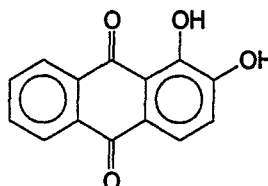


Figure II-11 : Mise en évidence de recouvrements de bandes d'absorption par la dérivée seconde

Le spectre UV-visible de la figure II-11 présente 3 longueurs d'onde caractéristiques situées à 525, 563 et 610 nm. La dérivée première permet seulement l'identification des éléments de structuration situés vers 563 et 610 nm, alors que la dérivée seconde permet d'apprécier en plus l'élément de structuration présent à 525 nm.

Cet exemple montre que la dérivée seconde permet de mettre en évidence les recouvrements de bande d'absorption, et ainsi de mieux préciser les longueurs d'onde spécifiques d'absorption.

Ces deux exemples démontrent la pertinence de la dérivée seconde qui, en amplifiant les signaux faibles, permet l'identification de tous les pics et plus spécifiquement celle des épaulements présents sur le spectre direct parfois difficilement perceptibles, soit dans le cas de recouvrements de bandes d'un composé pur, soit dans le cas de mélanges complexes.

2.1.2.2. Intérêt des spectres dérivés : approche mathématique

L'allure des pics d'absorbance rappelle l'allure d'un pic Gaussien, ou d'un pseudo-pic Gaussien dissymétriques par rapport à l'axe vertical. C'est pourquoi, dans un premier temps nous allons étudier le cas d'un pic simple, symétrique de type Gaussien, puis nous adapterons ses différentes caractéristiques à des pics réels non symétriques.

2.1.2.2.1. Cas d'une Gaussienne

Considérons le cas idéal d'un pic d'absorption « pur », d'absorbance maximale A_0 à $\lambda_{\max}$, de largeur à mi-hauteur H_g (figure II-12).

L'absorbance $A = f(\lambda)$ est donnée par l'équation d'une gaussienne du type :

$$A = A_0 \cdot \exp \left[\frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K} \right] \text{ pour tout } \lambda, \text{ où } K \text{ est une constante réelle} \quad (2)$$

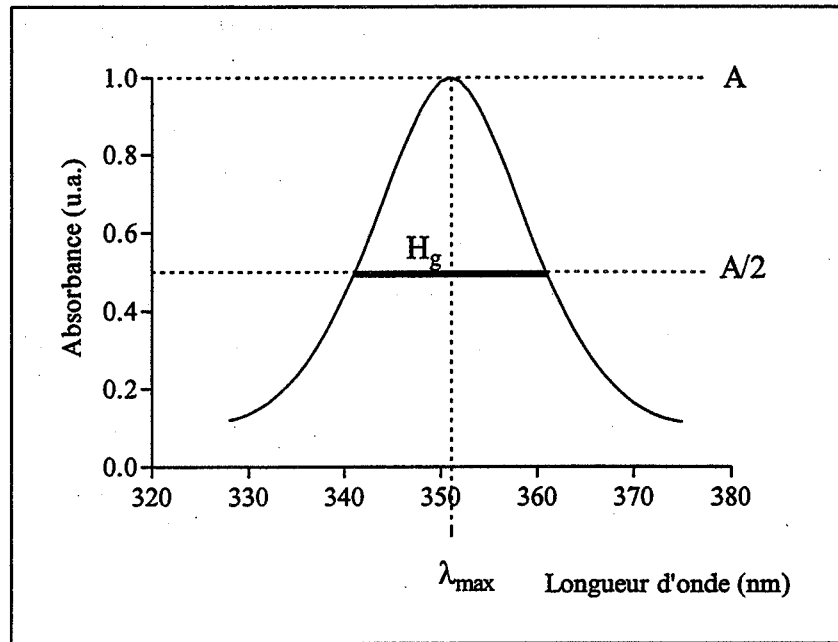


Figure II-12 : Exemple d'un pic gaussien

L'expression de la dérivée seconde est alors (cf. annexe 1a pour les calculs détaillés) :

$$\frac{d^2A}{d\lambda^2} = -\frac{2A_0}{K} \left[1 - \frac{2(\lambda_{\max} - \lambda)^2}{K} \right] \cdot \exp \left[\frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K} \right] \quad (3)$$

Il faut noter que, si on calcule la dérivée seconde de ce pic à la longueur d'onde $\lambda_{\max}$, on obtient : $\left(\frac{d^2A}{d\lambda^2} \right)_{\lambda_{\max}} = \frac{-2A_{\lambda_{\max}}}{h^2}$, soit une expression de la dérivée directement proportionnelle à l'absorbance, soit à la hauteur du pic.

Soit H_g la largeur à mi-hauteur (calcul en annexe 1b). Lorsque $A = A_0/2$, l'expression de la dérivée seconde devient alors :

$$\frac{d^2A}{d\lambda^2} = -\frac{8 \cdot A_0 \cdot \ln 2}{H_g^2} \left[1 - \frac{8 \cdot \ln 2 (\lambda_{\max} - \lambda)^2}{H_g^2} \right] \cdot \exp \left[\frac{-4 \cdot \ln 2 (\lambda - \lambda_{\max})^2}{H_g^2} \right] \quad (4)$$

L'expression de la dérivée seconde est donc fonction de la largeur à mi-hauteur du pic.

Comme l'illustre la figure II-13, plus cette largeur H_g est grande, plus la dérivée seconde est faible en valeur absolue.

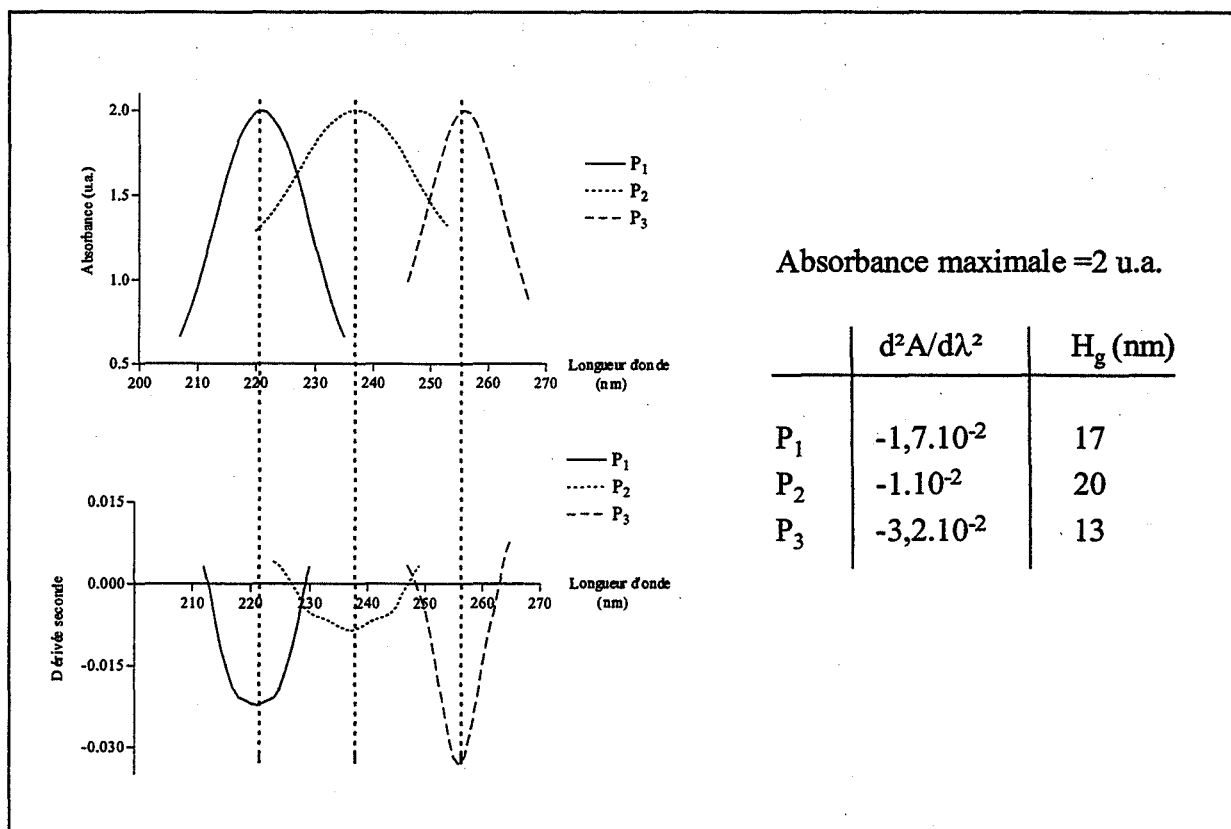


Figure II-13 : Influence de H_g sur la dérivée seconde de pics de même absorbance maximale

2.1.2.2.2. Cas réel

❖ Caractéristiques générales

Dans le cas réel d'un pic non gaussien, la courbe n'est pas toujours facilement modélisable, on peut procéder alors à une dérivation pas à pas de la courbe, avec un pas de dérivation donné, h [Thomas & Burgess, 2001] :

La dérivée première de ce pic, calculée à la longueur d'onde λ , s'exprime alors telle que :

$$\left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_\lambda = \frac{(A_\lambda - A_{(\lambda-h)})}{h}$$

La dérivée seconde, calculée à la longueur d'onde λ , peut alors s'approximer par :

$$\left(\frac{d^2A}{d\lambda^2}\right)_\lambda = \frac{\left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_{(\lambda+h)} - \left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_\lambda}{h} = \frac{(A_{(\lambda+h)} - A_\lambda) - (A_\lambda - A_{(\lambda-h)})}{h^2}$$

$$\text{Soit : } \left(\frac{dA^2}{d\lambda^2} \right)_\lambda = \frac{A_{(\lambda+h)} - A_{(\lambda-h)} - 2A_\lambda}{h^2}$$

$$\text{Si on note } A_\lambda^* = \frac{A_{(\lambda+h)} - A_{(\lambda-h)}}{2}, \text{ alors : } \left(\frac{d^2A}{d\lambda^2} \right)_\lambda = \frac{-2(A_\lambda - A_\lambda^*)}{h^2} \quad (5)$$

Dans le cas de pics non symétriques, caractérisés par A_0 à $\lambda_{\max}$, comme celui présenté en figure II-14, il n'est pas toujours possible de définir la largeur à mi-hauteur car la droite d'ordonnée $A_0/2$ ne coupe pas systématiquement le pic.

Dans ce cas, une pseudo-largeur à mi-hauteur, H , est définie comme étant la distance entre les deux points d'inflexion du pic, c'est-à-dire la distance comprise entre les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 pour lesquelles la dérivée seconde s'annule (calcul en annexe 1c).

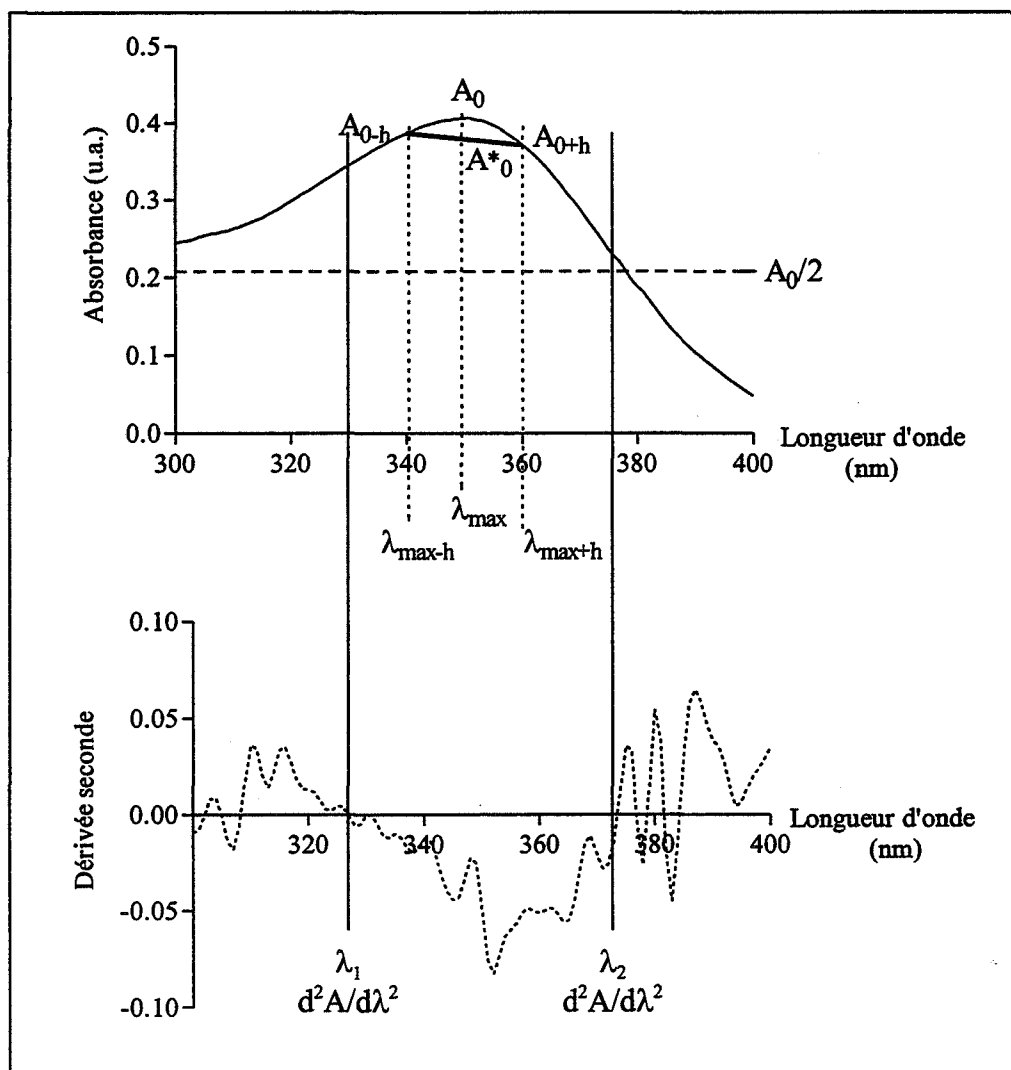


Figure II-14 : Exemple d'un pic réel non gaussien

Précisons que dans le cas d'un pic gaussien, la largeur à mi-hauteur définie quand $A = A_0/2$, et la pseudo-largeur à mi-hauteur, ont des valeurs très proches, estimées à un facteur près égal à 0,85 (calcul en annexe 1d).

❖ Influence du pas de dérivation

Comme le montre l'expression de la dérivée seconde du pic (équation 5), le pas de dérivation, h , intervient dans le calcul de la dérivée.

Le pas de dérivation, h , est un paramètre important qu'il faut donc définir le plus judicieusement possible, pour que la dérivée seconde puisse mettre en évidence tous les éléments de structuration, sans intégrer d'artefacts. De plus, h doit être choisi de telle façon que la proportionnalité observée dans le cas d'un pic Gaussien entre la hauteur du pic, et la valeur de la dérivée seconde soit respectée. En effet, cette notion est importante dans le cas de variation de concentration d'un composé dans un échantillon.

La figure II-15 présente des dérivées secondes calculées à différents pas de dérivation, pour un même spectre UV, et permet de montrer que la qualité de l'identification des éléments de structuration varie avec la valeur de h .

- Un pas trop petit ($h = 2$ nm) rend la dérivée seconde très bruitée ce qui induit une mauvaise lisibilité des spectres dérivés ; 2 nm correspond à la valeur du pas de résolution du spectrophotomètre UV-visible utilisé.
- Un pas trop grand ($h \geq 15$ nm) peut, quant à lui, masquer un élément de structuration. En effet, si le pas est plus grand que la distance comprise entre les deux points d'inflexion, la dérivée seconde ne s'annulera plus pour l'élément de structuration concerné, en l'occurrence l'épaulement situé à 240 nm.

D'autre part, le calcul de la dérivée seconde est décalé de la valeur du pas de dérivation. Par exemple, pour un spectre commençant à 200 nm, si $h = 10$ nm, le spectre dérivé commencera à 210 nm. Ainsi, si le pas de dérivation est de 20 ou 30 nm, les éléments de structuration situés avant 220 ou 230 nm ne seront pas identifiés.

- Par contre, pour $h = 5$ ou 10 nm, les deux éléments de structuration sont correctement mis en évidence.

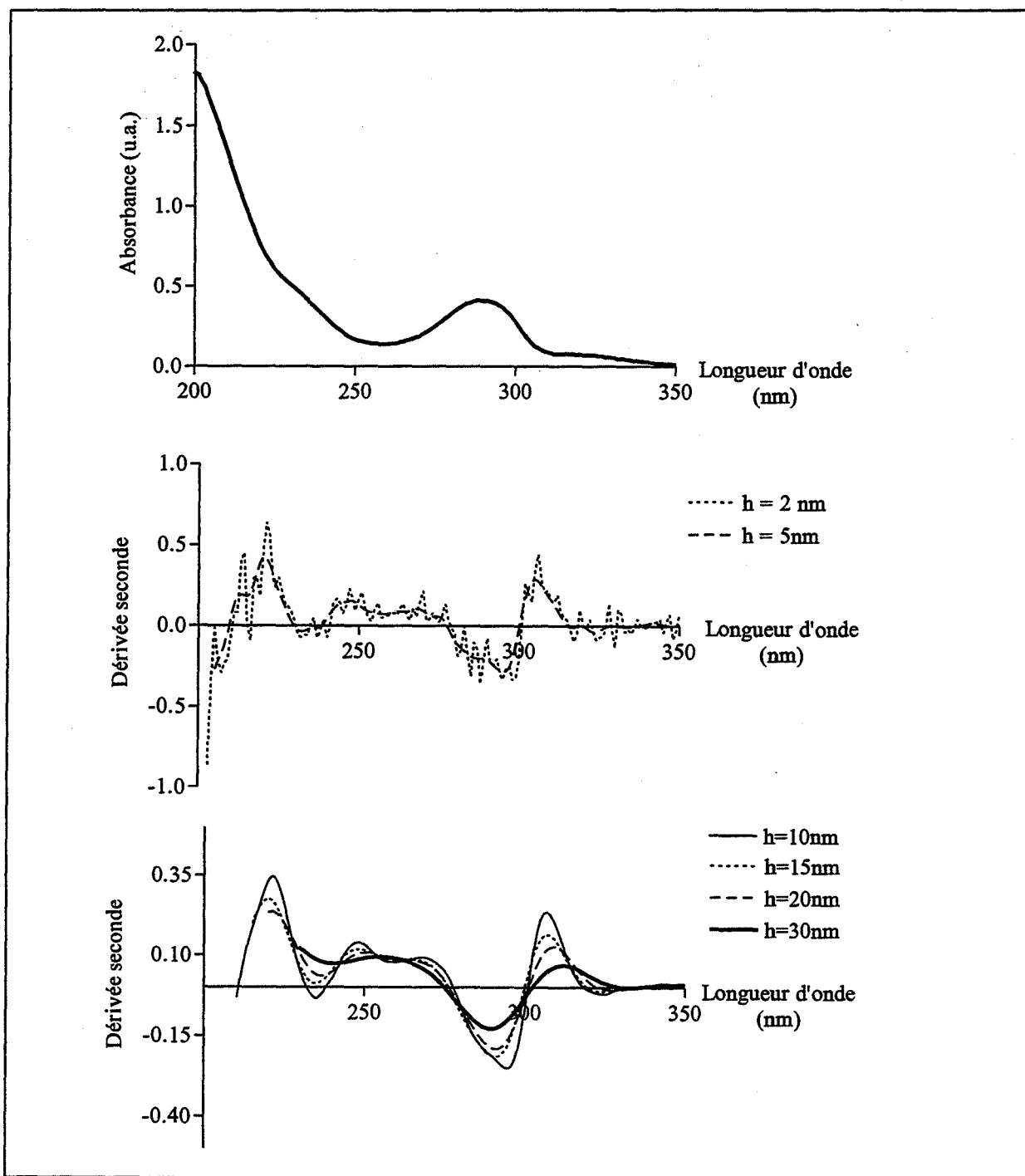


Figure II-15 : Spectre UV et dérivées secondes de l'effluent N

Un pas de dérivation de 10 nm, semblant le plus adapté à l'ensemble des spectres étudiés, a été choisi pour la suite de l'étude, les pics d'absorption en milieu aqueux étant relativement larges.

2.1.3. Elaboration d'un facteur de structuration

L'élaboration d'un facteur de structuration et, par la suite, d'une échelle de structuration, pourrait permettre de définir les différentes classes de structuration des spectres UV précédemment présentées (figure II-9), de manière quantitative, en bornant les domaines correspondants.

Mais comment définir ce facteur de structuration ?

Nous avons vu précédemment que la dérivée seconde est très pertinente pour discriminer les éléments de structuration, mais suffit-elle à les quantifier ?

La dérivée seconde étant fonction de l'absorbance (équation 5), toute proposition d'un facteur de structuration doit être indépendante de la valeur de l'absorbance. Cette remarque est particulièrement importante dans le cas de dilution d'une solution ou d'un effluent (figure II-16).

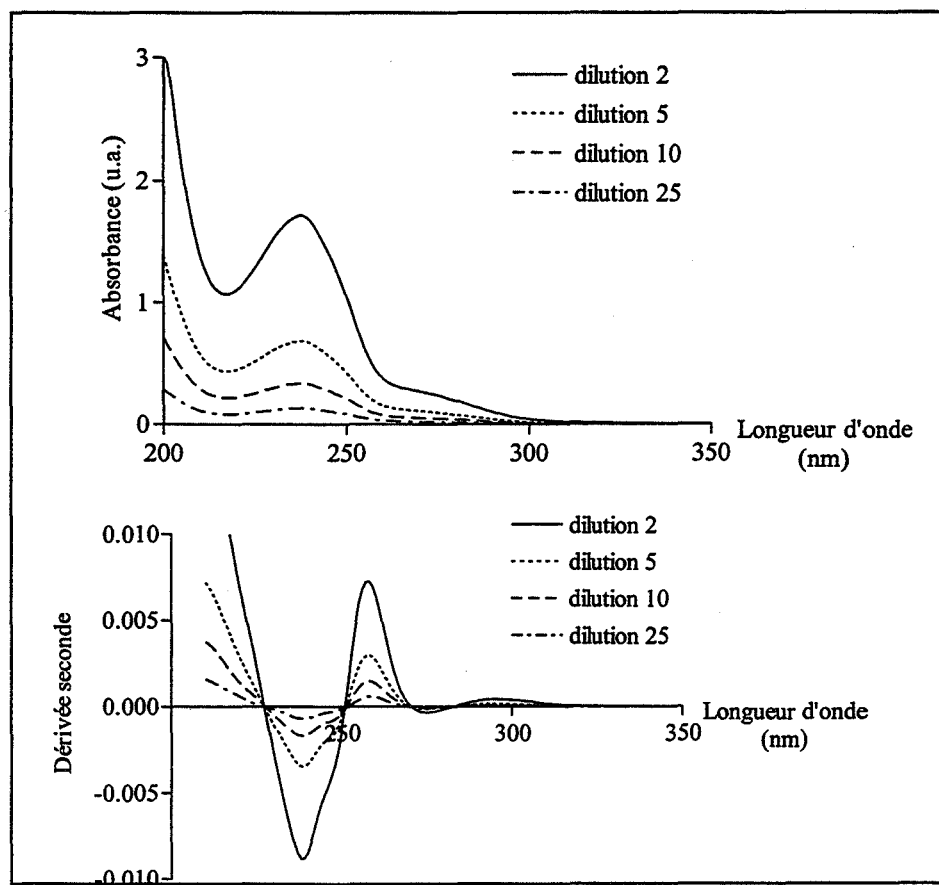


Figure II-16 : Spectres UV et dérivées secondes de l'effluent E à plusieurs dilutions.

Pour s'affranchir de ces variations d'intensité, indépendantes de la structuration, le rapport de la dérivée seconde sur l'absorbance pour une longueur d'onde caractéristique a été retenu. En effet, les résultats rassemblés dans le tableau II-1 montrent que ce rapport est pratiquement constant quelque soit l'intensité maximale du pic.

Tableau II-1 : Données relatives au pic situé à 238 nm du spectre UV présenté en figure II-16.

Dilution	Absorbance	Dérivée seconde	Dérivée seconde / Absorbance
2	1,72	$-0,882.10^{-2}$	$-5,12.10^{-3}$
5	0,688	$-0,345.10^{-2}$	$-5,01.10^{-3}$
10	0,337	$-0,169.10^{-2}$	$-5,01.10^{-3}$
25	0,133	$-0,07.10^{-2}$	$-5,26.10^{-3}$

L'invariabilité du rapport de la dérivée seconde sur l'absorbance signifie que le pas de dérivation, h , est bien choisi, puisqu'il existe une bonne proportionnalité entre la hauteur du pic et la dérivée seconde, comme dans le cas d'un pic Gaussien.

Par ailleurs, la dérivée seconde est fonction de la pseudo-largeur à mi-hauteur du pic H , le rapport précédemment présenté sera donc pondéré par H , afin de quantifier l'intensité des éléments de structuration.

Le facteur de structuration, SF , proposé est donc le suivant:

$$SF = -\frac{d_{\lambda_{\max}}^2}{A_{\lambda_{\max}}} \cdot H \quad (6)$$

Où : $A_{\lambda_{\max}}$ = Absorbance à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption relevé sur le spectre (pic ou épaulement), exprimée en u.a..

$d_{\lambda_{\max}}^2$ = Valeur de la dérivée seconde du spectre pour la même longueur d'onde caractéristique.

H = pseudo-largeur à mi-hauteur du pic ou de l'épaulement considéré, exprimée en nm.

La figure II-17 illustre cette approche.

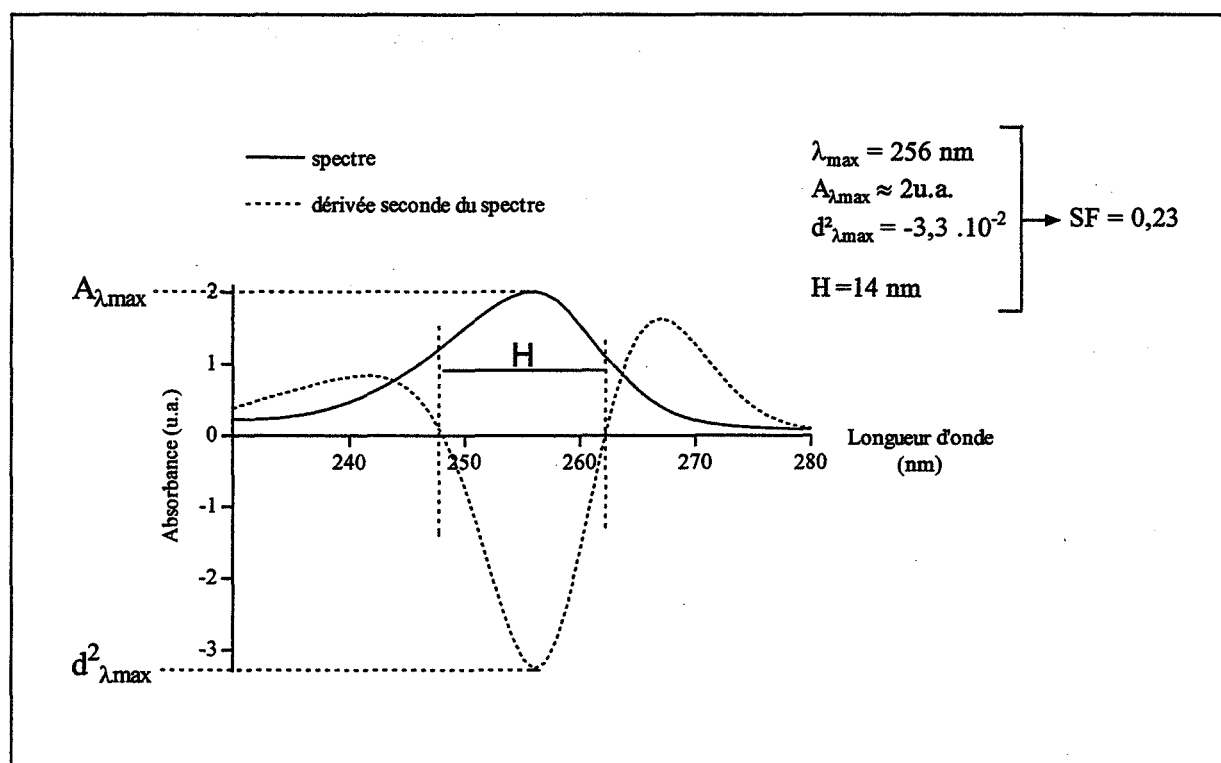


Figure II-17 : Calcul du SF

A partir de l'analyse d'une soixantaine de spectres d'échantillons différents, ainsi que de leurs dérivées première et seconde, une échelle de structuration (figure II-18) peut être proposée grâce au calcul du facteur de structuration, SF, à chaque longueur d'onde caractéristique des spectres. L'étude de la dérivée première a permis de définir la limite entre le SF d'un pic et le SF d'un épaulement, puisque la dérivée première ne s'annule que pour le maximum d'un pic (figure II-10).

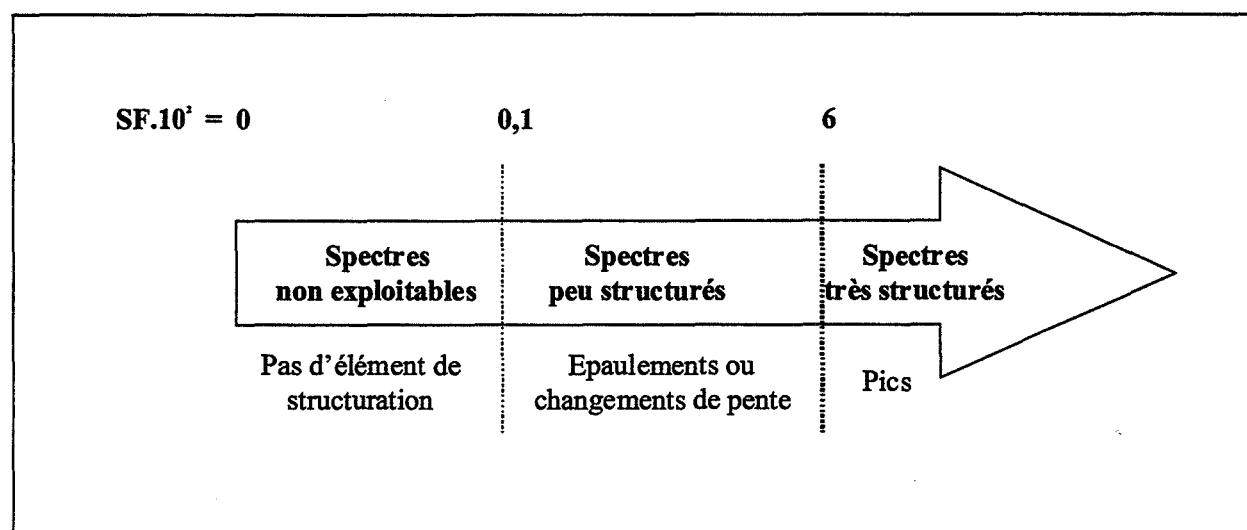


Figure II-18 : Echelle de structuration des spectres UV

Les figures II-19a, b et c présentent des exemples de spectres très structurés, peu structurés et non exploitables accompagnés des valeurs du SF.

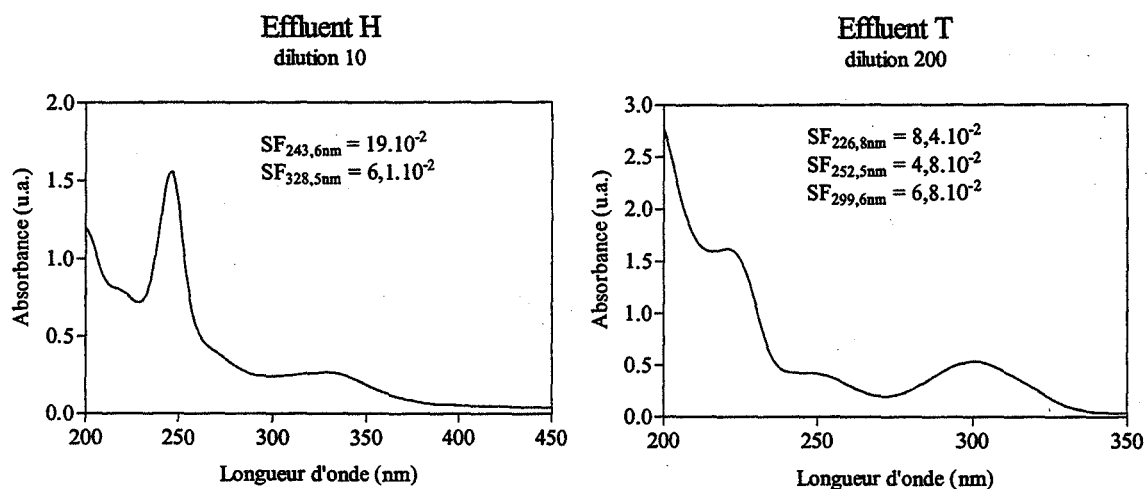


Figure II-19a : Spectres très structurés

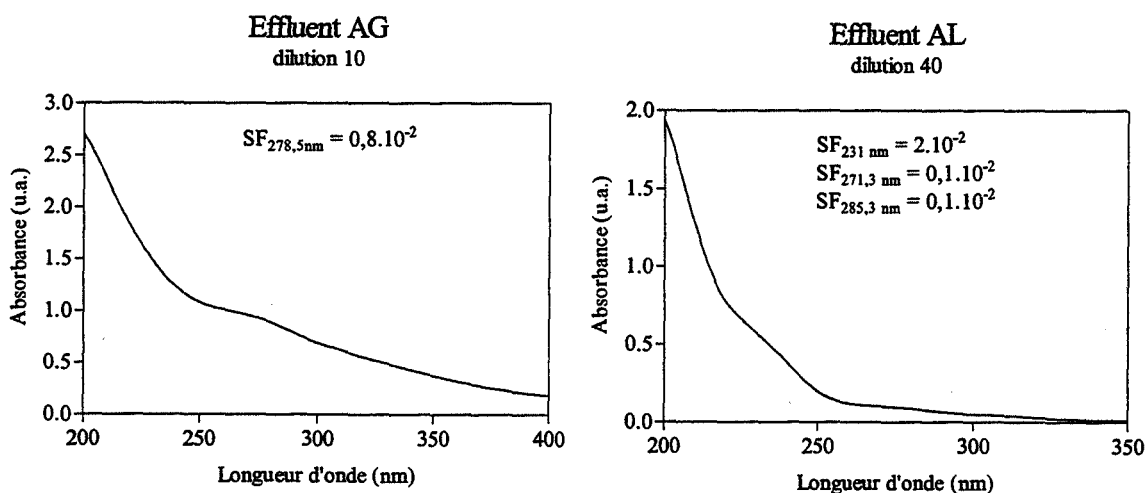


Figure II-19b : Spectres peu structurés

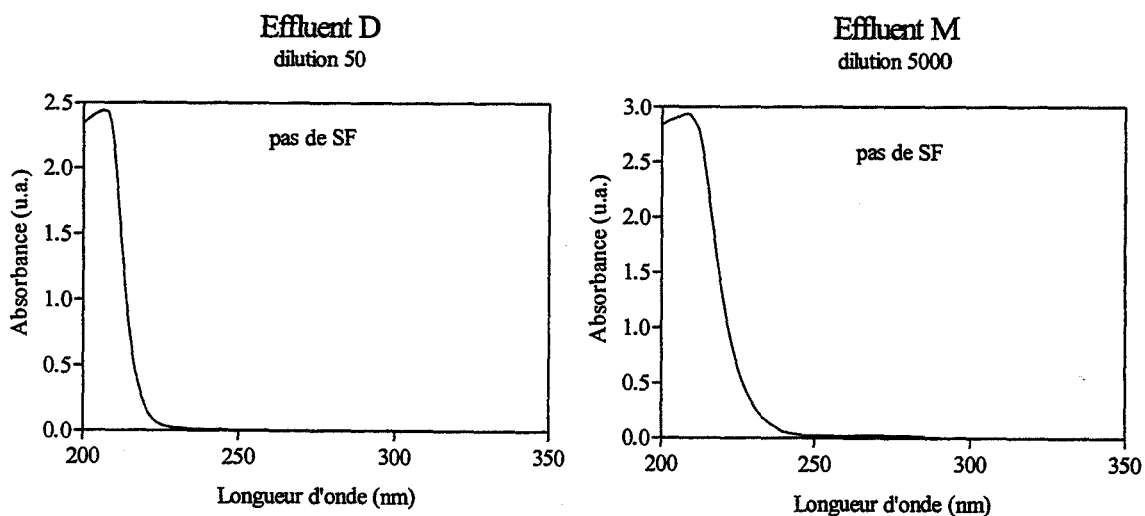


Figure II-19c : Spectres non exploitables

Il est important de préciser que si un spectre possède plusieurs éléments de structuration, son domaine de structuration global sera celui de l'élément le plus structuré. Par exemple, si un spectre possède un pic et un épaulement, comme pour l'effluent H présenté en figure II-19a, le spectre est alors considéré comme structuré.

2.2. Elaboration d'un indice de phototraitabilité

Selon la relation de Planck (relation 7), l'énergie est un paramètre important influençant la photodégradation des effluents. En effet, la longueur d'onde d'absorption est liée à l'énergie transportée par la radiation lumineuse. Dans le domaine de l'ultraviolet, la longueur d'onde absorbée par la molécule, la rend réactive, pouvant ainsi induire une dégradation du milieu.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (7)$$

Avec : h = constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s.

E = énergie mise en jeu en J

ν = fréquence de la radiation en s^{-1}

c = célérité de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s $^{-1}$

λ = longueur d'onde de la transition électronique en m

Pour définir un paramètre permettant de « prédire » l'aptitude des effluents à être photodégradés, il semble intéressant d'inclure le paramètre « énergie » dans le Facteur de Structuration précédemment défini. Pour ce faire, SF a été pondéré par un terme dérivé de l'énergie, facile à déterminer : $\lambda_{\max}$, qui est la longueur d'onde caractérisant la position du pic ou de l'épaulement considéré.

Le nouveau paramètre ainsi défini est un indice de phototraitabilité des effluents, noté I_p :

$$I_p = SF \lambda_{\max} = -\frac{d^2 A}{d\lambda^2} \cdot H \cdot \lambda_{\max} \quad (8)$$

Nous allons voir par la suite que le calcul de ce paramètre indique que, plus un effluent possède un I_p élevé, plus il est phototraitable.

2.3. Tests de phototraitabilité : étude cinétique

2.3.1. Cinétique d'une réaction photochimique

2.3.1.1. *Rappels théoriques*

Les réactions photochimiques sont des réactions initiées par l'absorption d'un photon qui s'accompagne d'une dissociation de la molécule en atomes, ou radicaux libres.

La plupart des réactions photochimiques relèvent le plus souvent d'un mécanisme en chaîne [Scacchi *et al*, 1996], rendant leur étude cinétique complexe.

Lors d'une réaction en chaîne, le terme final résulte d'une suite d'actes élémentaires se répétant, au cours desquels les produits intermédiaires (radicaux libres) sont périodiquement renouvelés par réaction avec un des réactifs.

La plupart des réactions organiques, et notamment des réactions de dissociation, sont des réactions radicalaires en chaîne, et répondent donc à des mécanismes complexes. L'un des mécanismes le plus adapté aux résultats expérimentaux et qui rend le mieux compte de ce qui se passe est le mécanisme de Rice-Herzfeld [Pannetier & Souchay, 1964], avec trois étapes bien distinctes : l'initiation, la propagation et la terminaison.

Ce mécanisme est adaptable à toutes les réactions en chaîne, les réactions initiées par une radiation lumineuse ne constituant qu'un cas particulier.

A chaque étape réactionnelle, E, on peut associer une constante de vitesse k.

❖ L'initiation photochimique :



Pour avoir lieu, cette étape nécessite l'absorption par la molécule M, d'une radiation électromagnétique ($h\nu$) de longueur d'onde appropriée (loi de Grotthus-Draper). Un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé, pouvant alors subir une transformation chimique [Braun *et al*, 1986], par exemple une dissociation en deux radicaux libres $R_1^\bullet$ et $R'_1^\bullet$, due à une rupture de liaison carbone-carbone.

La vitesse de cette étape est directement proportionnelle au rendement quantique (ϕ) et à l'intensité lumineuse absorbée (I_a) [Scacchi *et al*, 1996].

$$-\frac{d[M]}{dt} = \phi \cdot I_a \quad (9)$$

L'intensité lumineuse absorbée est un paramètre important dépendant du flux photonique (nombre total de photons émis par unité de temps).

Le rendement quantique ϕ d'un processus photochimique s'identifie au rapport du nombre de molécules qui réagissent selon ce processus, au nombre de photons absorbés par le système pendant le même temps [Braun *et al*, 1986].

La valeur de ce rendement dépend du mécanisme des réactions photochimiques :

- $\phi = 1$, si chaque photon absorbé produit une transformation ;
- $\phi < 1$, si d'autres processus de désactivation ou d'autres réactions entrent en compétition avec la transformation photochimique étudiée ;
- $\phi > 1$, si une réaction en chaîne se produit à partir d'un produit primaire (radical), car un photon ne peut exciter qu'une seule molécule.

❖ **La propagation** : le radical R_1^* ne joue aucun rôle dans la réaction en chaîne, contrairement au radical R_1^* qui initie la chaîne suivante.



Cette étape consiste à régénérer le radical R_1^* qui entame alors une nouvelle séquence, etc.... sauf s'il y a rupture de chaîne ; dans ce cas il y a terminaison de la réaction.

❖ **La terminaison** : cette étape peut se dérouler de trois façons différentes selon la rupture de la chaîne.



En fonction de ces différentes constantes de vitesse, des concentrations en $[M]$, $[R_1^\bullet]$ et $[R_2^\bullet]$ et de l'intensité lumineuse, il est alors possible de calculer la vitesse de dégradation du produit M , et l'ordre de la réaction.

L'équation globale de la vitesse v , de dégradation de M s'écrit (Pannetier et Souchay, 1964) :

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = k_1 \cdot I_a + k_2 \cdot [R_1^\bullet] \cdot [M] \quad (10)$$

Selon ce mécanisme réactionnel, l'expression de la vitesse v , calculée selon l'équation 10, d'une réaction photochimique radicalaire en chaîne, et l'ordre de la cinétique dépendent du mode de terminaison de la réaction en chaîne (tableau II-2).

Tableau II-2 : Vitesses de dégradation en fonction de l'étape de terminaison [Pannetier & Souchay, 1964]

Etape de terminaison	Vitesse de dégradation du composé initial	Ordre de réaction
E_{4a}	$-\frac{d[M]}{dt} = v_a = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_{4a}}} \cdot [M] \cdot I_a^{\frac{1}{2}}$	3/2
E_{4b}	$-\frac{d[M]}{dt} = v_b = k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_{4b}}} \cdot I_a^{\frac{1}{2}}$	1/2
E_{4c}	$-\frac{d[M]}{dt} = v_c = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{2k_{4c}}} \cdot [M]^{\frac{1}{2}} \cdot I_a^{\frac{1}{2}}$	1

Nous remarquons, que la puissance affectée au produit ($[M] \cdot I_a$) dicte l'ordre de la réaction.

Ces équations de vitesse confirment le niveau de complexité de la cinétique de réactions photochimiques. Il est de plus, pratiquement impossible, de connaître expérimentalement tous les paramètres (constantes de vitesse des différentes étapes) intervenant dans le calcul de la vitesse de réaction, surtout dans le cas d'effluents industriels (mélanges complexes). En effet, dans ce cas, plusieurs réactions en chaîne parallèles peuvent avoir lieu, multipliant ainsi le nombre de paramètres à déterminer.

D'autres auteurs [Guittoneau *et al*, 1988] considèrent que la cinétique d'une réaction chimique est dictée par la vitesse de l'étape d'initiation photochimique.

De ce fait, l'équation de la vitesse de dégradation d'un composé M s'exprime alors comme la vitesse de l'étape d'initiation (équation 9):

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{\phi \cdot I_a}{V} \quad (11)$$

avec $[M]$ = concentration en composé M en mol.L⁻¹

ϕ = rendement quantique

I_a = intensité de la radiation lumineuse absorbée en Einstein.L⁻¹.s⁻¹

V = volume de la solution irradiée en mL

Or, $I_a = I_0 - I$ et $A = \log \frac{I_0}{I}$, alors l'expression devient :

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{\phi \cdot I_0}{V} (1 - e^{-2,3 \cdot \varepsilon \cdot r \cdot l [M]}) \quad (12)$$

avec I_0 = intensité de la radiation lumineuse incidente en Einstein.L⁻¹.s⁻¹

I = intensité de la radiation lumineuse transmise en Einstein.L⁻¹.s⁻¹

A = absorbance en u.a.

ε = coefficient d'absorptivité du composé M

l = épaisseur du film irradié en cm

r = coefficient de réflexion de l'intensité lumineuse due à la paroi interne du réacteur

Beltran *et al* [1997] utilisent la même équation de vitesse de dégradation du composé M, (équation 12), adaptée à des eaux résiduaires industrielles, dont ils estiment la concentration par la valeur de la DCO. Cette estimation de la concentration est critiquable, car la DCO est un paramètre global qui ne permet pas d'apprécier la qualité du milieu : même si l'E.R.I. a été dégradée, en donnant naissance à des produits de dégradation, et que la toxicité du milieu a diminué, la DCO peut rester stable.

2.3.1.2. Approches expérimentales

Plusieurs auteurs [Chen *et al*, 1997; Chu & Ma, 1998] ont travaillé sur des cinétiques de réactions photochimiques, le plus souvent de produits purs, avec ou sans ajout d'oxydant. Le tableau II-3 regroupe les différents modèles rencontrés dans la littérature concernant des réactions de photolyse directe (sans ajout d'oxydant).

Tableau II-3 : Exemples de modèles de vitesse de dégradation de composés par photolyse.

Auteurs	Composés étudiés	Conditions expérimentales	Vitesse de dégradation
Chen et al (1997)	- Solution de phénol à 25 mg/L, - Effluents contenant de 30 à 400 mg/L de phénol	- Réacteur en quartz - Lampe à haute pression de mercure - 10 minutes d'irradiation entre 313 à 456 nm - pH initial = 3,5	$-\frac{d[\text{phénol}]}{dt} = k_{ap} \cdot [\text{phénol}]$ La réaction de photolyse de ces composés suit une cinétique d'ordre 1 apparent
Chu et Ma (1998)	Colorants à 50 mg/L : - 2 anthraquinoniques - 3 azoïques - 1 azoïque-Cu	- Réacteur en quartz, - Lampe à basse pression de mercure, - 360 minutes d'irradiation à 253,7 nm - pH initiaux testés : 4, 7 et 10	$-\frac{d[D]}{dt} = [D](k_{OH^\bullet} \cdot [OH^\bullet] + k_{OOH^\bullet} \cdot [OOH^\bullet])$ La réaction étant de pseudo-ordre 1, la vitesse peut alors s'écrire : $-\frac{d[D]}{dt} = k[D]$

Le tableau II-3 montre que les études réalisées sur des réactions de photolyse, quelles que soient les lampes utilisées et les composés étudiés, définissent ces réactions comme simples, en les assimilant à des réactions d'ordre 1 apparent. Cependant, de nombreux paramètres interviennent sur ces vitesses de dégradation, notamment :

- Le pH, qui est l'un des facteurs les plus importants, pour les phénols, mais aussi pour les colorants : plus le pH est élevé, plus leur dégradation est rapide car les ions H^+ sont des pièges à radicaux libres.
- L'intensité de la radiation lumineuse : le flux photonique doit être suffisamment important pour permettre la réaction de photolyse.

2.3.2. Exploitation des spectres UV et estimation du temps de demi-réaction

2.3.2.1. *Exemples de résultats de tests de traitabilité*

La figure II-20 représente les spectres UV au début et à la fin du test de traitabilité pour des effluents représentant chaque groupe de structuration précédemment défini.

Le temps d'irradiation diffère selon les effluents étudiés : il est fonction de l'évolution des spectres UV pendant le test de photo-dégradation ; trois cas ont été rencontrés :

- Pas d'évolution du spectre UV : un temps d'irradiation de 30 minutes est alors arbitrairement fixé.
- Evolution notable des spectres UV avec ou sans point isobestique (point de concours de plusieurs spectres signifiant une conservation de la qualité de l'effluent) [Gallot & Thomas, 1993; El Khorassani *et al*, 1998; Vaillant, 2000] :
 - Pas de point isobestique : le temps d'irradiation sera le temps nécessaire à la disparition des éléments de structuration ;
 - Présence d'un ou plusieurs point(s) isobestique(s) : le temps d'irradiation sera le temps nécessaire au « décrochage » du ou des point(s) isobestique(s).

Un temps maximal d'irradiation a cependant été fixé à 40 minutes.

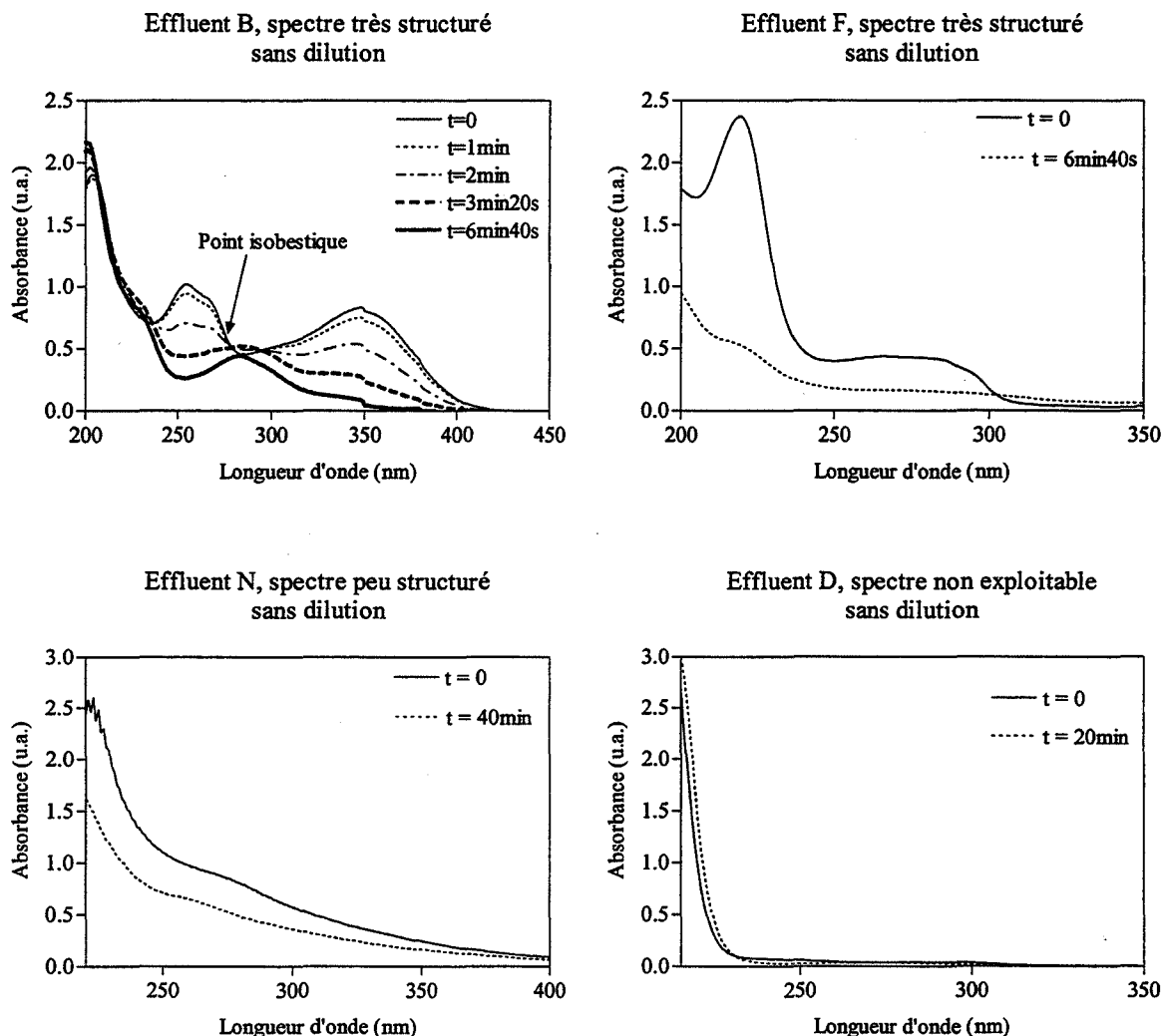


Figure II-20 : Spectres UV en début et fin de test de traitabilité.

L'évolution des spectres UV-visible au cours du test de photo-dégradation (figure II-20) fait apparaître plusieurs comportements pour la dégradation de ces effluents en fonction de leur classe de structuration :

- ❖ Pour les effluents ayant un spectre très structuré (B et F), l'absorbance a diminué sur l'ensemble du spectre, dans un temps relativement court, ce qui signifie que le ou les composés de départ ont été dégradés, au moins partiellement. Pour l'effluent B, on observe en plus, un « décrochage » du point isobestique, accompagné d'un changement de l'allure des spectres après 3 minutes d'irradiation, ce qui signifie qu'il y a dégradation du produit initial entraînant la formation de sous-produits (épaulement apparaissant vers 280 nm).
- ❖ Pour l'effluent dont le spectre est peu structuré (N), la diminution de l'absorbance est moindre, et nécessite un temps d'irradiation plus long.
- ❖ Pour l'effluent D dont le spectre est non exploitable, il n'y a aucune modification de l'allure du spectre et aucune diminution de l'absorbance : cet effluent ne semble pas avoir été dégradé.

Ces résultats tendent à mettre en évidence une première relation existant entre la structuration du spectre UV et la photodégradation potentielle de l'effluent correspondant : plus un effluent présente un spectre structuré, plus il est facilement photo-dégradable.

2.3.2.2. Estimation de la concentration des E.R.I.

Comme nous l'avons vu précédemment (tableau II-3), pour un certain nombre de composés, la vitesse de dégradation par voie photochimique peut s'exprimer sous la forme :

$$-\frac{dC}{dt} = K_{ap} \cdot C \quad (13)$$

avec C = concentration du composé

K_{ap} = constante apparente de vitesse de dégradation du composé

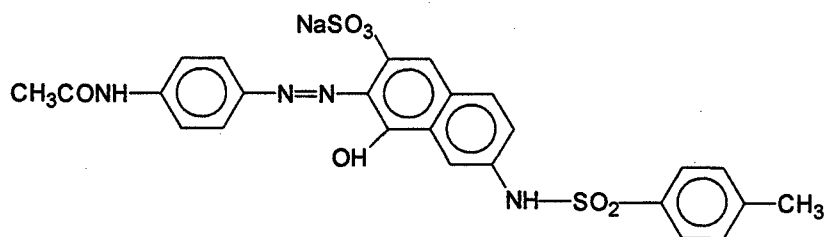
La cinétique de dégradation du composé étudié est alors considérée comme étant d'ordre 1 apparent (équation 13). Mais dans le cas de mélanges, il faut estimer la concentration C du ou des composés majoritaires.

Lors de ce travail, le suivi du test de traitabilité par photodégradation UV des effluents est assuré par l'acquisition de spectres UV-visible à intervalles de temps réguliers.

Parmi les méthodes d'exploitation des spectres UV-visible, la méthode la plus simple pour estimer la concentration d'un composé est la méthode de mesure d'une valeur d'absorbance à une longueur d'onde donnée (loi de Beer-Lambert). Cette méthode est cependant très limitée dans le cas de mélanges complexes où les interférences peuvent ne pas être négligeables [Thomas *et al*, 1993].

Afin d'évaluer l'importance de ces interférences, deux solutions modèles ont été étudiées : une solution d'un colorant azoïque pur (solution d'acide violet à 50 mg/L) et un effluent industriel (H).

Formule de l'acide violet :



La figure II-21 présente l'évolution des spectres UV-visible du colorant et de l'effluent au cours du temps d'irradiation.

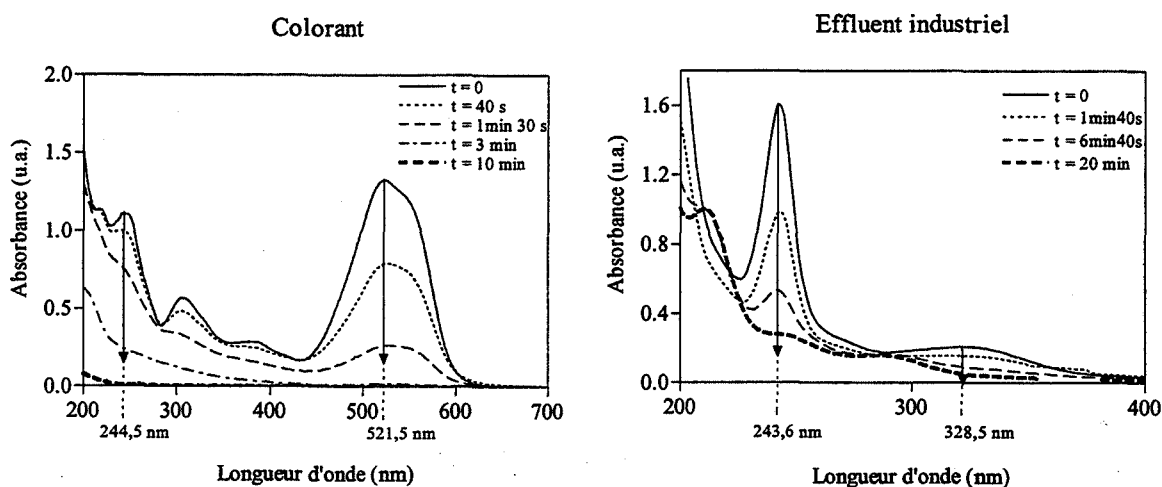


Figure II-21 : Evolution des spectres au cours du test de phototraitabilité

La figure II-21 fait apparaître un comportement différent du colorant et de l'effluent au cours de la photodégradation :

- Pour le colorant, de manière globale, l'absorbance diminue sur l'ensemble du domaine spectral au cours de la photodégradation. A la fin du test ($t = 10$ minutes), l'absorbance est très faible voire nulle sur le domaine spectral étudié (200-700 nm). Ceci laisse donc supposer que le colorant a été totalement dégradé par irradiation UV. Plus précisément, la diminution de l'absorbance à 521,5 nm correspond à la décoloration de la solution observée lors du test. L'estimation de la concentration par la mesure de l'absorbance à cette longueur d'onde peut alors permettre de suivre la disparition du colorant. Par ailleurs, la disparition de l'absorbance à 244,5 nm (après 10 minutes d'irradiation) est plus lente qu'à 521,5 nm (après 3 minutes d'irradiation). Ces différences de vitesses peuvent s'expliquer par :
 - la formation de produits de dégradation (oxydation) de masse moléculaire plus faible tels que des acides carboxyliques qui, absorbant vers 200 nm, interfèrent avec le produit initial.
 - la présence de réactions de dégradation "en chaîne" de cinétiques variables.

Dans les deux cas, la formation de sous-produits, qui peuvent être en grand nombre, induit une matrice dissoute complexe, source d'interférences (dans l'UV principalement) dont il faut tenir compte.

- Pour l'effluent industriel, à la fin du test ($t = 20$ minutes), l'élément de structuration présent à 328,5 nm a pratiquement disparu : la concentration peut donc être directement estimée par l'absorbance à cette longueur d'onde. Par contre, pour le pic situé à 243,6 nm, un épaulement persiste en fin de test, correspondant probablement à des résidus du produit initial non dégradé. Il apparaît de plus, deux épaulements marqués vers 215 et 292 nm, absents du spectre initial, pouvant également s'expliquer par l'évolution de la matrice organique, notamment par la formation de produits de dégradation. Dans ce cas, la correction de ces interférences doit alors également être intégrée lors de l'estimation de la concentration.

En résumé, deux cas de figure apparaissent de ces observations qualitatives :

- en l'absence d'interférences, la mesure directe de l'absorbance à une longueur d'onde caractéristique permet d'estimer la concentration recherchée,
- en présence d'interférences, il convient de réduire leurs effets par l'utilisation de méthodes adaptées, présentées ultérieurement.

❖ *Estimation de la concentration par la mesure directe de l'absorbance*

La figure II-22 présente l'évolution de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation pour deux longueurs d'onde caractéristiques du colorant et de l'effluent industriel (figure II-20).

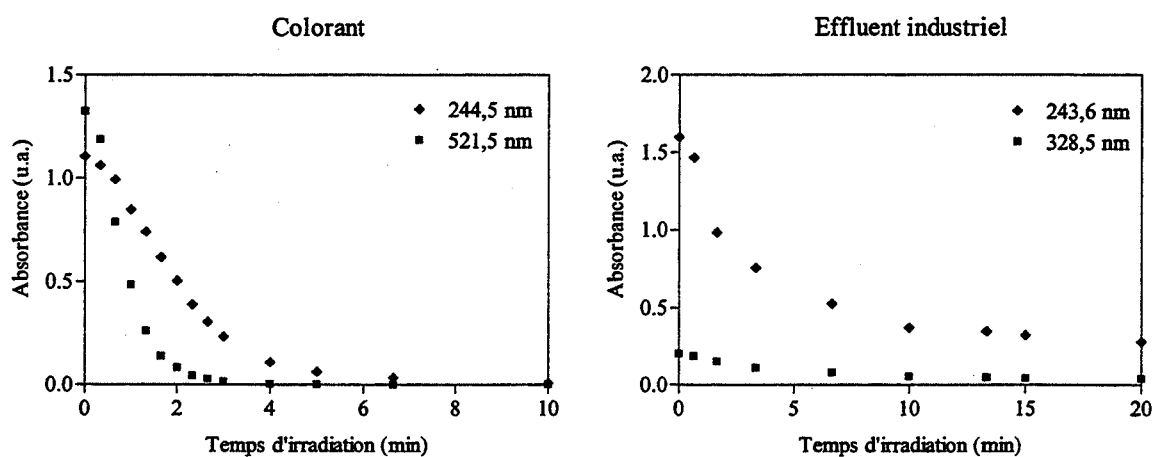


Figure II-22 : Evolution de l'absorbance au cours du test de traitabilité

L'évolution de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation se décompose en deux parties distinctes : une zone linéaire de pente plus ou moins forte dans les premières minutes d'irradiation, puis un plateau en fin de test.

Nous pouvons également observer, dans certains cas, un temps de latence en début de réaction, pendant lequel la diminution de l'absorbance est très lente.

L'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 apparent a été testée, et les graphes $\ln(A_0/A_t) = f(t)$ sont tracés pour le colorant et l'effluent à ces deux longueurs d'onde (figure II-23).

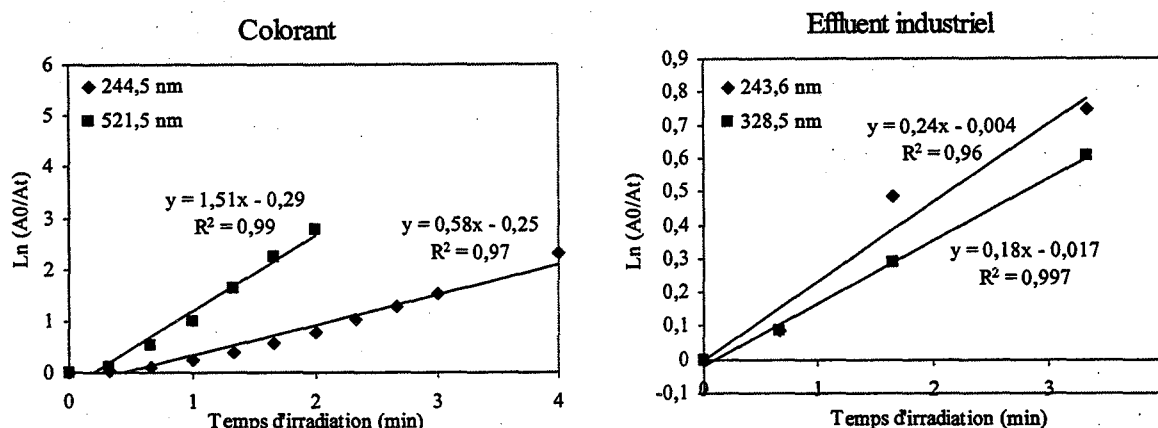


Figure II-23 : Cinétique de dégradation basée sur le suivi de l'absorbance

La figure II-23 montre que :

- Les droites de régression ne passent par l'origine, ce qui s'explique par le temps de latence en début de réaction (figure II-22) : la dégradation est très lente en début de test.
- Pour le colorant, un bon ajustement linéaire est observé aux deux longueurs d'onde étudiées, et valide l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 apparent. Cependant, la diminution de l'absorbance à 521,5 nm est environ trois fois plus rapide qu'à 244,5 nm, ce qui tend à confirmer la présence d'interférences (produits de dégradation) à 244,5 nm.
- Pour l'effluent industriel, les corrélations observées sont réalisées sur un nombre plus réduit de mesures : l'ajustement linéaire est acceptable à 328,5 nm, mais à 243,6 nm la dispersion des points autour de la droite de corrélation est plus importante. Ceci traduit également la présence d'interférences, dues à l'évolution de la matrice organique complexe par l'apparition notamment de produits de dégradation. L'estimation de la concentration par la mesure de l'absorbance à 243,6 nm n'est donc pas adaptée.

Plus généralement, on constate que plus la longueur d'onde caractéristique est située vers les grandes longueurs d'onde, plus le risque d'interférences est faible, et que, de ce fait, l'estimation de la concentration par la mesure directe de l'absorbance est alors envisageable.

❖ Correction des interférences

Pour corriger les interférences, plusieurs méthodes ont été proposées. Outre les méthodes à deux longueurs d'onde [Thomas *et al.*, 1993] qui permettent dans certains cas de compenser l'effet des MES ou des colloïdes, les méthodes dérivées ont été largement étudiées [Bosh Ojeda *et al.*, 1995 ; Thomas & Burgess, 2002]. La dérivée seconde est notamment intéressante car elle permet d'éliminer les interférences linéaires [Hawthorne, 1984] tout en amplifiant corrélativement les signaux faibles (cf. partie II, § 2.2.2.).

Deux autres méthodes plus simples permettent de compenser l'absorbance de la matrice organique : la méthode de Allen (méthode dite de Morton et Stubb) et la méthode proposée par Oumedjbeur et Thomas [1989] basées sur le calcul de la hauteur du pic en approximant la base de ce pic de manière linéaire ou polynomiale d'ordre 3.

La méthode semi-déterministe dite méthode de déconvolution spectrale (Thomas, 1995) permet également de modéliser les interférences d'origine physique et chimique (linéaires ou non), mais demande une bonne connaissance préalable des milieux étudiés [Thomas & Burgess, 2002]. Elle n'a donc pas pu être testée dans le cadre de ce travail.

♦ Correction des interférences linéaires

➤ Méthode de Allen : estimation de la concentration par la hauteur du pic

La méthode de Allen consiste à calculer la hauteur d'un pic à partir de l'absorbance à trois longueurs d'onde (figure II-24) et considère comme linéaires les interférences dans le domaine (λ_2, λ_3).

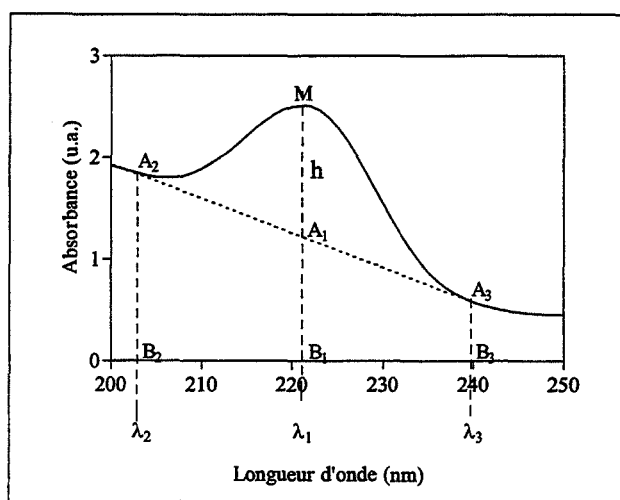


Figure II-24 : Méthode de Allen

A la longueur d'onde caractéristique, les interférences sont représentées par le segment A_1B_1 .

La hauteur du pic, h , égale à A_1M , se calcule de la manière suivante : $A_1M = |B_1M| - |A_1B_1|$, avec :

$$A_1B_1 = A_2B_2 \cdot \frac{(\lambda_1 - \lambda_3)}{(\lambda_2 - \lambda_3)} + A_3B_3 \cdot \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \quad (14)$$

La concentration du produit représentée par le pic est estimée par la valeur de la hauteur de ce pic. La figure II-25 présente l'évolution de cette hauteur, h , en fonction du temps d'irradiation.

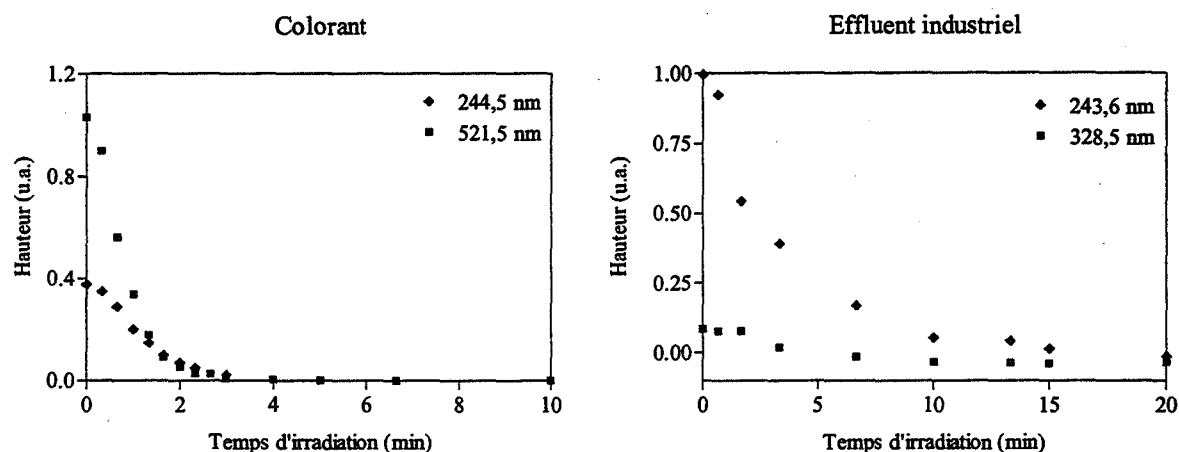


Figure II-25 : Evolution de la hauteur du pic au cours du temps d'irradiation

On retrouve les mêmes zones précédemment observées soit, une zone linéaire de pente forte, suivie d'un plateau. Cependant, pour des pics de faible intensité comme le pic situé à 328 nm pour l'effluent, cette méthode n'est pas adaptée. En effet, la figure II-25 indique des valeurs négatives de la hauteur dès 5 minutes d'irradiation, ce qui signifie que l'épaule caractéristique du composé possède une absorbance inférieure à celle affectée aux interférences.

Dans les premières minutes d'irradiation, l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 apparent est testée (figure II-26).

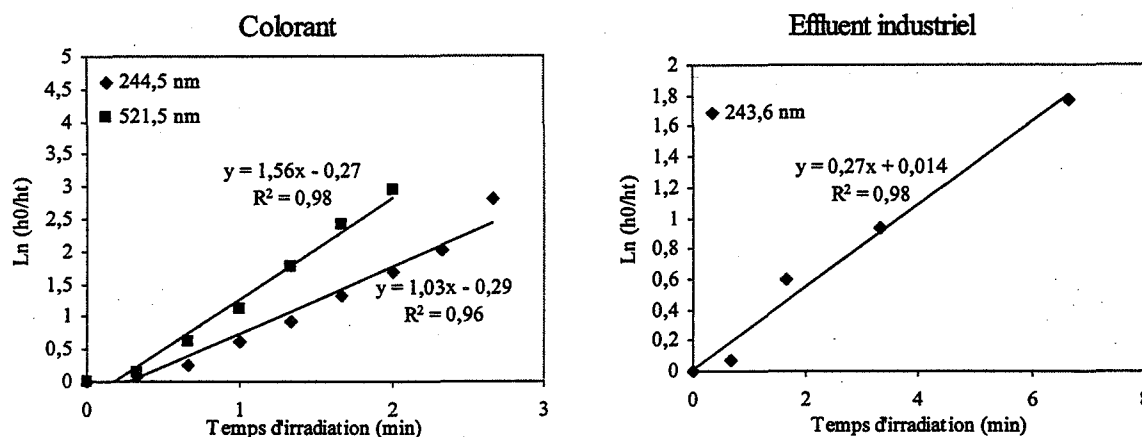


Figure II-26 : Suivi de la cinétique de dégradation basée sur le suivi de h

La figure II-26 montre que :

- Pour le colorant, l'ajustement linéaire est aussi bon que précédemment. Cependant, à 244,5 nm, le domaine de linéarité est moins étendu, ce qui suppose que cette méthode a mieux compensé les interférences dans les premières minutes d'irradiation.
- Pour l'effluent industriel, le domaine de linéarité est étendu ($\lambda = 243,6$ nm) ce qui confirme l'élimination des interférences et valide l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 apparent. Par contre, pour le pic à 328,5 nm, aucune conclusion ne peut être dégagée compte-tenu de la faible valeur des hauteurs mesurées.

En conclusion, cette méthode permet de corriger les interférences linéaires (au moins partiellement) et donc dans ce cas d'estimer la concentration recherchée. Par contre, elle ne peut pas être utilisée de façon systématique, en particulier pour des pics de faible intensité, et des épaulements.

➤ Méthode de la dérivée seconde

La dérivée seconde permettant l'amplification des signaux faibles, peut potentiellement résoudre le problème lié aux pics de faible absorbance et aux épaulements.

La figure II-27 présente l'évolution des dérivées secondes aux deux longueurs d'onde caractéristiques du colorant et de l'effluent industriel au cours du temps d'irradiation.

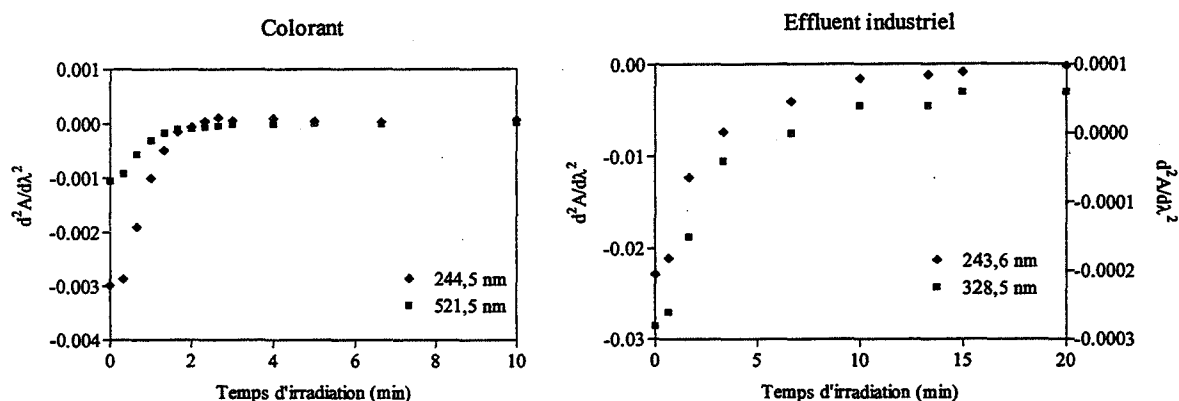


Figure II-27: Evolution des dérivées secondes au cours du test de traitabilité.

La figure II-27 montre que, contrairement à la méthode de Allen, la méthode de la dérivée seconde est utilisable pour des pics de faible intensité puisqu'elle permet l'amplification des signaux faibles.

Dans le cas d'un suivi des dérivées secondes au cours du test de traitabilité (figure II-27), l'étude cinétique est réalisée jusqu'à l'annulation de la valeur de la dérivée seconde, c'est-à-dire jusqu'à la dégradation complète du composé initial. Le tableau II-4 définit les plages de temps pour lesquelles l'étude cinétique est effectuée.

Tableau II-4 : Zones d'étude en fonction du suivi de la dérivée seconde

	Colorant		Effluent industriel	
λ (nm)	244,5	521,5	243,6	328,5
Zone de linéarité (min)	0-2	0-2,7	0-20	0-5

Dans les domaines de temps ainsi définis, l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 apparent a été testée en représentant les graphes $\text{Ln}(d^2A/d\lambda^2)=f(t)$ (figure II-28).

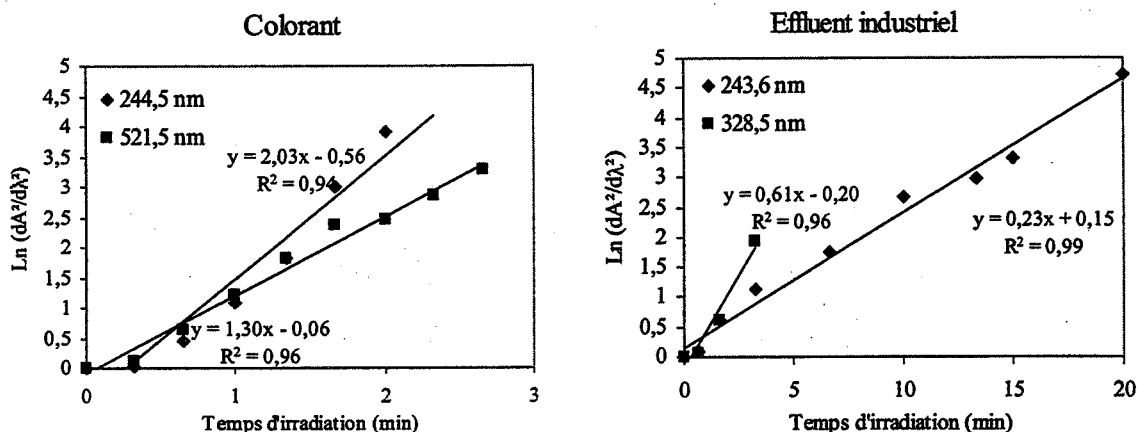


Figure II-28 : Cinétique de dégradation basée sur le suivi de la dérivée seconde des spectres

La figure II-28 montre que :

- Concernant le colorant, les pentes des droites sont toujours différentes pour les deux longueurs d'onde (facteur 1,5). De plus, la corrélation obtenue à 244,5 nm n'est pas améliorée, ce qui signifie que le signal des interférences n'est pas linéaire (dérivée des interférences non nulle).
- Concernant l'effluent industriel, la corrélation obtenue à $\lambda=243,6$ nm est satisfaisante et améliorée par rapport aux précédentes, ce qui montre que cette méthode est adaptée à ce cas.

Par rapport à la méthode de Allen, la méthode de la dérivée seconde apparaît d'autant plus adaptée que le milieu étudié est complexe.

- ♦ Correction des interférences non linéaires par la méthode de restitution polynomiale de la base du pic [Oumedjbeur et Thomas, 1989]

Cette méthode dérive de la méthode dite de Allen (figure II-29) puisqu'elle permet de calculer la hauteur d'un pic à partir de l'absorbance à trois longueurs d'onde en considérant comme non linéaires les interférences dans le domaine (λ_2 , λ_3) par approximation de la base du pic par un polynôme de troisième degré de la forme :

$$y = \sum_{i=1}^n k_n \cdot x^m$$

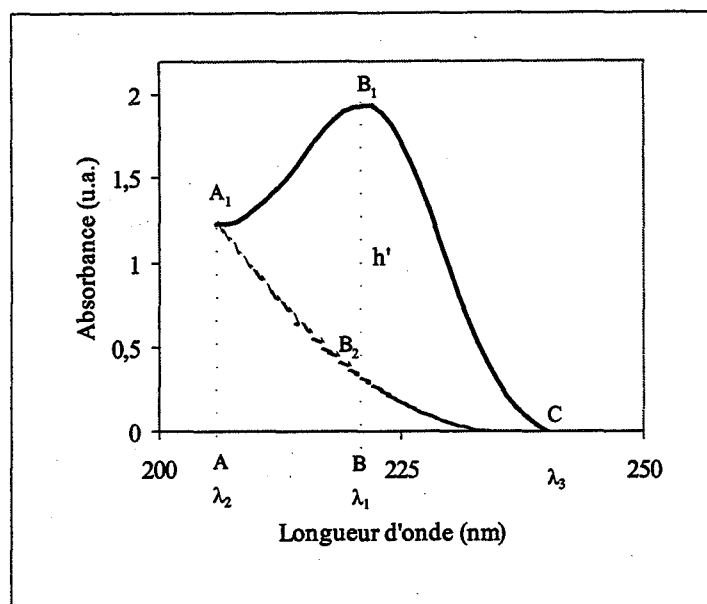


Figure II-29 : Méthode de restitution polynomiale de la base du pic

A la longueur d'onde caractéristique, les interférences sont représentées par le segment A_1B_1 .

La hauteur du pic, h' , égale à B_1B_2 , se calcule de la manière suivante : $B_1B_2 = |B_1B| - |BB_2|$

$$\text{Avec: } BB_2 = \frac{(\lambda_3 - \lambda_1)^3}{(\lambda_3 - \lambda_2)^3} \cdot AA_1 \quad (15)$$

La concentration du produit représenté par le pic est estimée par la valeur de la hauteur de ce pic, soit B_1B_2 .

La figure II-30 présente l'évolution de cette hauteur en fonction du temps d'irradiation.

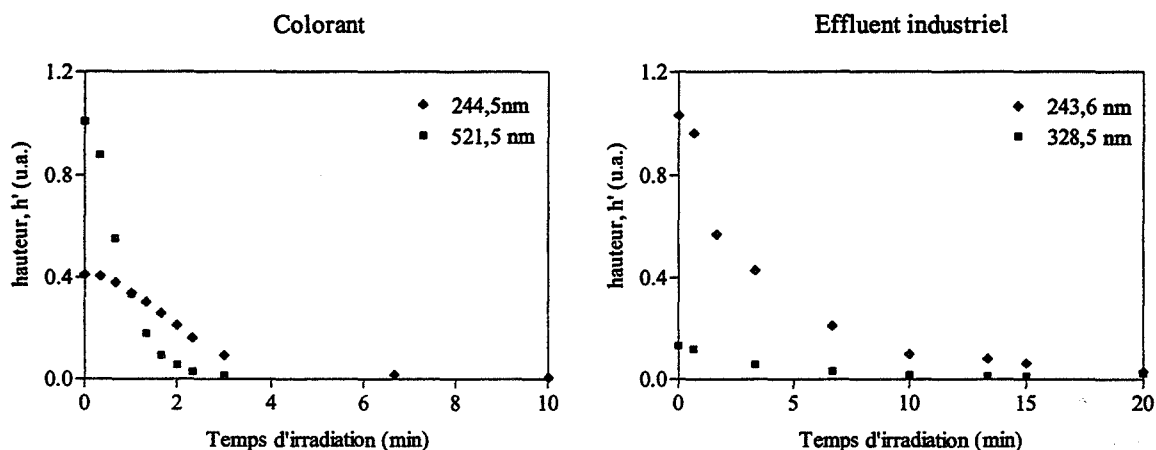


Figure II-30 : Evolution de la hauteur du pic, h' , en fonction du temps d'irradiation

Contrairement à la méthode de Allen (figure II-25), la figure II-30 montre que cette méthode permet de suivre l'évolution de la hauteur des pics de faible intensité malgré de faibles variations.

L'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 apparent est donc testée (figure II-31).

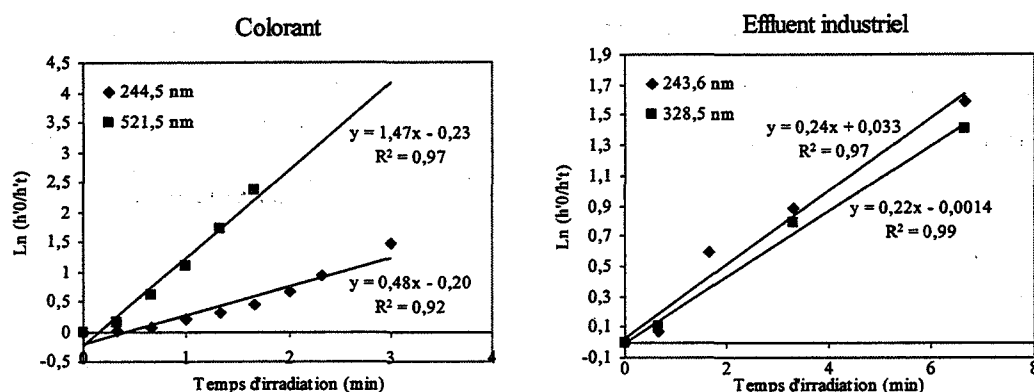


Figure II-31 : Cinétique de dégradation basée sur le suivi de h'

La figure II-31 montre que les résultats sont sensiblement équivalents à ceux obtenus par la méthode de Allen. L'intérêt de cette méthode repose sur le fait qu'elle est applicable même aux épaulements de faible intensité.

❖ Choix de la méthode d'estimation de la concentration

Les résultats obtenus par les autres méthodes sont équivalents du point de vue de la qualité des ajustements linéaires.

Afin de comparer les différentes méthodes précédemment étudiées, le tableau II-5 présente pour chacune d'elles, les temps de demi-réaction apparents calculés à partir de la constante apparente de vitesse (pente des droites de corrélation) :

$$t_{\frac{1}{2}ap} = \frac{\ln 2}{K_{ap}} \quad (16)$$

Il est important de noter que les $t_{1/2ap}$ calculés à partir de la mesure directe de l'absorbance sont les $t_{1/2ap}$ maximaux qu'il est possible d'obtenir puisque le fait de supposer les interférences nulles ralentit la cinétique.

Tableau II-5 : Temps de demi-réaction apparents en minutes

Concentration estimée par :	Colorant		Effluent industriel	
	$\lambda = 244,5 \text{ nm}$	$\lambda = 521,5 \text{ nm}$	$\lambda = 243,6 \text{ nm}$	$\lambda = 328,5 \text{ nm}$
A	1,2	0,5	2,9	3,9
$d^2A/d\lambda^2$	0,3	0,5	3,0	1,1
h	0,7	0,4	2,6	Non déterminé
h'	0,5	1,4	2,5	3,2

L'ensemble des résultats présentés pour les différentes méthodes montrent que les temps de demi-réaction peuvent varier en fonction de la méthode utilisée :

- Pour le colorant : les temps de demi-réaction du pic situé à 521,5 nm sont du même ordre de grandeur (sauf celui obtenu avec h'), ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interférence dans ce domaine de longueur d'onde. Par contre, pour le pic à 244,5 nm, les temps de demi-réaction obtenus par les méthodes de correction d'interférences sont inférieurs à celui obtenu par la mesure directe de l'absorbance : ceci confirmerait la présence d'interférences dans cette zone, et l'intérêt des méthodes de correction de celles-ci.
- Pour l'effluent industriel : les temps de demi-réaction obtenus pour le pic à 243,6 nm sont équivalents. Ceci peut laisser supposer soit qu'il n'y a pas d'interférences, soit qu'elles sont négligeables, ou que les méthodes utilisées pour les corriger ne sont pas adaptées aux mélanges complexes. Pour l'épaulement à 328,5 nm, hormis la méthode de Allen qui ne peut pas être appliquée, les résultats sont plus dispersés et ne permettent pas de conclure sur la nature des interférences.

Cette étude cinétique conduit donc à proposer :

- *l'estimation de la concentration par la mesure directe de l'absorbance à une longueur d'onde caractéristique*, puisqu'elle maximise la valeur de $t_{1/2ap}$. En outre, cette méthode sera appliquée préférentiellement au suivi d'un pic situé dans les grandes longueurs d'onde, éloigné le plus possible des interférences.
- *L'assimilation de l'ensemble des réactions de photodégradation à des cinétiques d'ordre 1 apparent*, dont les caractéristiques sont K_{ap} et $t_{1/2ap}$.

PARTIE III :

ESSAIS ET VALIDATION

PARTIE 3 : ESSAIS ET VALIDATION

1. PRESENTATION GENERALE DES ECHANTILLONS

L'ensemble des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail, a été fourni par différents partenaires industriels de la région Languedoc-Roussillon.

Deux types différents d'eaux résiduaires industrielles ont été étudiés :

- des eaux de procédés, également appelées eaux mères, provenant d'une entreprise pharmaceutique ;
- des eaux résiduaires d'activités industrielles diverses, provenant :
 - ❖ d'une entreprise de collecte, transport, et traitement de déchets industriels,
 - ❖ de décharges d'ordures ménagères.

1.1. E.R.I. de l'entreprise pharmaceutique

Cette entreprise pharmaceutique a la particularité de procéder à des fabrications par campagne, pour un ou plusieurs produits dont les cycles de production se répartissent dans l'année en fonction de la demande. Les rejets sont donc variés en qualité et en quantité.

Aux différentes synthèses réalisées par l'entreprise, correspondent des eaux de procédés de nature très différente tant du point de vue de la charge que du point de vue de la nature de la pollution (tableau III-1).

Certaines de ces synthèses conduisent à la production de liqueurs mères aqueuses très chargées, souvent traitées par incinération dans un centre externe.

D'autres synthèses, par contre, conduisent à des phases aqueuses (ou distillats dans certains cas) moins chargées, pouvant être admises sur la station d'épuration biologique à lits bactériens de l'entreprise.

Les eaux de lavages (de cuves, de réacteurs, d'essoreuses, ...) sont également admises sur la station d'épuration biologique.

Le tableau III-1 précise la composition des 9 eaux mères étudiées (informations fournies par l'entreprise) et leur devenir (station d'épuration biologique de l'entreprise ou incinération).

Certains rejets constituent les différentes étapes d'une même synthèse (entre accolades).

Tableau III-1 : Eléments d'information sur la composition des eaux mères étudiées

Eaux mères	Composition	Devenir
A	Thiophène ou dérivés Traces de toluène Traces de méthyltertiobutyléther Sels de lithium	station d'épuration biologique
B	Isopropanol Ethylène glycol Rutine	station d'épuration biologique
C	Méthanol Ammoniaque	station d'épuration biologique
D	Traces de l'effluent C Sulfates de sodium et d'ammonium	station d'épuration biologique
E	Traces du produit pur Acétone	station d'épuration biologique
F	Dérivé bromé - Acide acétique Isopropanol - Acétone Sels de sodium	incinération
G	Traces d'éthanol	station d'épuration biologique
H	Sulfates de sodium et d'ammonium	
K	Lauryl sulfate	incinération

Le tableau III-1 met en évidence une très grande variabilité concernant la nature de la pollution pouvant être organique ou minérale. Nous pouvons noter en particulier la présence de nombreux solvants, dont des alcools qui ne sont pas identifiables par spectrophotométrie UV-visible directe.

Nous remarquons par ailleurs que seulement deux E.R.I. (F et K) sont incinérées et que tous les rejets d'une même synthèse sont traités de la même façon (C, D, E et G, H).

1.2. E.R.I. de l'entreprise de traitement de déchets industriels

Cette société traite par voie physico-chimique des effluents industriels liquides, principalement des eaux résiduelles fortement concentrées, notamment en composés hydrocarbonés.

Deux eaux résiduaires ont été particulièrement étudiées :

- ❖ une eau résiduaire riche en composés organiques (effluent L), pouvant contenir des éthers glycols, de l'acide maléique, de l'anhydride phtalique... ;
- ❖ un échantillon d'entrée du système de traitement des eaux industrielles hydrocarburées (effluent M), correspondant à la phase aqueuse, filtrée, résultant de la centrifugation des eaux hydrocarburées traitée par voie physico-chimique ; les boues hydrocarburées sont quant à elles incinérées.

1.3. Lixiviats de décharges d'ordures ménagères

Deux lixiviats ont été étudiés :

- Le lixiviat N provient de la décharge de Grospierres (Ardèche), agglomération de moins de 50000 habitants. Les déchets sont broyés puis compactés en balles et le lixiviat n'est pas recyclé.
- Le lixiviat O provient de la décharge de Nîmes (Gard), agglomération d'environ 200000 habitants. Les déchets sont compactés et le lixiviat est recyclé.

2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET SPECTROPHOTOMETRIQUES

Les caractéristiques physico-chimiques et le "facteur de structuration" calculé pour l'ensemble des ERI étudiées sont présentés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Caractérisation des effluents étudiés

ERI	Caractéristiques physico-chimiques					Caractéristiques spectrales		
	pH	Cond. (mS/cm)	DCO (g O ₂ /L)	COT (g C/L)	DCO/COT	λ (nm)	SF.10 ²	Structuration
A	11,6	220	25	3,8	6,3	236,4	11	Pic → TS
B	7,5	0,053	20	5,3	3,9	253,7	5,5	Epaulement
						268,6	5	Epaulement
						350	11	Pic
C	11,8	0,87	110	30,8	3,6	-	-	NE
D	13,2	186	6	1,7	3,8	-	-	NE
E	9,8	0,98	25	5,3	4,7	237,6	12	Pic
						272,2	1,5	Epaulement
F	10,3	0,14	560	86,7	6,2	221,2	13	Pic
						264,2	2	Epaulement
						286,7	8	Pic
G	8,5	540	67	10	6,5	245,5	12	Pic → TS
H	8,8	23	39	4,2	8	243,6	19	Pic
						328,5	6	Epaulement
K	2,5	8,4	73,7	2,7	24	256,7	22	Pic
						311,5	3,2	Epaulement
						375,3	5,7	Epaulement
L	11,8	4,6	37	7,1	5,2	279,8	4,2	Epaulement → PS
M	7,9	5,4	9,2	0,47	19	228,6	0,04	-
						277,5	0,2	Epaulement
N	8	7,1	0,9	0,17	3	278,2	0,2	Epaulement → PS
O	8,5	20,6	7	1,6	3,1	270,7	0,2	Epaulement → PS

Avec : NE = non exploitable ; PS = peu structuré ; TS = très structuré

Le tableau III-2 confirme la très grande variabilité de ces effluents du point de vue, notamment de leur charge organique. En effet, pour certaines E.R.I. comme C et F, la DCO très importante, peut atteindre plusieurs centaines de grammes d'O₂/L. Notons que les E.R.I. les plus chargées proviennent de l'entreprise pharmaceutique.

Le rapport DCO/COT donne une indication sur la part de matières carbonées par rapport à la totalité de la matière oxydable ; il varie de 3 à 24 mais pour la plupart des effluents étudiés, il se situe entre 3 et 6. Au sein d'une même synthèse (C, D, E et G, H)), ce rapport est du même ordre de grandeur.

Concernant le pH, les résultats sont majoritairement compris entre 7 et 10, mis à part l'effluent K très acide, et les effluents A, C et D plutôt basiques. Il est important de préciser que l'effluent D, très basique, n'a pas pu être neutralisé, empêchant ainsi la mise en œuvre de tests de biodégradabilité.

La forte conductivité des effluents A, D, et G peut s'expliquer par la présence de sels utilisés lors des synthèses, mentionnés dans le tableau III-1.

La figure III-1 présente les spectres UV-visible de l'ensemble des échantillons étudiés, de façon à permettre la mise en évidence de tous les éléments de structuration et précise la dilution effectuée lors de leur acquisition. Les SF présentés dans le tableau III-2 sont calculés à partir de ces éléments de structuration.

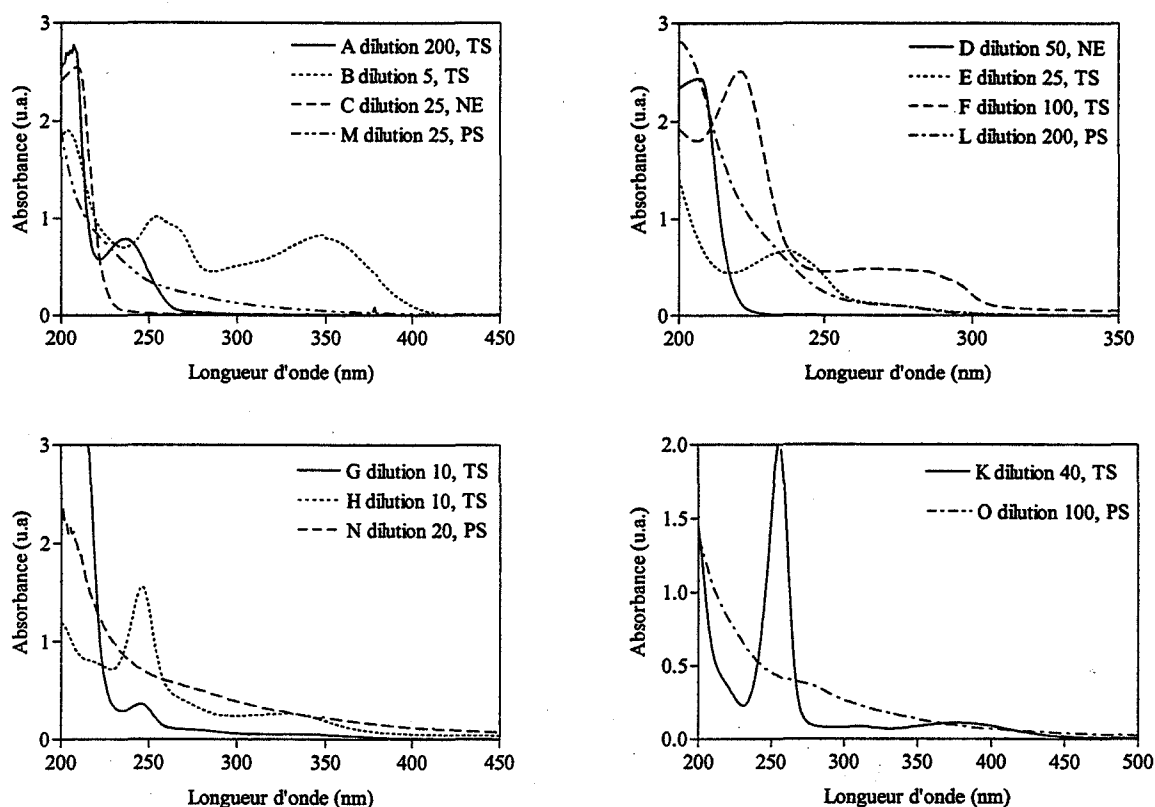


Figure III-1 : Spectres UV-visible de l'ensemble des E.R.I. étudiées

En général, la dilution préalable de l'échantillon lors de l'acquisition des spectres UV-visible, permet au signal de ne pas saturer dans le domaine spectral étudié, et ainsi, de respecter la règle de linéarité de la loi de Beer-Lambert.

Cependant, dans certains cas, la dilution nécessaire à la non-saturation des spectres sur l'ensemble du domaine UV-visible étudié peut empêcher l'identification de certains éléments de structuration s'ils sont de faible intensité ou si la dilution nécessaire est trop importante.

C'est le cas, notamment, de l'effluent G, pour lequel une saturation partielle en début de spectre (vers 200-220nm) est admise, puisqu'elle permet une meilleure caractérisation de la structuration du spectre (figure III-2). De ce fait, SF est calculé à partir du spectre admettant une saturation partielle.

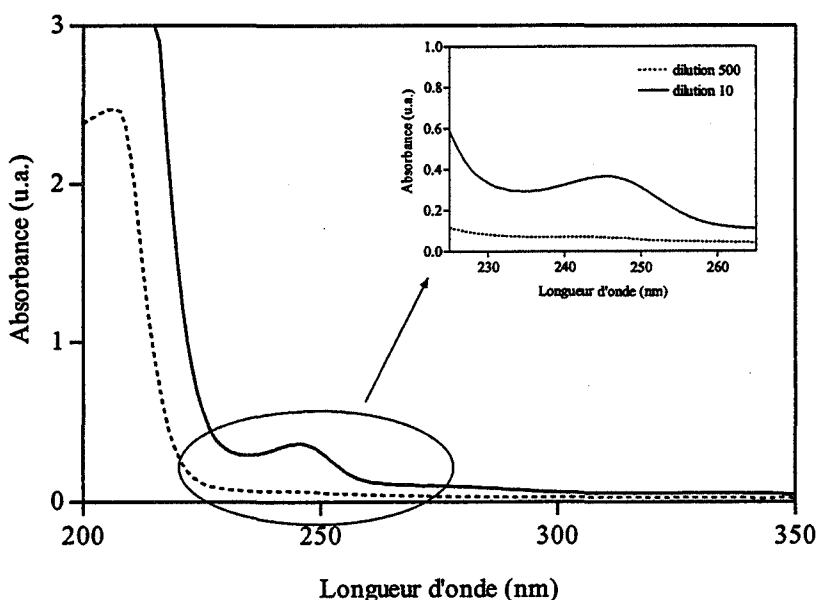


Figure III-2 : Intérêt de la saturation partielle des spectres pour la définition de la classe de structuration de l'échantillon G

Concernant les spectres UV des eaux mères de l'industrie pharmaceutique, il est intéressant de comparer leur allure à celle des spectres des produits purs synthétisés correspondants, afin d'identifier la présence ou non du produit pur dans l'eau mère. Pour s'affranchir des effets de dilution, les spectres sont normés, c'est-à-dire qu'ils ont tous la même aire sous le spectre.

Pour les effluents A, B, F, G, H et K, le produit pur semble présent dans l'eau mère ce qui se traduit par une similitude partielle ou totale des spectres UV (figure III-3).

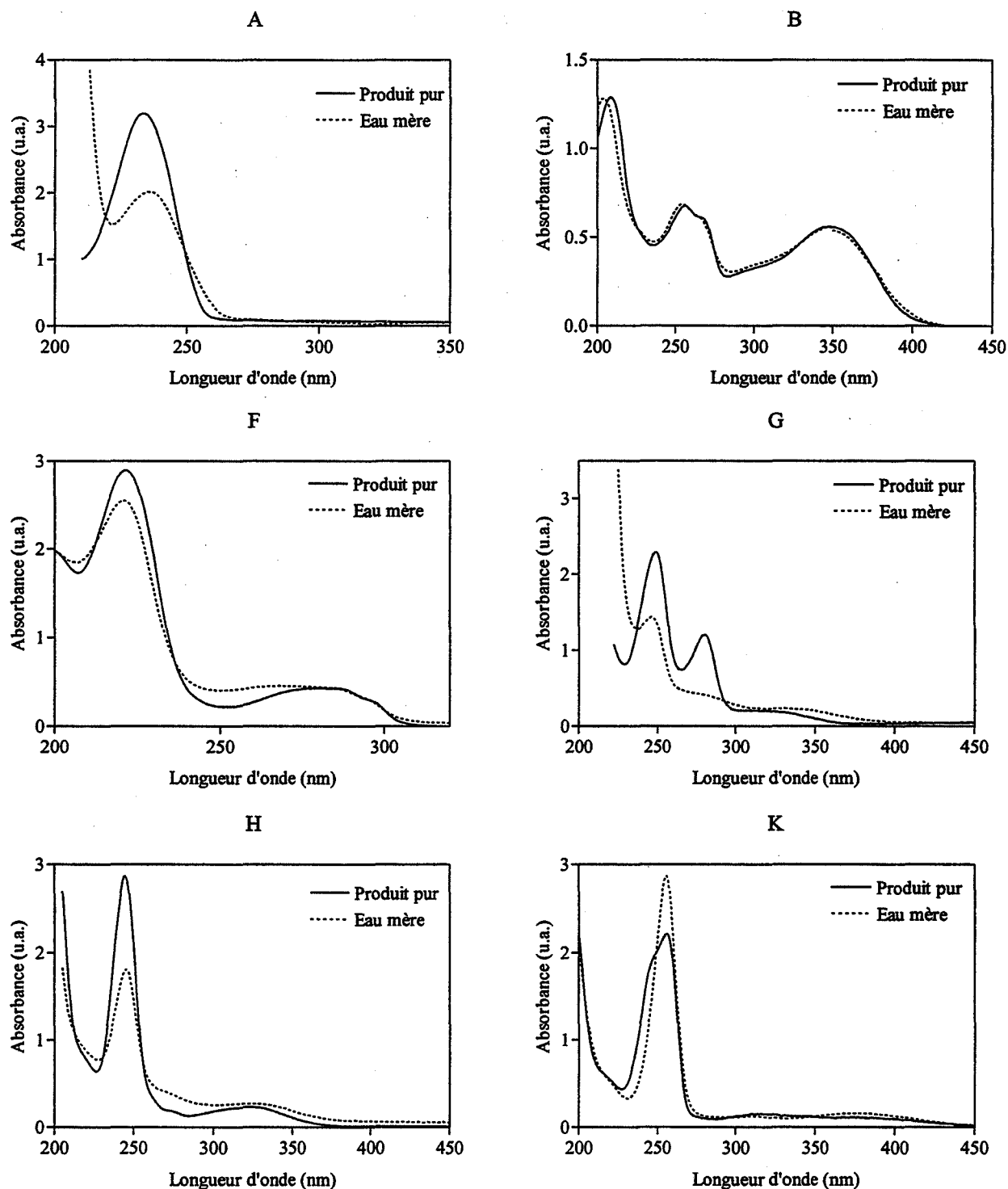


Figure III-3 : Identification de la présence probable du produit pur dans l'eau mère

Pour C, le produit pur ne semble pas, ou peu, présent dans l'eau mère, car le spectre de l'eau mère est non exploitable alors que celui du produit pur correspondant est très structuré (figure III-4).

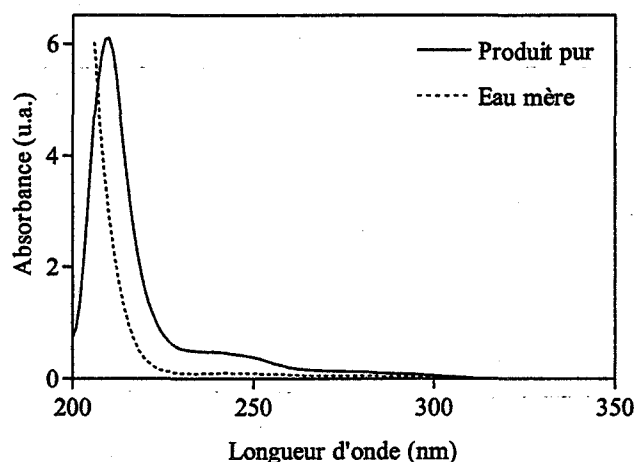


Figure III-4 : Comparaison des spectres du produit pur et de l'eau mère, C

Pour les autres eaux mères (D et E), il est difficile de conclure sur la présence ou non du produit pur dans l'eau mère (figure III-5). En effet, si nous prenons le cas de l'eau mère E dont le spectre est très structuré, celui du produit pur correspondant étant non exploitable, sa présence n'est pas identifiable.

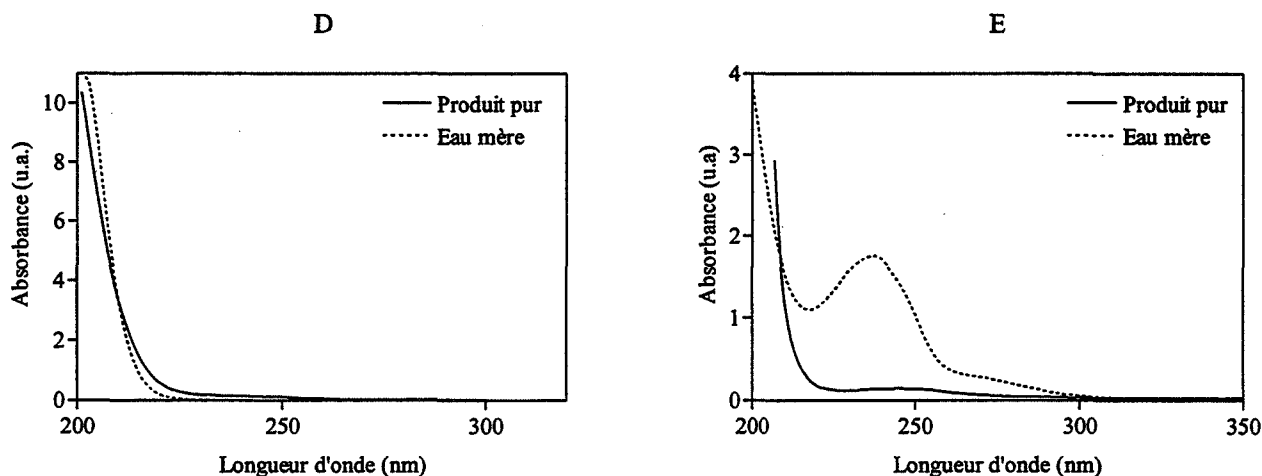


Figure III-5 : Comparaison des spectres du produit pur et de l'eau mère, pour D et E

❖ Echelle de structuration des E.R.I. étudiées

Les valeurs de SF présentées dans le tableau III-2 permettent la répartition des effluents selon trois classes de structuration : très structurés, peu structurés et non exploitables (figure III-6). Il faut préciser que dans le cas de plusieurs bandes d'absorption sur un même spectre, c'est celle dont le SF est le plus élevé qui définit la classe de structuration du spectre considéré.

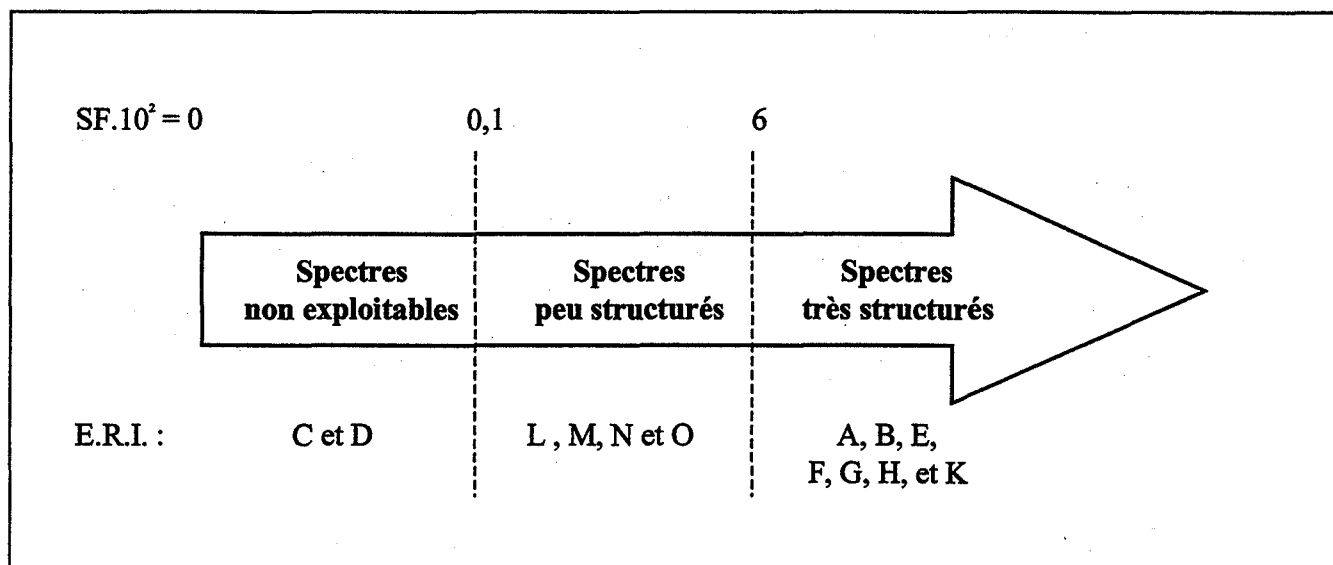


Figure III-6 : Typologie des E.R.I. étudiées en fonction de la structuration de leur spectre UV

La figure III-6 montre que tous les effluents dont le spectre est très structuré, proviennent de l'entreprise pharmaceutique. Ces effluents sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs composés majoritaires, absorbant en UV.

Les effluents dont le spectre est non exploitable, proviennent également de l'entreprise pharmaceutique, ce qui peut s'expliquer par la forte proportion dans le milieu, de solvants organiques n'absorbant pas en UV dans le domaine spectral étudié (tableau III-1), et/ou de composés minéraux comme c'est le cas pour D.

Par contre, les autres rejets industriels sont des mélanges complexes (eaux hydrocarburées) dans lesquels aucun composé ne prédomine (L et M), ou de lixiviats riches notamment en substances humiques et macromolécules (N et O), ce qui induit des spectres peu structurés.

La comparaison des spectres UV de la figure III-1 avec la classification présentée en figure III-6 montre que le paramètre choisi pour définir la classe de structuration d'un spectre semble adapté.

❖ Effet de la dilution sur le calcul de SF

Le tableau III-3 présente la plage de valeurs de SF calculées pour des spectres acquis à différentes dilutions pour un même échantillon.

On constate que le facteur de structuration varie en fonction de la dilution, mais de façon non significative puisqu'aucun changement de classe de structuration n'est observé. Cette variation peut s'expliquer par les différentes imprécisions intervenant dans le calcul de SF dues à la dilution de l'échantillon, la précision du spectrophotomètre, la lecture de l'absorbance et des longueurs d'onde. L'erreur commise sur le calcul de SF dépend de l'intensité d'absorbance de l'élément de structuration considéré (détails du calcul d'erreur en annexe III-1) : plus cette intensité est faible, plus la précision est faible et plus l'erreur est grande.

Ainsi, l'erreur varie de 4% à 16% pour des éléments de structuration d'intensité variant de 2 u.a. à 0,3 u.a., mais peut aller jusqu'à plus de 40% lorsque le signal est de très faible intensité ($\approx 0,1$ u.a.).

Tableau III-3 : SF calculés à des dilutions différentes

E.R.I.	λ (nm)	Variabilité de $(SF.10^2)$ avec la dilution	Erreur commise
A	236,4	10,6 à 11,8	7 %
B	253,7	5,5 à 6,2	7 %
	268,6	5 à 5,9	7 %
	350	9,2 à 11	7 %
E	237,6	12 à 12,3	11 %
	272,2	1,5 à 2,5	43 %
F	221,2	12,5 à 13,2	4,5 %
	264,2	1,3 à 2	11 %
	286,7	7,4 à 8	11 %
G	245,5	11,7 à 13	11 %
H	243,6	16,5 à 19	5,5 %
	328,5	5,3 à 6	11 %
K	256,7	22 à 23	5 %
	311,5	3,2 à 5	43 %
	375,3	4,9 à 5,7	23 %
L	279,8	4,2 à 5,7	43 %
M	228,6	0,04 à 0,1	7 %
	277,5	0,2 à 1	23 %
N	278,2	0,2 à 1,2	11 %
O	270,7	0,2 à 0,3	13 %

Malgré les différentes imprécisions, le facteur de structuration paraît être une estimation pertinente et fiable de la définition de la structuration des spectres UV-visible.

❖ Effets de pH sur les spectres UV

Comme nous l'avons vu dans la partie II, les variations de pH du milieu peuvent mettre en évidence la présence de composés sensibles au pH du fait de leur structure chimique ionisable, caractérisée par une modification de l'allure du spectre UV :

- Le spectre de l'effluent A présente un effet hyperchrome (augmentation de l'intensité d'absorbance) lors de l'acidification du milieu ;
- Le spectre de l'effluent G présente un effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) lors de l'acidification du milieu ;
- Le spectre de l'effluent H présente un effet bathochrome en milieu basique qui se caractérise par un déplacement net de la bande d'absorption située à 243,6 nm vers les grandes longueurs d'onde, ainsi qu'un léger déplacement de l'épaulement situé à 328,5 nm (figure III-7).

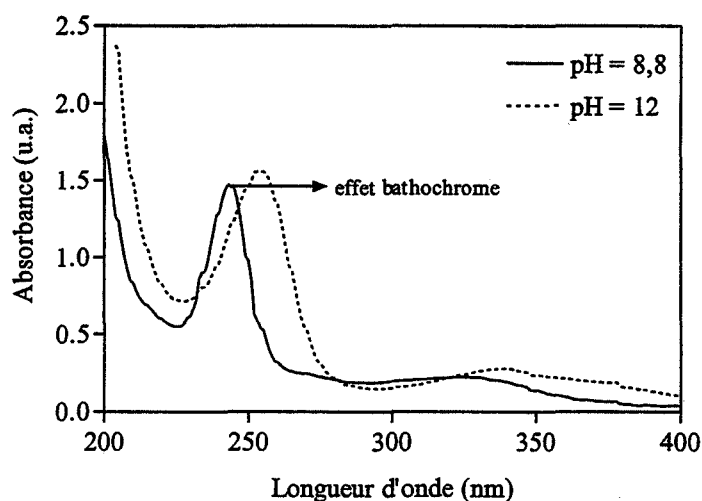


Figure III-7 : Effet bathochrome à pH basique de l'effluent H

Une diminution du pH peut également entraîner une modification de composition du milieu (lixiviats N et O) et conduire à une diminution de l'absorbance, due à la précipitation des MES et substances humiques (cf. partie II).

Nous allons maintenant nous intéresser aux cinétiques de photodégradation de l'ensemble de ces échantillons.

3. ETUDE DE LA PHOTOTRAITABILITE DES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES

La mise en œuvre de tests de phototraitabilité a pour objectif de valider l'hypothèse selon laquelle l'indice de phototraitabilité permet de prédire le comportement des effluents lors de la photodégradation UV.

3.1. Relation Facteur de Structuration / Indice de phototraitabilité

Les résultats concernant les calculs du facteur de structuration (SF) et de l'indice de phototraitabilité (I_p) sont présentés dans le tableau III-4 afin de vérifier si ces deux paramètres varient dans le même sens. En effet, l'hypothèse avancée dans la partie II, suppose qu'un effluent présentant un spectre très structuré ($SF > 6.10^{-2}$) possède un potentiel de traitabilité par photodégradation UV (I_p) élevé.

Tableau III-4 : Résultats de SF et I_p pour l'ensemble des E.R.I. étudiées

E.R.I.	λ (nm)	SF.10 ²	I_p	Structuration
A	236,4	11	25	Pic
B	253,7	5,5	15	Epaulement
	268,6	5	12	Epaulement
	350	11	36	Pic
E	237,6	12	28	Pic
	272,2	1,5	4,3	Epaulement
F	221,2	13	29	Pic
	264,2	2	4,8	Epaulement
	286,7	8	24	Pic
G	245,5	12	29	Pic
H	243,6	19	46	Pic
	328,5	6	20	Epaulement
K	256,7	22	57	Pic
	311,5	3,2	10	Epaulement
	375,3	5,7	21	Epaulement
L	279,8	4,2	12	Pic
M	228,6	0,04	0,1	-
	277,5	0,2	0,6	Epaulement
N	278,2	0,2	0,6	Epaulement
O	270,7	0,2	0,5	Epaulement

Le tableau III-4 met en évidence que :

- plus SF est grand, plus la valeur d' I_p est élevée (maximum pour K à 256,7 nm) ;
- tous les pics ont des valeurs d' I_p supérieures à 20, alors que tous les épaulements ont des valeurs d' I_p généralement comprises entre 0,5 et 20 (sauf K à 375,3 nm dont $I_p = 21$) ;
- pour un élément de structuration dont l'intensité est trop faible pour être considéré comme un épaulement (effluent M à 228,6 nm), I_p a une valeur $< 0,5$.

A partir de la relation existant entre SF et I_p , il est possible d'élaborer une échelle de valeurs de l'indice de phototraitabilité à partir de l'échelle de structuration basée sur les valeurs du SF (figure III-8). Les limites de classe (limites "floues") sont calculées grâce à l'équation de la de calcul d' I_p ($=SF \cdot \lambda_{\max}$) et correspondent à des gammes variant en fonction de la position de l'élément de structuration considéré (de 220 à 400 nm).

Comme pour SF, l'erreur faite sur le calcul d' I_p (calcul en annexe III-1), due à la dilution de l'échantillon, aux imprécisions du spectrophotomètre UV et aux différents calculs, est d'autant plus faible que l'absorbance de l'élément de structuration est grande. Ainsi, l'erreur varie de 5 à 17% pour des absorbances variant de 2 à 0,3 u.a..

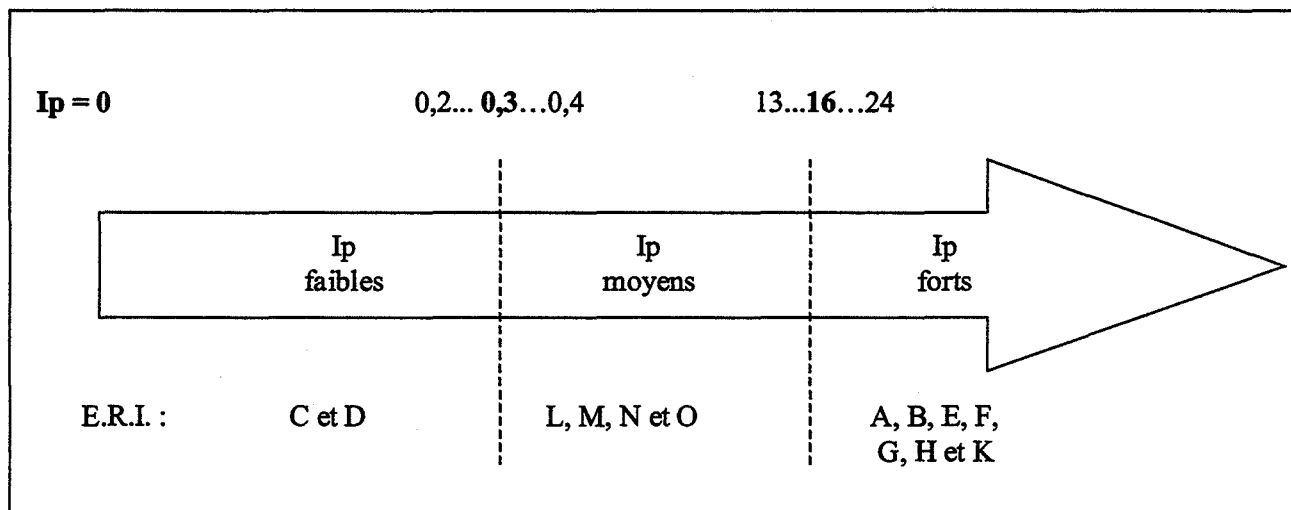


Figure III-8 : Echelle de valeurs d' I_p

La figure III-8 montre que les E.R.I. sont distribuées de la même façon que sur l'échelle des SF (figure III-6) : aux spectres non exploitables correspondent des I_p faibles, et aux spectres très structurés correspondent des I_p forts.

3.2. Suivi des tests de photodégradation

3.2.1. Evolution des spectres UV-visible

Les résultats concernant le suivi des spectres UV au cours du test de traitabilité sont présentés par classe de structuration pour les E.R.I. photodégradées brutes (sans dilution préalable). Les dilutions précisées sur les figures sont celles nécessaires à l'acquisition des spectres.

3.2.1.1. *Cas des effluents possédant un spectre très structuré*

Sept des effluents étudiés possèdent un spectre UV très structuré, caractérisé par une valeur de SF supérieure à 6.10^{-2} . Ils proviennent tous de l'industrie pharmaceutique.

La figure III-9 montre que pour l'ensemble des E.R.I. étudiées, l'évolution des spectres UV au cours du temps d'irradiation entraîne, en général, une diminution notable de l'absorbance sur l'ensemble du spectre et plus particulièrement une "déstructuration" des pics et épaulements initialement présents, sauf pour les effluents G et K dont l'évolution n'est pas très significative.

L'évolution des spectres est cependant différente selon les E.R.I., il faut distinguer :

- Une diminution de l'intensité d'absorbance entraînant une déstructuration totale ou partielle des pics et épaulements initialement présents (E et F), pouvant s'accompagner de l'apparition d'autres éléments de structuration correspondant à l'absorbance de produits de dégradation (H et K). Ce type d'évolution signifie que les E.R.I. ont été dégradées, au moins partiellement, par irradiation UV.
- Une évolution des spectres autour d'un point isobestique (effluents A et B) : la disparition du point isobestique, lorsqu'elle a lieu, est synonyme d'un changement de la qualité du milieu, qui se traduit par la dégradation du produit initial accompagnée de la formation de sous-produits de dégradation.

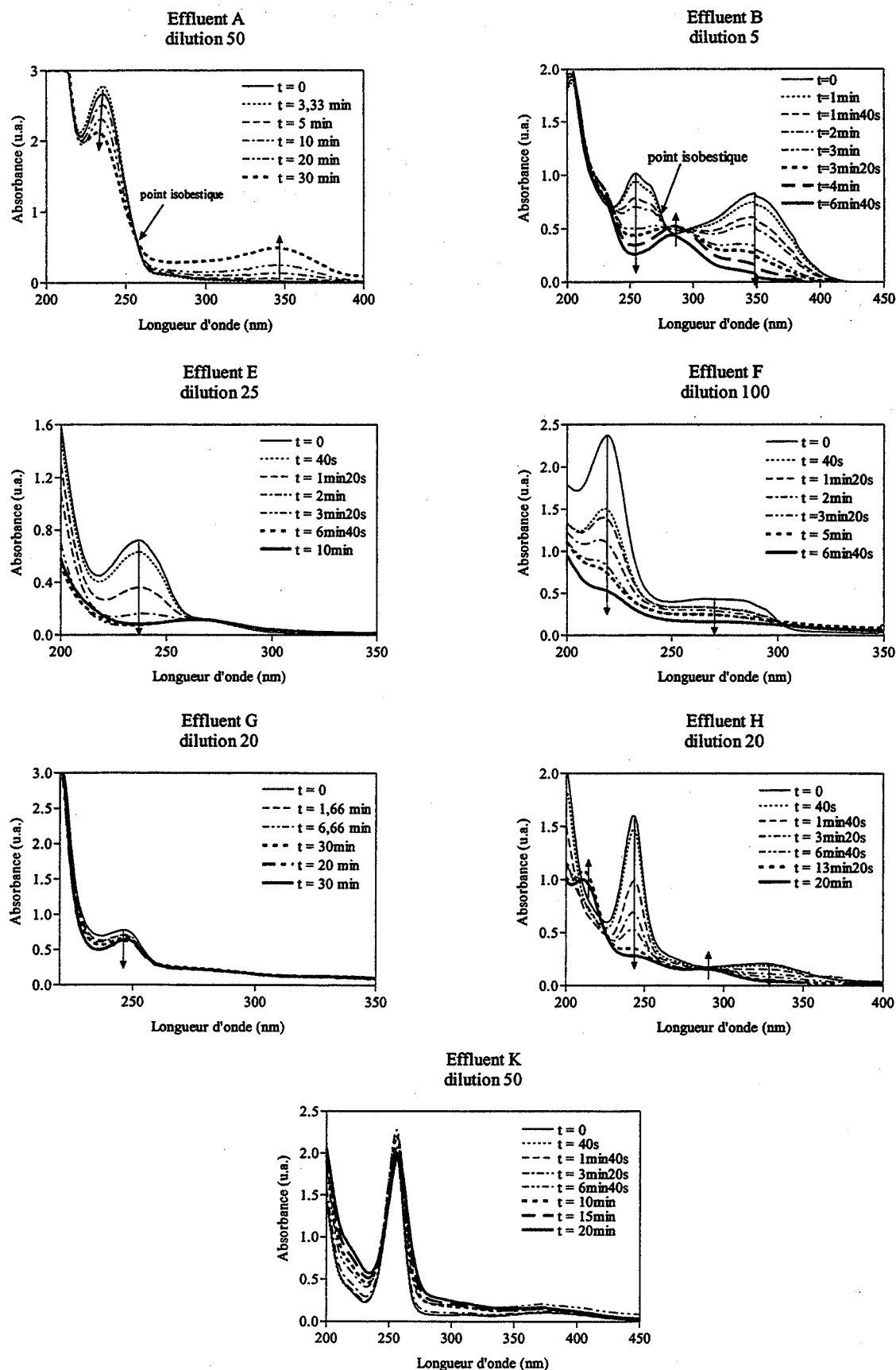
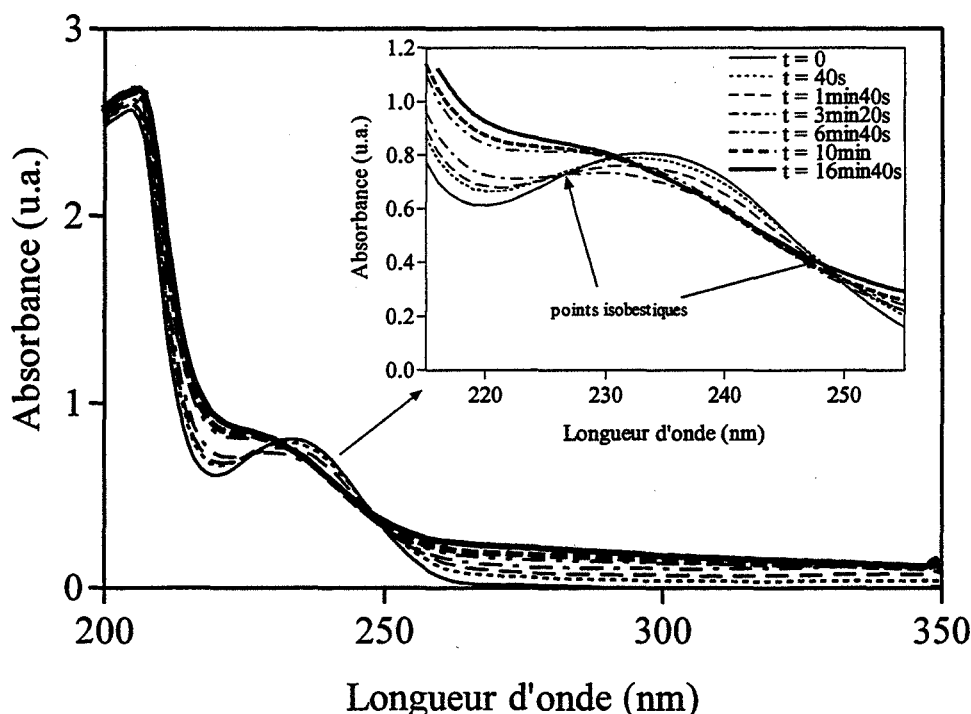


Figure III-9 : Evolution des spectres UV au cours du temps d'irradiation des E.R.I.
dont le spectre est très structuré

Une analyse plus détaillée de l'évolution des spectres UV pour chaque effluent montre que :

- Pour A, l'évolution des spectres se fait autour d'un point isobestique situé vers 255 nm, qui ne disparaît pas avant la fin du test, ce qui signifie que l'E.R.I. n'a été que partiellement dégradée. De plus, il apparaît au cours du test, un épaulement vers 350 nm, probablement dû à l'absorption des produits de dégradation.

La photodégradation de cette E.R.I. testée sur l'effluent préalablement dilué fait apparaître des évolutions de spectres différentes aux dilutions 5 et 10 (exemple de la dilution 10 en figure III-10). La point isobestique ayant décroché après environ 7 minutes d'irradiation, l'expérience a été arrêtée plus tôt que celle faite sur l'échantillon non dilué.



*Figure III-10 : Suivi du test de traitabilité de l'effluent A dilué 10 fois
(dilution 200 pour l'acquisition des spectres)*

La figure III-10 montre que l'évolution des spectres UV se fait autour de 2 points isobestiques situés vers 228 et 248 nm. Le décrochage du point isobestique situé vers 228 nm, après environ 7 minutes d'irradiation, s'accompagne d'un changement de l'allure du spectre avec, notamment, un effet hypsochrome sur le pic situé vers 238 nm (déplacement de la bande d'absorption vers les faibles longueurs d'onde) et une dérive de la ligne de base après 250 nm.

Le comportement différent de cette E.R.I. lorsqu'elle est diluée peut s'expliquer par un flux photonique limitant lorsqu'elle est photodégradée pure. C'est pourquoi, la dégradation de cette E.R.I. est plus avancée lorsqu'elle est diluée, ce qui se caractérise par un changement de qualité du milieu avec la disparition du point isobestique.

- Pour B, l'évolution des spectres se fait également autour d'un point isobestique, mais qui disparaît rapidement après 3 minutes d'irradiation. Le décrochage du point isobestique s'accompagne d'un changement de l'allure du spectre : les pics initialement présents ont disparu, et un pic apparaît vers 280 nm, dû à l'absorbance des produits de dégradation. Cet effluent ne présente pas d'évolution différente des spectres UV lorsqu'il est photodégradé après dilution.

Par contre, compte-tenu des informations concernant sa composition (tableau III-1) il est possible d'expliquer l'évolution de ses spectres par l'étude de la photodégradation de la rutine et de l'éthylèneglycol, les deux composés majoritaires de cette E.R.I. (figure III-11).

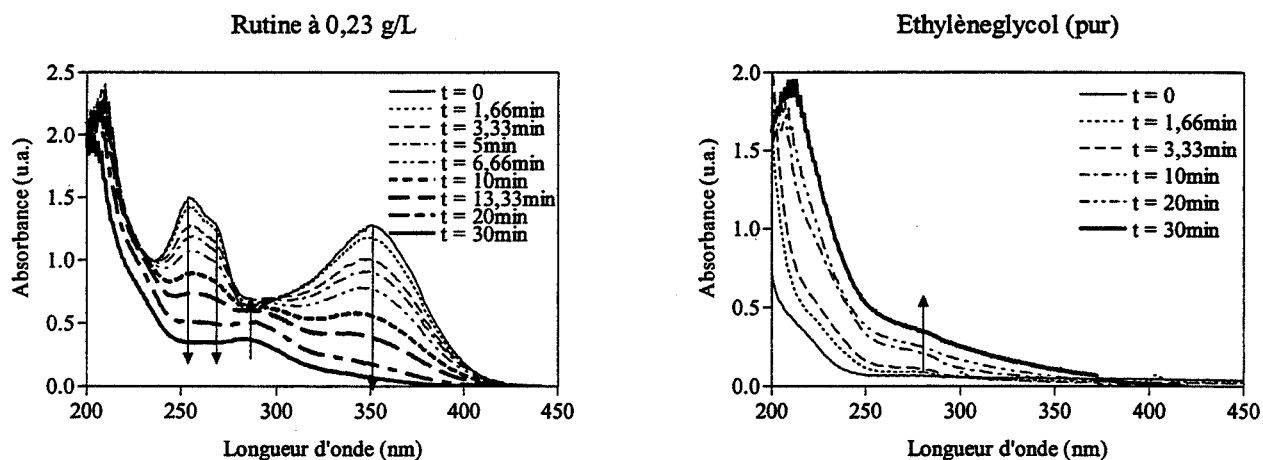


Figure III-11 : Tests de traitabilité de la rutine et de l'éthylèneglycol

L'évolution des spectres de la rutine se fait sans point isobestique et l'absorbance diminue sur l'ensemble du spectre : un épaulement se structure vers 280 nm certainement dû aux produits de dégradation de la rutine qui est un sucre. Or, lorsque les sucres sont oxydés (photodégradés), ils se transforment en cétones dont la bande d'absorption caractéristique se situe vers 280 nm [Roig, 1999].

Pour l'éthylèneglycol, des produits de dégradation font apparaître un épaulement vers 280 nm, pouvant expliquer l'apparition d'un épaulement à cette longueur d'onde en fin de test de photodégradation de l'effluent.

Compte-tenu des comportements de ces différents composés, il est fort probable que dans l'effluent les solvants organiques soient majoritaires par rapport à la routine, puisque la disparition des pics initiaux est très rapide.

- Pour E, la diminution de l'absorbance est très importante en début de spectre et entraîne la déstructuration complète du pic situé vers 238 nm, alors que l'épaulement situé vers 268 nm est conservé : les deux bandes d'absorption ne caractérisent donc pas un seul composé. Le manque d'information sur la composition de cette E.R.I. ne permet pas d'identifier les composés, mais il se peut que l'épaulement corresponde à de l'acétone (tableau III-1).

L'évolution des spectres UV de cet effluent est identique, lorsqu'il est dilué.

- Pour F, l'absorbance diminue sur l'ensemble du spectre de manière significative : il est donc probable que les différentes bandes d'absorption soient caractéristiques d'un seul et même composé. La dilution préalable de l'échantillon n'intervient pas sur son comportement en photodégradation.

- G est l'un des deux effluents dont l'évolution des spectres n'est pas très significative, malgré un temps d'irradiation relativement long (30 minutes) et indépendante de la dilution de l'échantillon. G semble donc réfractaire à la photodégradation ce qui peut s'expliquer par une analyse de ses caractéristiques physico-chimiques puisqu'il est très salin et basique. Or les sels et les ions OH^- sont des pièges à radicaux libres qui inhibent l'effet de l'irradiation UV.

- Pour H, l'absorbance diminue sur l'ensemble du spectre avec toutefois l'apparition d'épaulements vers 215 et 290 nm, dus aux produits de dégradation. L'épaulement situé vers 328 nm est entièrement déstructuré alors que le pic situé vers 243 nm ne l'est pas complètement.

L'évolution des spectres UV n'est pas différente lorsque l'effluent est photodégradé après dilution.

- K est le deuxième effluent pour lequel l'évolution des spectres n'est pas significative au cours du test de traitabilité. Cependant, contrairement à G, la dilution intervient sur le comportement de cette E.R.I. en photodégradation : en effet, après dilution, la diminution de l'absorbance sur l'ensemble du spectre est nette et s'accompagne d'un effet bathochrome sur le pic principal à 256 nm (exemple de l'effluent dilué 2 fois en figure III-12).

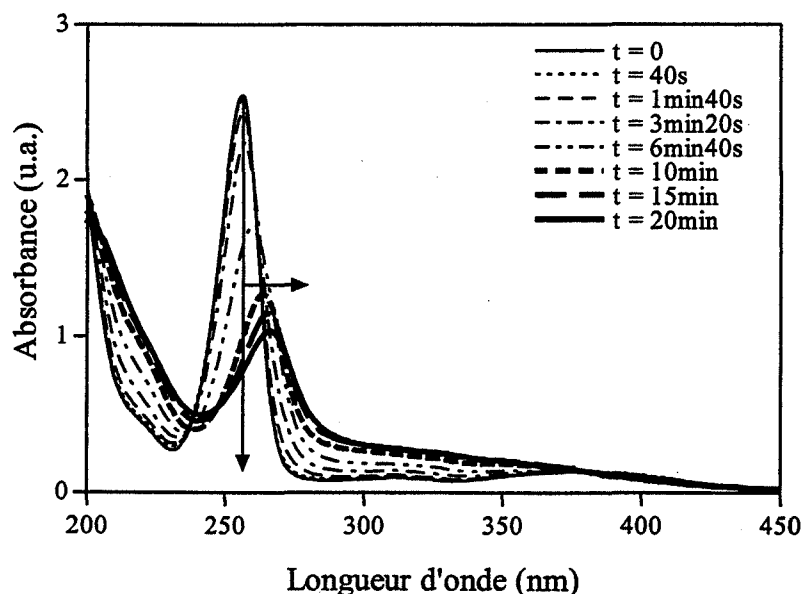


Figure III-12 : Suivi du test de traitabilité de l'effluent K dilué 2 fois
(dilution 40 pour l'acquisition des spectres)

Comme pour A, la variation de comportement de l'effluent K lors de la photodégradation en fonction de la dilution, peut provenir du flux photonique limitant lorsque l'E.R.I. est brute, mais aussi de la forte concentration en inhibiteurs comme les pièges à radicaux libres.

3.2.1.2. Cas des effluents possédant un spectre peu structuré

Quatre effluents étudiés ont un spectre peu structuré caractérisé par une valeur de SF comprise entre $0,1 \cdot 10^{-2}$ et $6 \cdot 10^{-2}$. Les deux lixiviats contenant une grande concentration de MES/colloïdes, et de substances humiques, ont été préalablement prétraités. Le lixiviat N a été coagulé-floculé, puis le surnageant a été filtré avant d'être irradié. Pour le lixiviat O, une étude préalable (Rapport de contrat D.C.O. dure, 2001) a montré qu'il était plus efficace de le pré-traiter par précipitation à pH=2, car elle permet d'éliminer tous les pièges à radicaux libres tels que les carbonates et hydrogénocarbonates, largement présents dans le milieu.

De manière générale, l'évolution des spectres UV au cours du test de traitabilité (figure III-13) est moins significative que pour les effluents présentant un spectre très structuré et nécessite un temps d'irradiation généralement plus long (jusqu'à 40 minutes).

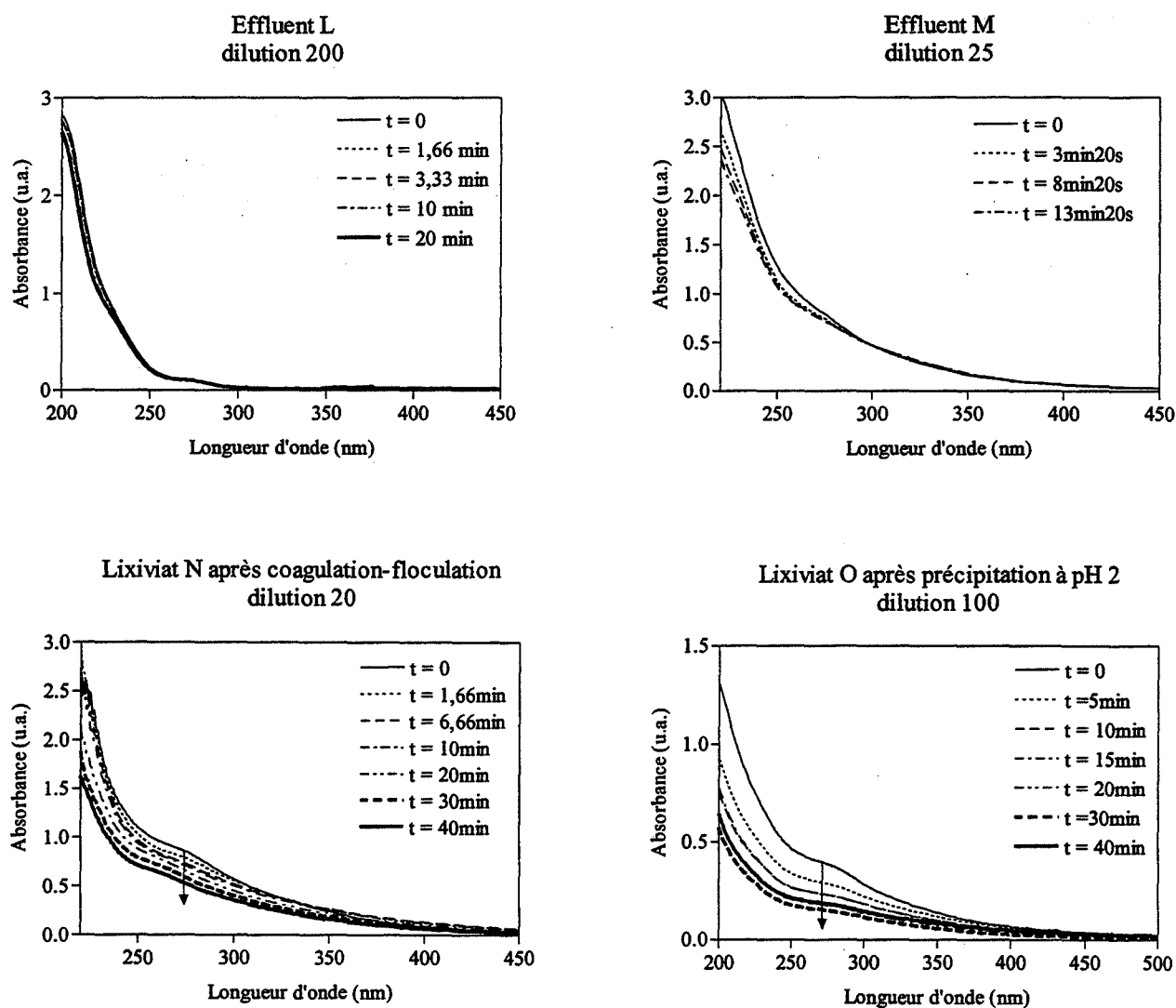


Figure III-13 : Evolution des spectres UV au cours du temps d'irradiation des ERI
dont le spectre est peu structuré

Les spectres des effluents L et M n'évoluent pas de manière significative lorsqu'ils sont phototraités bruts, par contre une dilution préalable entraîne une diminution significative de l'absorbance sur l'ensemble du spectre (figure III-14).

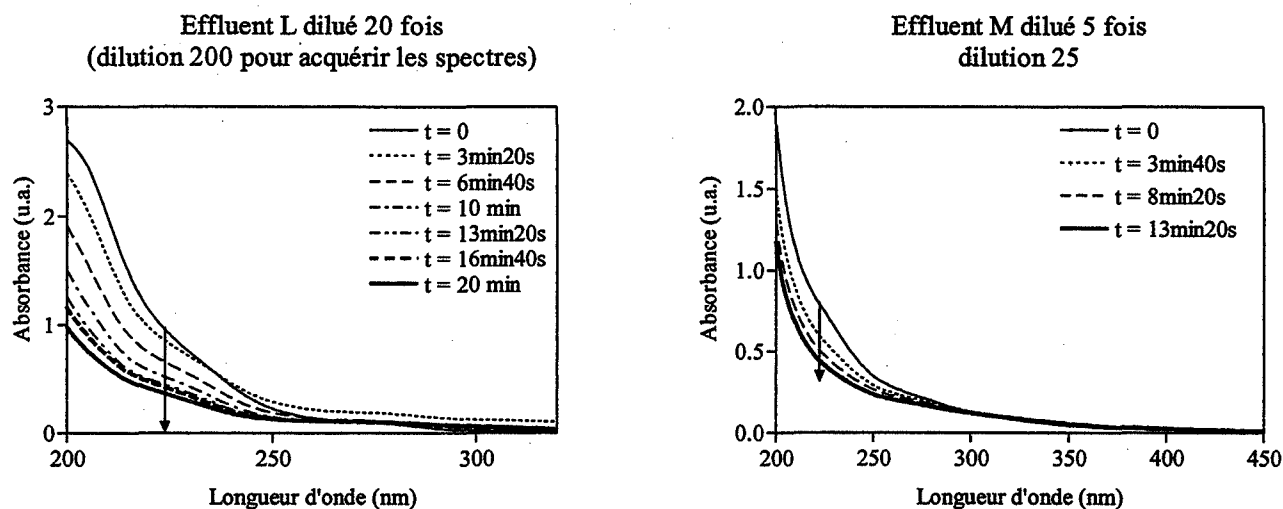


Figure III-14 : Effet de la dilution sur la photodégradation des effluents L et M

La figure III-14 montre que pour ces deux effluents la diminution de l'absorbance se fait plutôt en début de spectre jusqu'à 250 nm.

3.2.1.3. Cas des effluents dont le spectre est non exploitable

Deux rejets étudiés seulement possèdent un spectre non exploitable caractérisé par l'absence d'éléments de structuration. L'évolution des spectres UV des effluents C et D au cours du test est présentée en figure III-15.

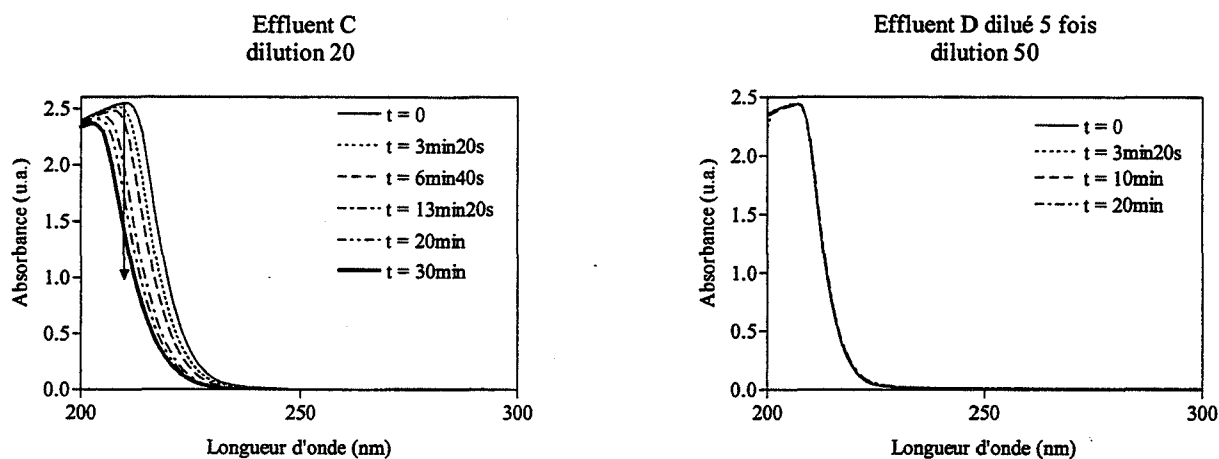


Figure III-15 : Evolution des spectres UV au cours du temps d'irradiation des ERI
dont le spectre est non exploitable

La figure III-15 fait apparaître deux comportements différents pour ces deux rejets industriels. En effet, pour l'effluent C, malgré une non structuration de son spectre, l'intensité d'absorbance diminue avec le temps d'irradiation, ce qui laisse supposer une dégradation partielle de cet effluent.

Par contre, pour l'effluent D, il ne se passe rien de visible sur le spectre : cet effluent semble totalement réfractaire à l'irradiation UV. Il faut rappeler que cette E.R.I. est très basique (pH>13) donc fortement concentrée en ions OH⁻ et riche en sels (tableau III-2), ce qui gêne considérablement l'action des radicaux libres.

On ne peut donc pas définir une règle concernant les spectres non exploitables avec les deux exemples.

3.2.2. Suivi des paramètres physico-chimiques

Le tableau III-5 présente le suivi des paramètres physico-chimiques (pH et COT) au cours du test de traitabilité, pour l'ensemble des E.R.I. photodégradées brutes, c'est-à-dire sans dilution préalable.

Tableau III-5 : Suivi des paramètres physico-chimiques au cours du test de traitabilité

E.R.I	pH _i	pH _f	ΔpH	COT _i (g C/L)	COT _f (g C/L)	ΔCOT (%)
A	11,6	11,6	-	3,8	2,9	- 24 %
B	7,5	6,5	- 1	5,3	4,5	- 15 %
C	11,2	10,5	- 0,7	30,8	22,7	- 26 %
D	13,1	13,1	-	1,7	1,6	- 6 %
E	9,8	7,8	- 2	5,3	4,2	- 21 %
F	9,6	2,3	- 7,3	86,7	80	- 8 %
G	8,4	7,6	- 0,8	10	6,4	- 36 %
H	8,4	8,1	- 0,3	4,2	3,4	- 19 %
K	2,5	2,4	- 0,1	2,7	2,4	- 13 %
L	11,8	11,2	- 0,6	7,1	6,6	- 7 %
M	7,9	7,9	-	0,47	0,31	- 34 %
N	8	8	-	0,17	0,13	- 24 %
O	2,1	2,1	-	1,6	1,2	- 25 %

Le tableau III-5 montre que :

- L'évolution du pH au cours du test n'est pas très significative pour la plupart des E.R.I. étudiées. Cependant, pour F, la diminution du pH est importante et fait apparaître un phénomène d'acidification du milieu lors de la photodégradation de cet effluent, due probablement à la dégradation du composé initial en acides de type carboxylique.
- Pour le suivi du Carbone Organique Total, les effluents peuvent être présentés en fonction de l'abattement en COT :
 - $\Delta\text{COT} < 10\%$ pour D, F et L :
 - Pour D et L, la faible diminution du COT est en accord avec l'absence d'évolution des spectres UV, lorsque ces E.R.I. sont photodégradées brutes (figures III-14 et 16). Par contre, lorsque L est dilué 20 fois, l'absorbance diminue de façon significative et le COT affiche alors une baisse d'environ 18%, ce qui met à nouveau en évidence le problème de flux photonique limitant lorsque les E.R.I. sont photodégradées non diluées.
 - Pour F, la baisse de COT est faible par rapport à la déstructuration quasi-complète de son spectre UV (figure III-10). Mais il faut préciser que F est très chargé, donc malgré une diminution de près de 7g de COT /L, cette baisse ne représente que 8%. De plus, F est majoritairement constitué de solvants organiques (tableau III-1), source de COT.
 - $10\% < \Delta\text{COT} < 20\%$ pour B, H et K :
 - Pour B, il a été montré précédemment par l'analyse de spectres UV (figures III-10 et 12), que les solvants sont majoritaires dans cet effluent, ce qui est confirmé par la faible baisse du COT qui pourrait correspondre à la dégradation de la rutine.
 - Pour H, il a été mis en évidence la présence de produits de dégradation et un reste de produit de départ (figure III-10), ce qui est en accord avec la baisse relative de COT de près de 20%.
 - Pour K, la faible baisse de COT coïncide avec la faible évolution des spectres UV.

- $20\% < \Delta COT < 30\%$ pour A, C, E, N et O :
 - Pour A, E, N et O, la diminution moyenne de COT est en accord avec le suivi des spectres UV au cours du test de traitabilité (figures III-10 et 14), puisque pour chacun d'entre eux, les spectres UV de fin de test mettent en évidence une dégradation partielle de ces E.R.I.. En effet, soit des éléments de structuration initialement présents persistent, soit des épaulements dus aux produits de dégradation apparaissent.
 - Pour C, dont le spectre non exploitable évolue au cours du test, la baisse significative de COT confirme que contrairement à D (2^{ème} effluent dont le spectre est non exploitable) cet effluent n'est pas réfractaire à la photodégradation.
- $\Delta COT > 30\%$ pour G et M : les baisses de COT sont relativement importantes par rapport aux diminutions d'absorbance observées lors du suivi des spectres.

Le suivi du COT montre que ce paramètre n'est pas représentatif du suivi des spectres UV et qu'il ne peut donc pas être utilisé pour exprimer l'efficacité du traitement par photodégradation UV. En effet, le paramètre le plus important est la nature des effluents : c'est elle qui influence l'efficacité du traitement et donc la baisse de COT.

3.3. Etude cinétique de dégradation des E.R.I.

3.3.1. Vérification de l'ordre de la cinétique de photodégradation

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle, les réactions de photodégradation des E.R.I. sont des cinétiques d'ordre 1 (partie II), les tests de dégradation ont été effectués à plusieurs dilutions pour chaque effluent. En effet, dans le cas d'une cinétique d'ordre 1, le temps de demi-réaction, et la constante de vitesse apparente de la réaction K_{ap} reliés par $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K_{ap}}$, sont indépendants de la concentration initiale.

La figure III-16 présente les deux types d'évolutions de la constante de vitesse apparente en fonction de la dilution, observées avec les effluents étudiés.

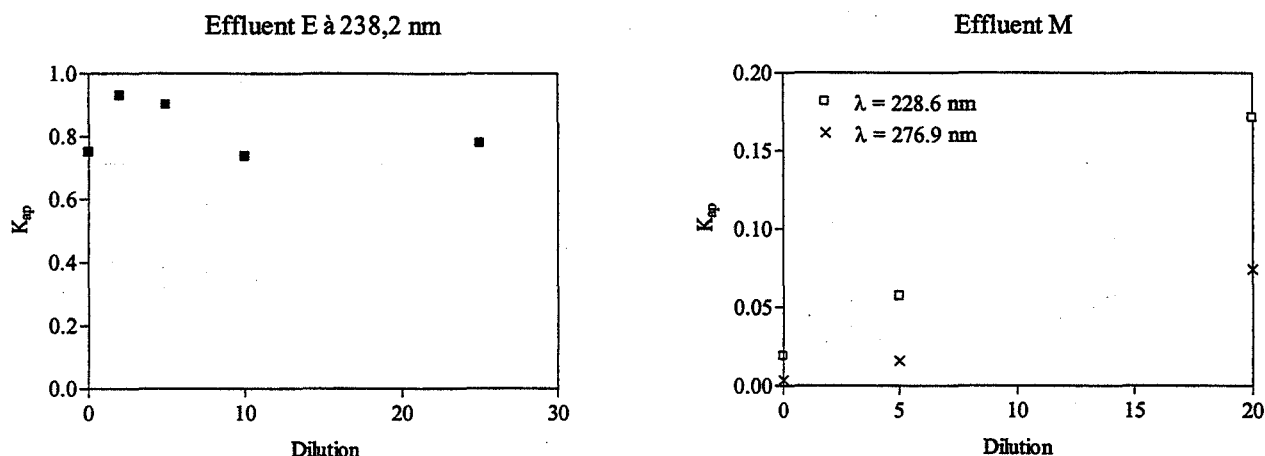


Figure III-16 : Evolutions possibles de K_{ap} en fonction de la dilution pour les effluents E et M

La figure III-16 fait apparaître deux évolutions possibles de la constante apparente de vitesse :

- La constante de vitesse ne varie pas, ou peu, en fonction de la dilution : la cinétique de dégradation peut donc être assimilée à un ordre 1. C'est le cas de l'effluent E, dont la constante apparente de vitesse reste pratiquement stable.
- La constante de vitesse varie jusqu'à l'obtention d'un plateau à partir d'une certaine dilution de l'échantillon. C'est le cas de l'effluent H, pour lequel K_{ap} ne varie plus à partir de la dilution 5. Dans ce cas, on ne peut admettre une cinétique de dégradation d'ordre 1 qu'à partir de la dilution 5.

Comment expliquer la variation de K_{ap} en fonction de la dilution ?

Une augmentation de la constante apparente de vitesse avec la dilution, jusqu'à l'obtention d'un plateau, a été observée pour la plupart des échantillons étudiés. Ce phénomène peut être dû au flux photonique, mais aussi à la dilution d'inhibiteurs et de ce fait à l'élimination de réactions compétitives. **Le flux photonique** peut être un facteur limitant, intervenant sur la cinétique de photodégradation. En effet, pour certains effluents riches en chromophores, le flux photonique peut être insuffisant, limitant ainsi la vitesse de la réaction de photodégradation de l'effluent brut, même s'il est potentiellement photodégradable de part la nature chimique de ses constituants. Dans ce cas, dès que l'échantillon est dilué, le flux photonique devient moins limitant, la vitesse de réaction et par conséquent K_{ap} augmentent, jusqu'à une certaine dilution pour laquelle le flux photonique n'est plus limitant. A partir de

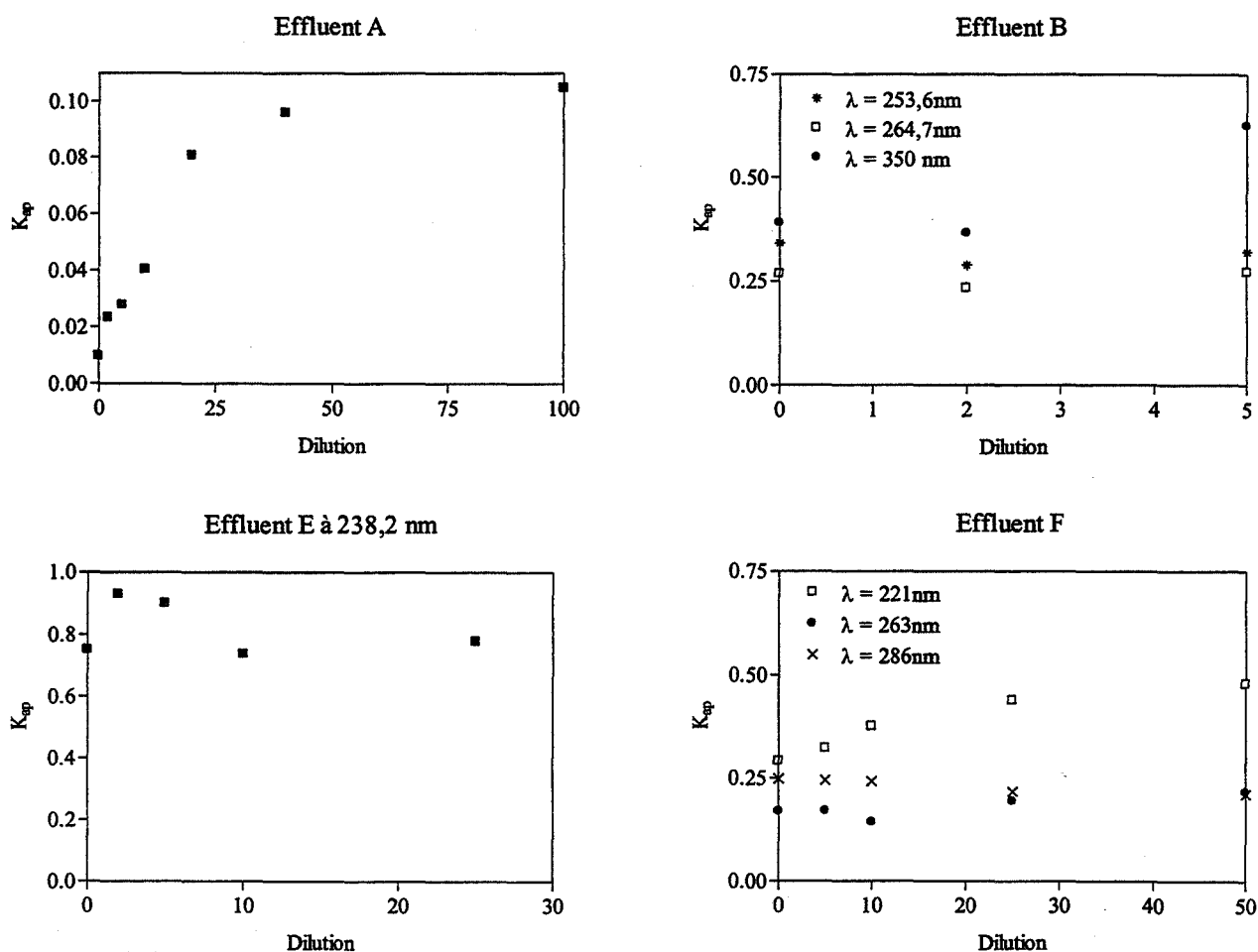
cette dilution, la vitesse de photodégradation de l'effluent est constante et la cinétique de réaction est d'ordre 1.

Selon ces observations, l'ensemble des effluents étudiés semble suivre une photodégradation de cinétique d'ordre 1, mais pour la plupart, après une dilution préalable.

En comparant la dilution nécessaire à l'acquisition des spectres et celle à partir de laquelle, les réactions de photodégradation suivent des cinétiques d'ordre 1, il apparaît que cette dernière correspond à la dilution nécessaire à l'acquisition des spectres sans saturation en cuve de 2 mm.

Ainsi la figure III-17 présente les évolutions des constantes apparentes de vitesse pour toutes les longueurs d'onde caractéristiques de l'ensemble des effluents étudiés.

Il faut cependant préciser que les deux E.R.I. dont les spectres sont non exploitables (C et D) ne sont pas présentées (aucune longueur d'onde caractéristique), ainsi que les deux lixiviats (N et O) car leur photodégradation n'a pas été testée à plusieurs dilutions.



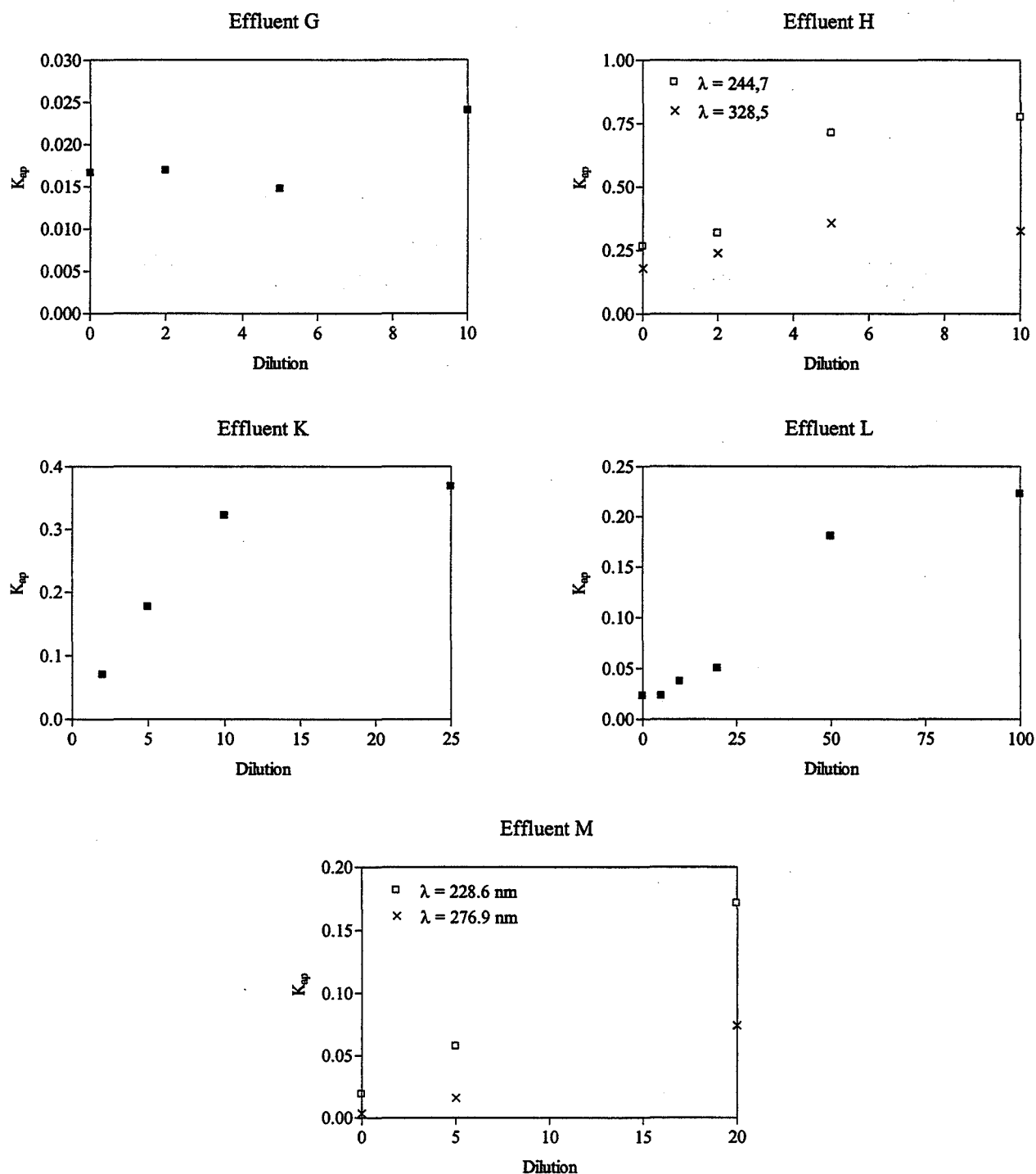


Figure III-17 : Evolution des constantes apparentes de vitesse à chaque dilution pour l'ensemble des effluents étudiés

La figure III-17 montre que :

- Compte-tenu des faibles variations des valeurs de K_{ap} , les réactions de dégradation de B, E et G, peuvent être considérées comme des cinétiques d'ordre 1. Cependant, une disparité des résultats est observée pour K_{ap} obtenue à 350 nm pour l'effluent B, pouvant éventuellement s'expliquer par une moins bonne précision des valeurs d'absorbance lues lorsque l'effluent est dilué 5 fois (faible intensité du signal).

L'acquisition des spectres de B et E ne nécessite pas de dilution en cuve de 2 mm, contrairement à G qui doit être dilué 100 fois pour que son spectre ne sature pas. Pourtant la constante de vitesse apparente de G est stable même lorsqu'il est photodégradé sans dilué.

Il faut préciser que la vitesse de dégradation de G est très inférieure à celle de B et E.

- Les vitesses de dégradation de A, F, H, K et L sont variables selon la dilution préalable de l'échantillon, mais elles atteignent un palier à partir de la dilution permettant l'acquisition des spectres UV sans saturation dans une cuve de 2 mm.
- La constante de vitesse apparente de M n'atteint pas de palier pour les dilutions testées. Cependant, la dilution 20 correspond à la dilution d'acquisition du spectre sans saturation en cuve de 2 mm de trajet optique, il se peut donc que la constante apparente de vitesse obtenue à cette dilution corresponde à une cinétique d'ordre 1. La constante de vitesse apparente retenue pour cette échantillon sera d'ailleurs celle correspondant à la dilution 20, même si cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée par des tests complémentaires de photodégradation à des dilutions supérieures.

Cette vérification de l'ordre de la cinétique a permis de mettre l'accent sur l'importance du flux photonique qui est primordial dans une réaction photochimique : si le flux photonique est trop faible, la vitesse de photodégradation de l'effluent sera limitée, même si ces composés sont potentiellement photodégradables de part leur nature chimique.

3.3.2. Détermination des temps de demi-réaction apparents

A partir des constantes de vitesse apparentes de photodégradation, des temps de demi-réaction ont pu être calculés afin de comparer la photodégradabilité des effluents entre eux :

- si K_{ap} est constante en fonction de la dilution, $t_{1/2ap}$ est calculé à partir de la valeur moyenne de K_{ap} obtenue à chaque dilution testée ;
- si K_{ap} est stable à partir d'une certaine dilution, $t_{1/2ap}$ est calculé à partir de cette valeur particulière de K_{ap} .

Le tableau III- 6 présente les différents temps de demi-réaction apparents obtenus à chaque longueur d'onde pour chaque effluent présentant des éléments de structuration dont l'évolution est significative au cours du test, ainsi que les valeurs de l'indice de phototraitabilité correspondantes.

Pour M, $t_{1/2ap}$ est calculé à partir de K_{ap} obtenue à dilution 20.

Tableau III-6 : I_p et $t_{1/2ap}$ obtenus pour chaque élément de structuration de toutes les E.R.I.

E.R.I.	λ (nm)	I_p	$t_{1/2}$ (min)
A (TS)	236,4	25	7,2
B (TS)	253,7	15	2,2
	268,6	12	2,7
	350	36	1,8
E (TS)	237,6	28	0,8
F (TS)	221,2	29	1,6
	264,2	4,8	3,6
	286,7	24	3,2
G (TS)	245,5	29	38
H (TS)	243,6	46	1
	328,5	20	1,9
K (TS)	256,7	57	2,2
L (PS)	279,8	12	3,8
M (PS)	228,6	0,1	4
	277,5	0,6	9,4

Le tableau III-6 fait apparaître des valeurs de $t_{1/2ap}$ très variées en accord avec les résultats de suivi des spectres UV.

Le calcul des temps de demi-réaction apparents peut permettre, lorsqu'un spectre possède plusieurs bandes d'absorption, de définir si elles caractérisent un seul ou plusieurs composé(s).

- Pour B, selon les résultats de photodégradation des composés constitutifs de cette E.R.I. (figure III-12), les 3 éléments de structuration caractérisent un seul et même composé : la rutine, malgré des $t_{1/2ap}$ variables. Cette variabilité peut être due à l'absorbance des produits de dégradation vers 280 nm, gênant ainsi la diminution de l'absorbance pour l'épaulement le plus proche situé à 268,6 nm.
- Pour F, les épaulements situés à 264,2 et 286,7 nm semblent caractériser le même composé, alors que le pic situé à 221 nm en caractérise très probablement un autre.
- Pour H, il est difficile de définir si les deux bandes d'absorption correspondent à un ou deux composés, car comme pour B, l'apparition de produits de dégradation gêne la diminution de l'absorbance vers 243,6 nm, alors qu'à 328,5 nm aucune interférence n'intervient.
- Pour M, compte-tenu des valeurs de $t_{1/2ap}$ très différentes, les deux éléments de structuration semblent caractériser deux composés.

Pour définir la photodégradabilité d'une E.R.I., une seule valeur d' I_p est conservée, correspondante à la plus forte valeur de SF.

Ainsi le tableau III-7 regroupe les valeurs d' I_p , $t_{1/2ap}$ et dilution de la longueur d'onde caractéristique de chaque E.R.I. La dilution est celle pour laquelle le $t_{1/2ap}$ a été calculé.

Tableau III-7 : I_p et $t_{1/2ap}$ obtenus pour la longueur d'onde caractéristique de chaque E.R.I.

E.R.I.	λ (nm)	I_p	$t_{1/2}$ (min)	Dilution
A (TS)	236,4	25	7,2	20
B (TS)	350	36	1,8	0
E (TS)	237,6	28	0,8	0
F (TS)	221,2	29	1,6	25
G (TS)	245,5	29	38	100
H (TS)	243,6	46	1	5
K (TS)	256,7	57	2,2	10
L (PS)	279,8	12	3,8	20
M (PS)	277,5	0,6	9,4	20

Selon le tableau III-7, les effluents peuvent être regroupés en fonction de leurs $t_{1/2ap}$:

- $t_{1/2ap} < 4$ minutes pour B, E, F, H, K et L, pouvant être considérés comme facilement (ou rapidement) photodégradables ;
- $4 \text{ minutes} < t_{1/2ap} < 10$ minutes pour A et M, moyennement photodégradables ;
- $t_{1/2ap} > 10$ minutes pour G, et même supérieur à 30 minutes : cette E.R.I. est donc peu (ou lentement) photodégradable.

3.3.3. Est-il possible de prédire la phototraitabilité des E.R.I. ?

Il reste maintenant à définir si l'ensemble des résultats obtenus au cours des tests de traitabilité et des études cinétiques de dégradation des effluents, permet de prédire le comportement en photodégradation des E.R.I. à partir seulement de leur valeur d' I_p .

Pour cela il faut vérifier l'existence de relation(s) entre les différents paramètres intervenant lors des tests de photodégradation : I_p , $t_{1/2ap}$, et éventuellement la dilution nécessaire aux conditions de cinétique d'ordre 1 (acquisition des spectres en cuve de 2 mm).

3.3.3.1. Relation temps de demi-réaction apparent / Indice de phototraitabilité ?

La figure III-18 présente les résultats de $t_{1/2ap}$ en fonction des valeurs d' I_p (tableau III-7).

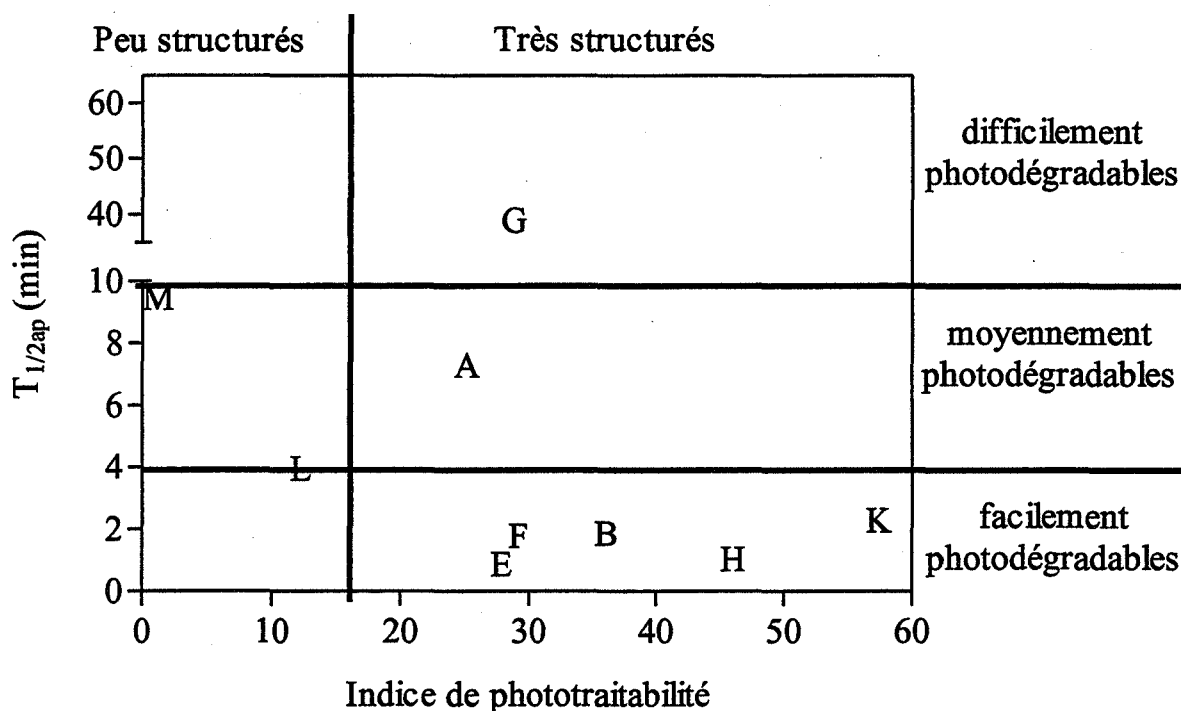


Figure III-18 : Relation $I_p / t_{1/2ap}$

Exceptions faites des effluents A et G caractérisés par une forte conductivité, on observe une relation décroissante entre le temps de demi-réaction, paramètre caractérisant la réactivité photochimique et l'indice de phototraitabilité. Les effluents caractérisés par un I_p élevé (présentant un spectre très structuré) sont rapidement photodégradables contrairement à ceux possédant un I_p plus faible (présentant un spectre peu structuré). Cette dernière remarque reposant sur le comportement de deux effluents mériterait cependant d'être confirmée.

Un autre paramètre important doit être pris en compte : la dilution appliquée à l'effluent qui a permis de calculer les $t_{1/2ap}$.

3.3.3.2. Relation temps de demi-réaction apparent / dilution ?

La figure III-19 présente les dilutions appliquées à chaque E.R.I. en fonction des valeurs de $t_{1/2ap}$.

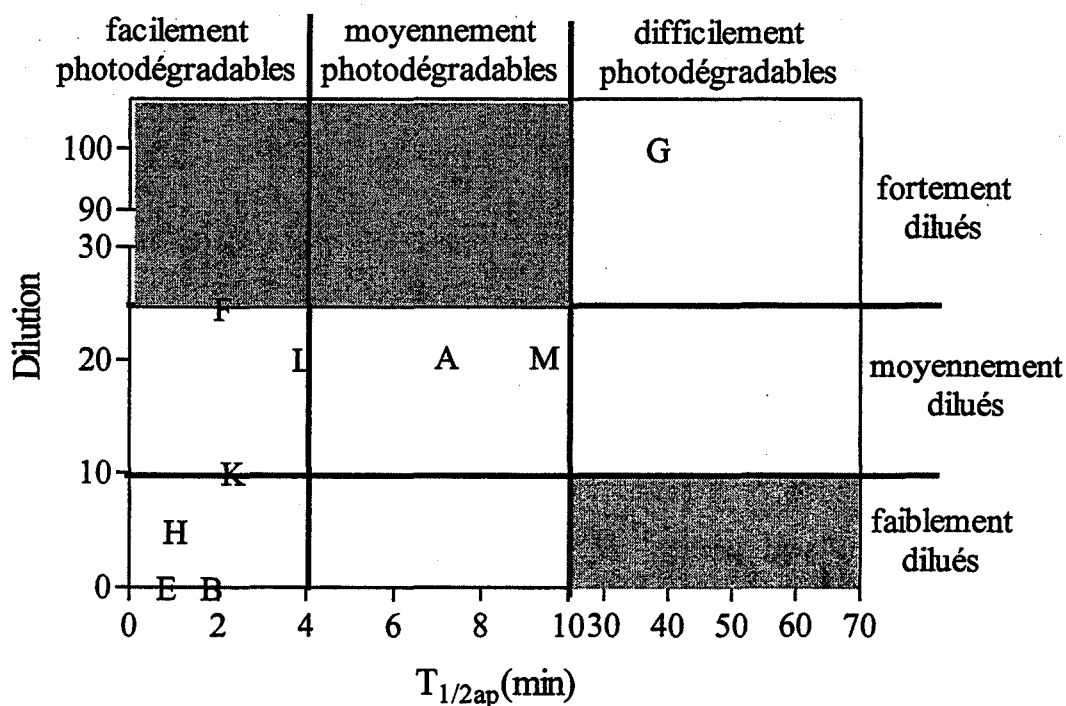


Figure III- 19 : Relation dilution / $t_{1/2ap}$

L'étude de cette figure montre qu'il existe une tendance entre la dilution et le temps de demi-réaction : plus la dilution est importante, plus le temps de demi-réaction augmente. Cette observation semble logique si on considère en effet, que :

- Les effluents nécessitant une forte dilution ne doivent pas être facilement ou moyennement photodégradables.
- Les effluents faiblement dilués ne doivent pas être difficilement photodégradables.

En répartissant les E.R.I. en trois classes de dilution, il apparaît que :

- les effluents faiblement dilués (<10) sont facilement ou moyennement photodégradables ;
- les effluents nécessitant une dilution moyenne (entre 10 et 25) peuvent être facilement, moyennement ou faiblement photodégradables ;
- G, très dilué, est faiblement photodégradable.

Cependant, en croisant ces informations avec celles de la figure III-18, il apparaît que la dilution peut expliquer les exceptions :

- A est très structuré et moyennement dilué, donc moyennement photodégradable ;
- G est très structuré et nécessite une forte dilution, donc faiblement photodégradable.

Une exception cependant, F est très structuré, rapidement photodégradable mais moyennement dilué. Cette dilution peut s'expliquer par la forte charge initiale de l'effluent (DCO = 560 g d'O₂/L).

3.3.3.3. Relation dilution / Indice de phototraitabilité ?

La figure III-20 présente les valeurs d' I_p en fonction de la dilution nécessaire à l'acquisition des spectres UV sans saturation en cuve de 2 mm.

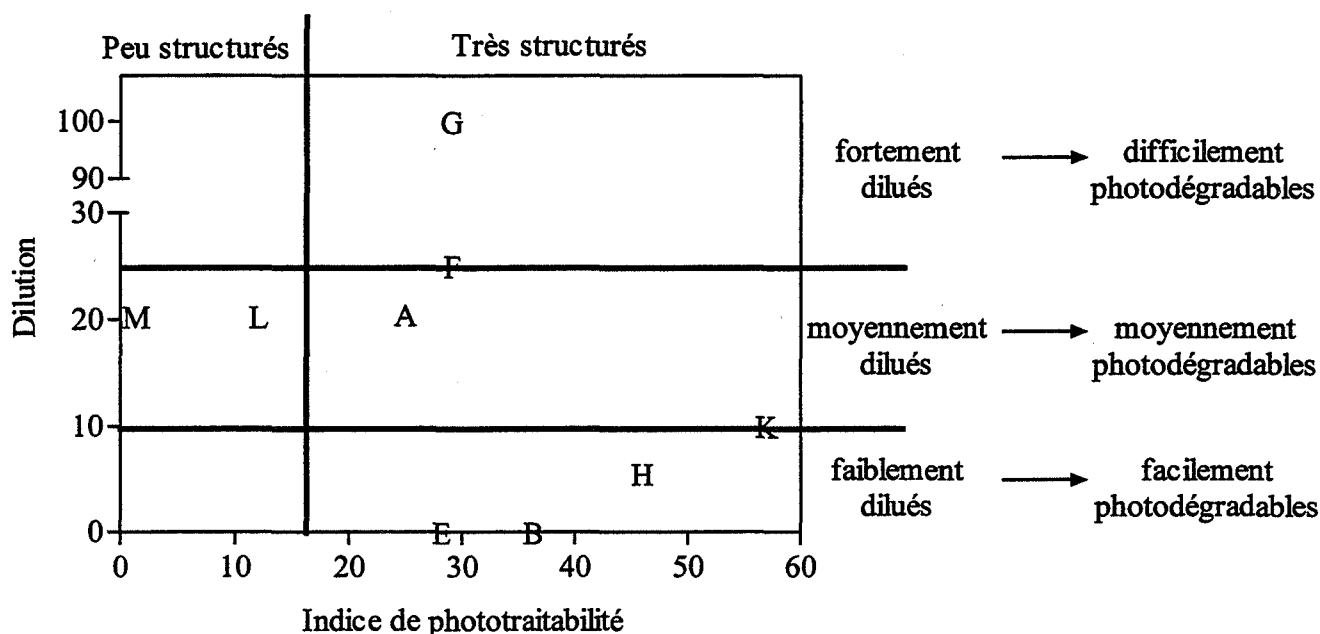


Figure III-20 : Relation dilution / I_p

L'étude de cette figure montre que les différents effluents se positionnent sensiblement comme sur la figure III-19 (relation entre I_p et $t_{1/2ap}$), à l'exception de F. cet effluent étant considéré comme moyennement photodégradable, alors qu'en réalité il est facilement photodégradable constitue un exemple d'un échantillon "faux-négatif", moins pénalisant qu'un "faux-positif".

Compte-tenu de l'ensemble de ces résultats, il est donc possible de prédire le comportement d'une E.R.I. en photodégradation UV à partir de ses valeurs d' I_p et de dilution, sans avoir à faire le test de traitabilité. L'essai de photodégradation pourra être ensuite réalisé, si la prédiction semble intéressante.

4. AUTRES ORIENTATIONS DE TRAITEMENTS

4.1. Coagulation - Flocculation

La coagulation-flocculation, dont l'objectif est de déstabiliser et agglomérer les particules naturellement non décantables, est généralement efficace sur les supracolloïdes et les colloïdes de taille supérieure à 10^{-2} μm [Levine *et al*, 1985], ou sur les composés de haut poids moléculaire [Edzwald, 1993] comme les substances humiques. Les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, force ionique) et des composés (origine minérale ou organique, hydrophobicité,...) conditionnent également l'efficacité des procédés de traitement physico-chimiques.

Pour tester la capacité d'un effluent à être traité par coagulation-flocculation, un jar-test est généralement mis en œuvre. Pratique et indispensable pour optimiser un traitement, ce test reste cependant, relativement lourd à mettre en œuvre. C'est pourquoi, dans l'objectif de disposer d'un outil rapide, un test de recherche des MES est proposé basé sur l'acquisition d'un spectre UV avant et après filtration de l'échantillon sur membrane en fibres de verre de diamètre de pores 1,2 μm . La mise en évidence de MES dans une E.R.I., permet d'envisager une orientation vers un traitement physico-chimique par coagulation-flocculation.

Parmi l'ensemble des E.R.I. étudiées, très peu possèdent des MES puisque la grande majorité contient principalement des composés organiques dissous.

La figure III-21 présente les spectres acquis avant et après filtration des E.R.I. pour lesquelles une différence a été observée, ainsi que le spectre caractéristique des MES.

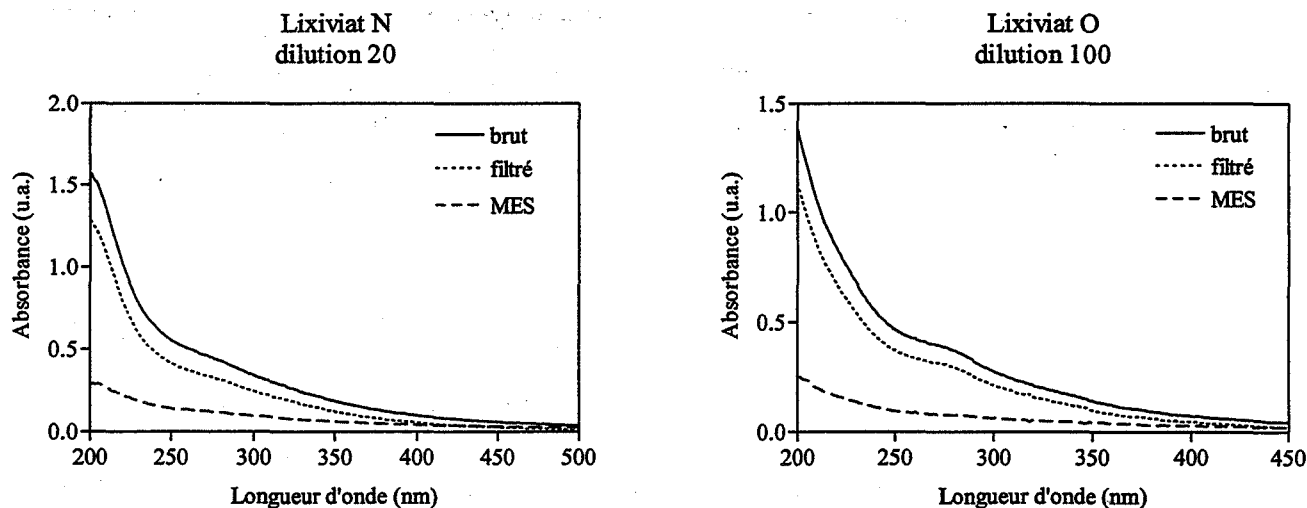


Figure III-21 : Mise en évidence de la présence de MES dans des E.R.I.

La figure III-21 montre que pour ces deux lixiviats, le spectre de l'échantillon filtré a une absorbance inférieure à celle du spectre de l'échantillon brut. Ces deux effluents contiennent donc des MES. Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés lors d'essais en jar-test.

La figure III-22 présente les spectres acquis avant et après les essais de coagulation-floculation, et après la précipitation à pH acide du lixiviat O.

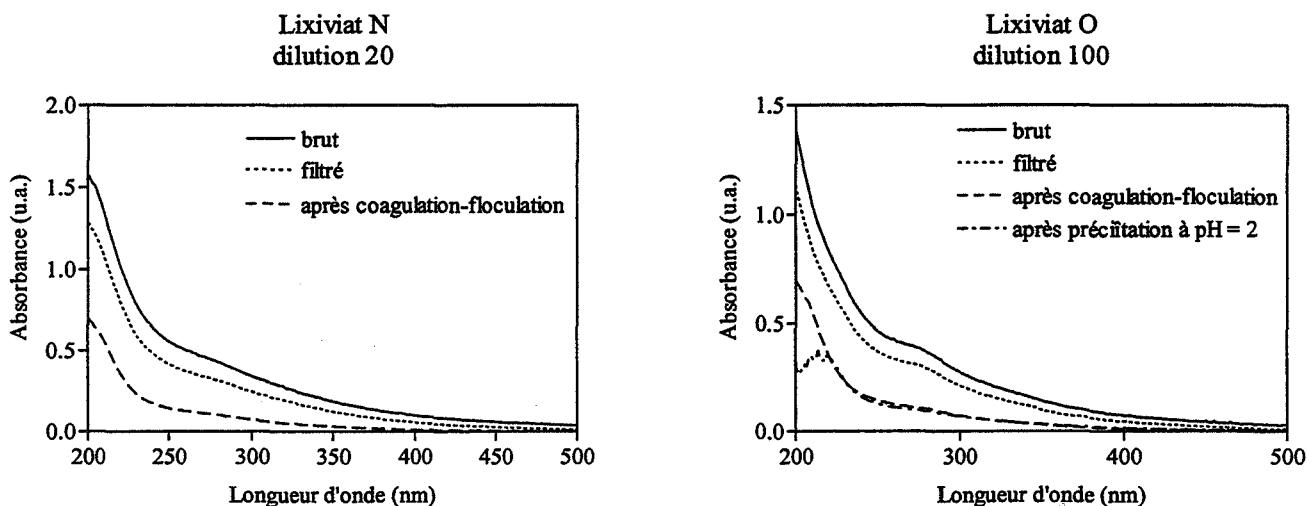


Figure III-22 : Mise en évidence de l'élimination des composés particuliers

[sulfate d'alumine] = 500 mg/L

La figure III-22 montre que la coagulation-floculation a une meilleure efficacité que la filtration, puisque le spectre acquis après coagulation est nettement inférieur à celui obtenu après filtration. Ce prétraitement confirme donc la présence de MES mais met également en évidence la présence de colloïdes et de substances humiques, non pris en compte par le test de filtration.

Par contre, la précipitation à pH=2 n'améliore pas l'élimination de ces composés. L'intérêt de l'acidification est d'éliminer les carbonates et hydrogénocarbonates pouvant gêner la photodégradation UV.

Précisons que des jars-tests effectués sur l'ensemble des E.R.I. ont conduit à des abattements de DCO pouvant atteindre 20% malgré l'absence de MES, en présence de flocculants organiques. Ceci peut s'expliquer par des phénomènes d'adsorption des composés organiques à caractère hydrophobe sur le flocculant. Ces résultats, s'ils ne permettent pas d'envisager un traitement physico-chimique, confirment les limites du test.

Ce test rapide et facile, est toutefois intéressant puisqu'il permet d'identifier la présence de composés particuliers pouvant gêner la mise en œuvre d'autres procédés de traitement comme les procédés d'oxydation avancée.

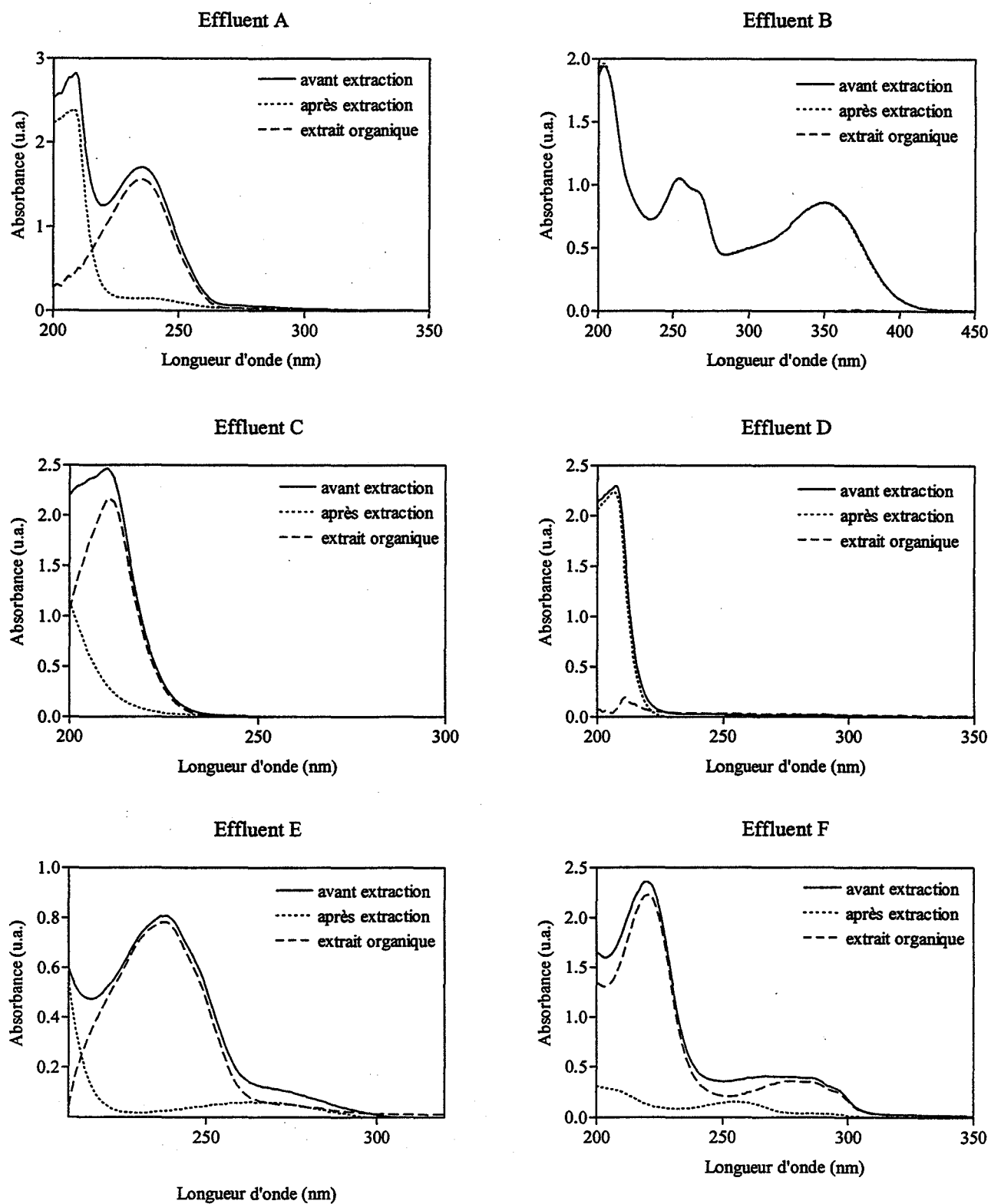
4.2. Evaluation du caractère adsorbable

Afin de déterminer si un effluent peut être orienté vers un traitement par adsorption, il faut évaluer son caractère adsorbable qui peut être approché par le K_{ow} [Sigg *et al*, 1992] soit dans notre cas par le " K_{owUV} ": coefficient de partage octanol/eau défini par spectrophotométrie UV, présenté en partie II.

Pour quatre effluents choisis en fonction de leur concentration en charge polluante, un essai d'adsorption sur charbon actif en grains a également été réalisé afin de tester la validité de l'usage du K_{owUV} .

4.2.1. Détermination du " K_{owUV} "

La figure III-23 présente les spectres acquis avant et après l'extraction à l'octanol, ainsi que le spectre différence correspondant à la part d'effluent extraite (extrait organique).



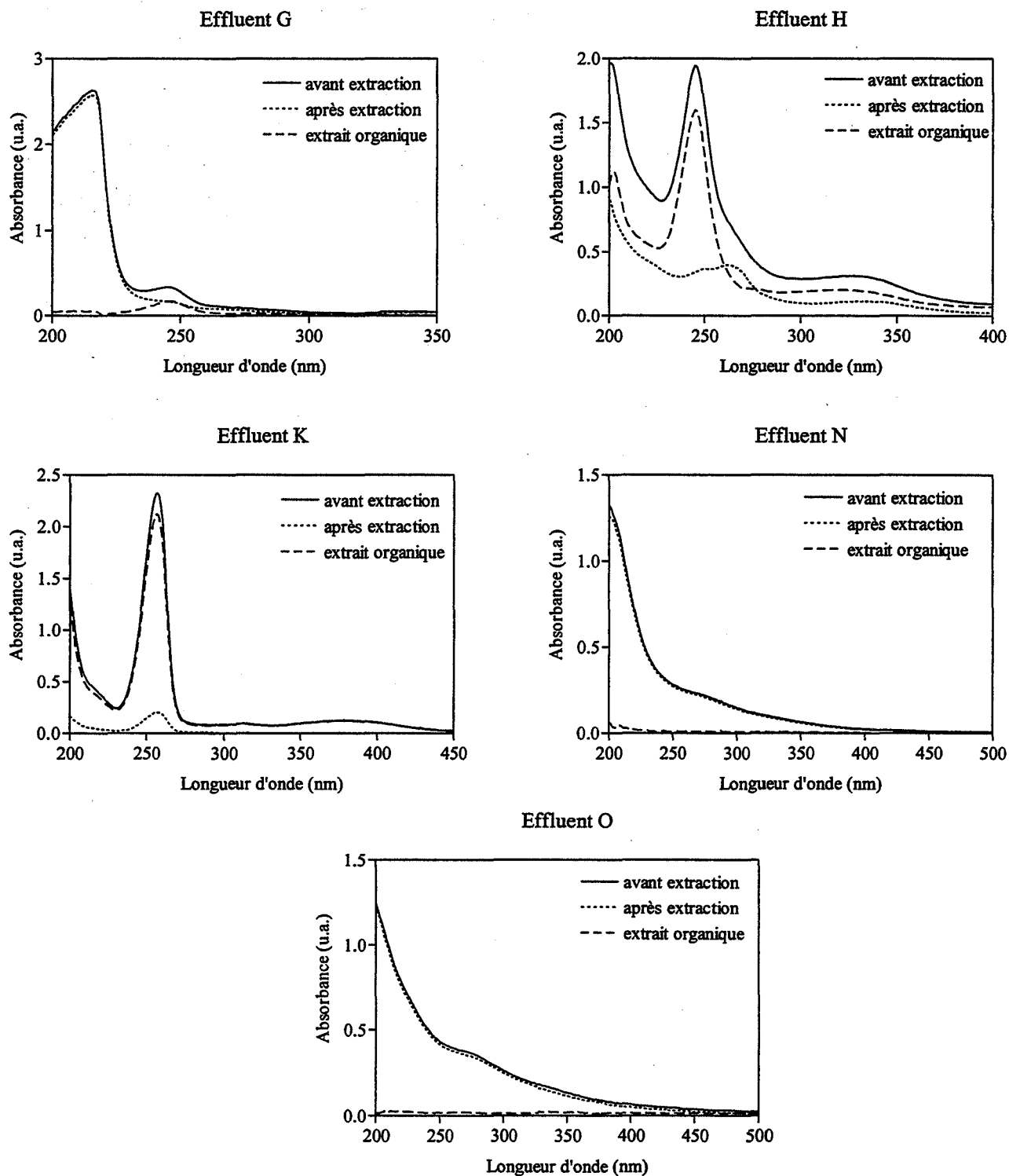


Figure III-23: Suivi de l'extraction à l'octanol des effluents par spectrophotométrie UV

La figure III-23 fait apparaître les différents comportements des E.R.I. vis à vis de l'extraction par l'octanol, correspondant à des caractères lipophiles plus ou moins marqués :

- B, D, N et O ont un caractère hydrophile dominant, se traduisant par une quasi-superposition des spectres acquis, avant et après l'extraction. Ces résultats semblent cohérents avec la composition de B majoritairement constitué d'alcools, composés hydrophiles, et la composition de D qui est un effluent à tendance minérale (tableau III-1).
- G est également majoritairement hydrophile (présence d'un alcool), même si la différence de spectre est plus significative. Cette différence indique que G contient d'autre(s) composé(s) (non communiqué(s) dans le tableau III-1) responsable(s) de l'épaulement situé vers 245 nm de son spectre UV (figure III-1) et extractible(s) par l'octanol.
- A, C, E, F, H et K ont un caractère lipophile dominant puisque les pics initialement présents ont pratiquement entièrement disparu après l'extraction. Ces résultats permettent, en outre, de révéler la présence d'un ou plusieurs composés dans ces effluents.
 - Pour A, les caractéristiques spectrales après extraction sont proches de celles du toluène, susceptible d'être présent dans le milieu (tableau III-1).
 - Pour C, l'extraction permet l'élimination du polluant majoritaire : le spectre de l'extrait organique est, en effet, très structuré.
 - E est constitué d'un composé lipophile absorbant vers 238 nm dont le pic caractéristique a entièrement disparu après l'extraction et d'un composé plutôt hydrophile absorbant vers 270 nm.
 - Pour H, il reste après l'extraction un composé plutôt hydrophile, responsable de l'épaulement situé vers 270 nm.

Pour A et E, les résultats semblent en accord avec leur composition (tableau III-1) puisqu'ils contiennent des composés organiques, alors que pour C et H la composition donnée dans le tableau III-1 n'explique pas le caractère lipophile de ces deux effluents : ils doivent donc contenir d'autres produits qui ne nous ont pas été communiqués.

Pour chaque E.R.I., le " K_{owUV} " et le rendement d'extraction, $R_{ext}\%$ ont été calculés à l'aide des relations suivantes :

$$K_{owUV} = \frac{A_{wi} - A_{wf}}{A_{wf}} \quad \text{et} \quad R_{ext} \% = \frac{A_{wi} - A_{wf}}{A_{wi}} \times 100$$

Avec : A_{wi} = aire sous le spectre acquis avant l'extraction

A_{wf} = aire sous le spectre acquis après extraction

Les résultats de ces deux paramètres sont présentés dans le tableau III-8. Ils permettent de montrer par des données chiffrées, la différence observée entre les spectres acquis avant et après extraction par l'octanol (figure III-23), et ainsi de déterminer la lipophilie des E.R.I. correspondantes.

Tableau III-8 : " K_{owUV} " et $R_{ext}\%$ de l'ensemble des E.R.I. étudiées

E.R.I.	" K_{owUV} "	$R_{extr} \%$
A	1,35	58
B	≈ 0	≈ 0
C	3,8	80
D	0,1	12
E	5,3	84
F	6,6	87
G	0,3	24
H	1,8	64
K	11,3	92
N	≈ 0	0,4
O	0,07	6,5

Nous considérerons par la suite qu'un effluent est :

- très lipophile si son rendement d'extraction par l'octanol est $\geq 80\%$,
- non lipophile (hydrophile) si ce même rendement est $< 30\%$,
- moyennement lipophile entre ces deux bornes.

Compte-tenu de la relation existant entre " K_{owUV} " et $R_{ext}\%$:

$$K_{owUV} = \frac{R_{ext}\%}{(1 - R_{ext}\%)}$$

il est possible de déterminer les valeurs limites de K_{owUV} permettant de définir le caractère lipophile ou non d'un effluent, à partir de son rendement d'extraction par l'octanol.

La figure III-24 représente le rendement d'extraction des différents effluents étudiés en fonction de leur K_{owUV} , ainsi que les bornes définissant leur lipophilie.

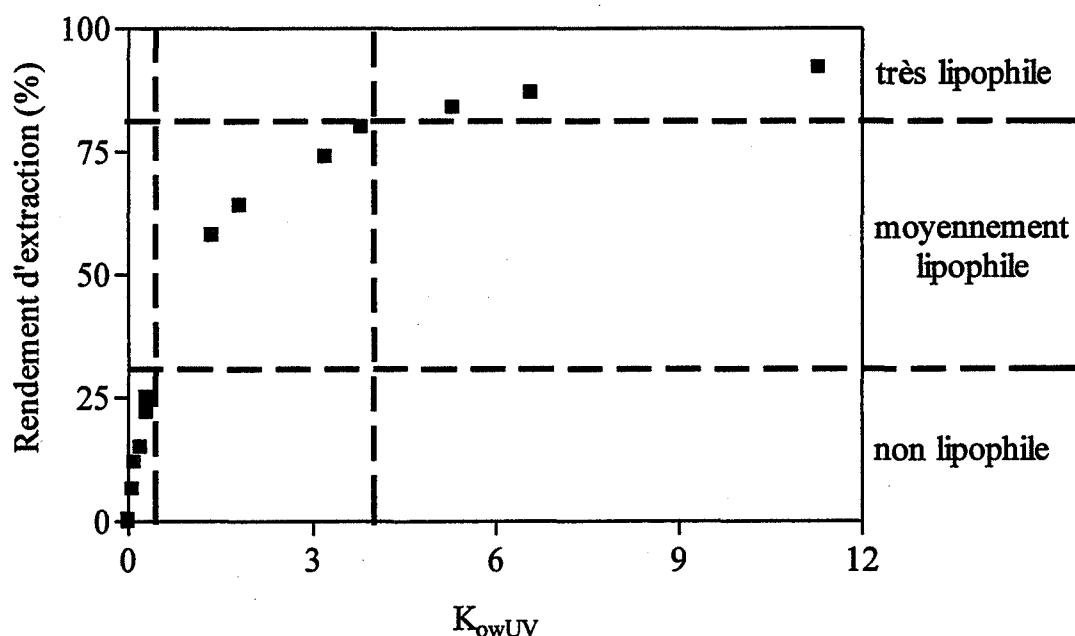


Figure III-24 : Définition des différentes classes de lipophilie

L'examen de la figure III-24 montre que les effluents étudiés se répartissent selon les trois classes de lipophilie précédemment définies (très, moyennement et non lipophile) :

- C, E, F et K sont lipophiles puisque $R_{ext}\% \geq 80\%$ soit $K_{owUV} \geq 4$,
- A et H sont moyennement lipophiles puisque $80\% > R_{ext}\% \geq 30\%$ soit $4 > K_{owUV} \geq 0,4$,
- B, D, G, N et O sont majoritairement hydrophiles puisque $R_{ext}\% < 30\%$ soit $K_{owUV} < 0,4$.

Il est possible d'évaluer le caractère adsorbable d'un effluent par la valeur de son K_{ow} , nous avons donc mis en œuvre des tests d'adsorption sur charbon actif afin de vérifier si le K_{owUV} , tel que nous l'avons défini, permet également d'évaluer le potentiel adsorbable d'un effluent.

Pour cela, nous avons choisi les effluents B, C, E et G, en fonction de leur K_{owUV} (un au moins par classe de lipophilie) et de leur COT initial :

- B a un K_{owUV} nul (au lieu de N qui est un lixiviat très riche en MES et en COT),
- G a un K_{owUV} faible (au lieu de D ou O car leur K_{owUV} est proche des valeurs limites inférieures de la plage, respectivement 0,1 et 0,07),
- C a un K_{owUV} moyen (au lieu de A et H dont les spectres sont très structurés : il semble donc intéressant d'étudier un effluent dont le spectre UV est non exploitable),
- E a un K_{owUV} fort (au lieu de F qui est très chargé en COT=100g/L et K qui est riche en détergents provoquant ainsi des phénomènes de moussage, rendant le milieu hétérogène).

4.2.2. Essais d'adsorption sur charbon actif en grains

L'adsorption des effluents B, C, E et G a été testée sur charbon actif, dans les conditions identiques à celles exposées en partie II (temps de contact de 24 heures, même type de charbon actif, doses d'adsorbant variables...). Lors de ces essais, les spectres UV et le COT ont été suivis en fonction de la dose en charbon actif mise en jeu, afin de contrôler le rendement d'adsorption.

4.2.2.1. Cas des effluents dont le " K_{owUV} " est non nul : C, E et G

La figure III-25 représente pour C, E et G, le suivi du rendement d'adsorption du COT en fonction de la concentration en charbon actif (CAG).

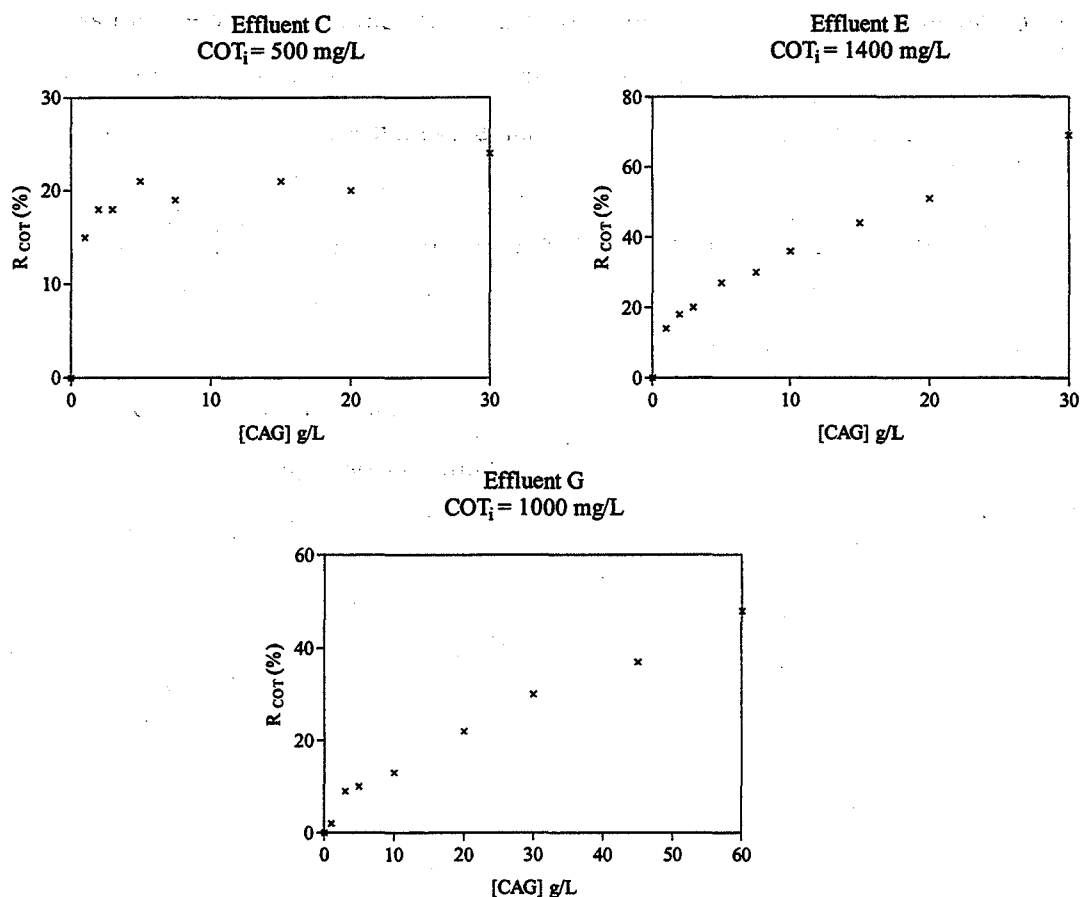


Figure III-25 : Suivis du $R_{cot}\%$ après adsorption sur charbon actif de C, E et G.

Cette figure fait apparaître des rendements variables d'élimination du COT selon les doses de charbon actif utilisées, pour chaque E.R.I. étudiée : ils augmentent avec la concentration en charbon actif, sans atteindre une valeur constante représentative de l'absorption maximale des polluants adsorbables, sauf pour l'effluent C.

En effet, le rendement d'élimination du COT de l'effluent C est stable dès une concentration en charbon actif voisine de 3 g/L. Ceci est certainement dû au fait que tous les composés lipophiles constitutifs de cette E.R.I. ne correspondent qu'à 20% du COT global de l'effluent (540 mg/L), donc à une proportion faible de la charge polluante. Pour E et G, l'augmentation régulière du rendement en fonction de la dose en charbon actif signifie que la quantité de charbon mise en œuvre n'est pas suffisante pour adsorber la totalité des composés lipophiles contenue dans ces effluents. Bien que les courbes de la figure III-25 (effluents E et G) n'atteignent pas un plateau, nous n'avons pas augmenté les masses en charbon actif, qui seraient rédhibitoires d'un point de vue économique.

La figure III-26 présente les spectres UV acquis avant et après adsorption de C, E et G, pour 2 doses de charbon actif (1 et 15 g/L) qui pourront être comparés aux spectres UV obtenus après extraction à l'octanol.

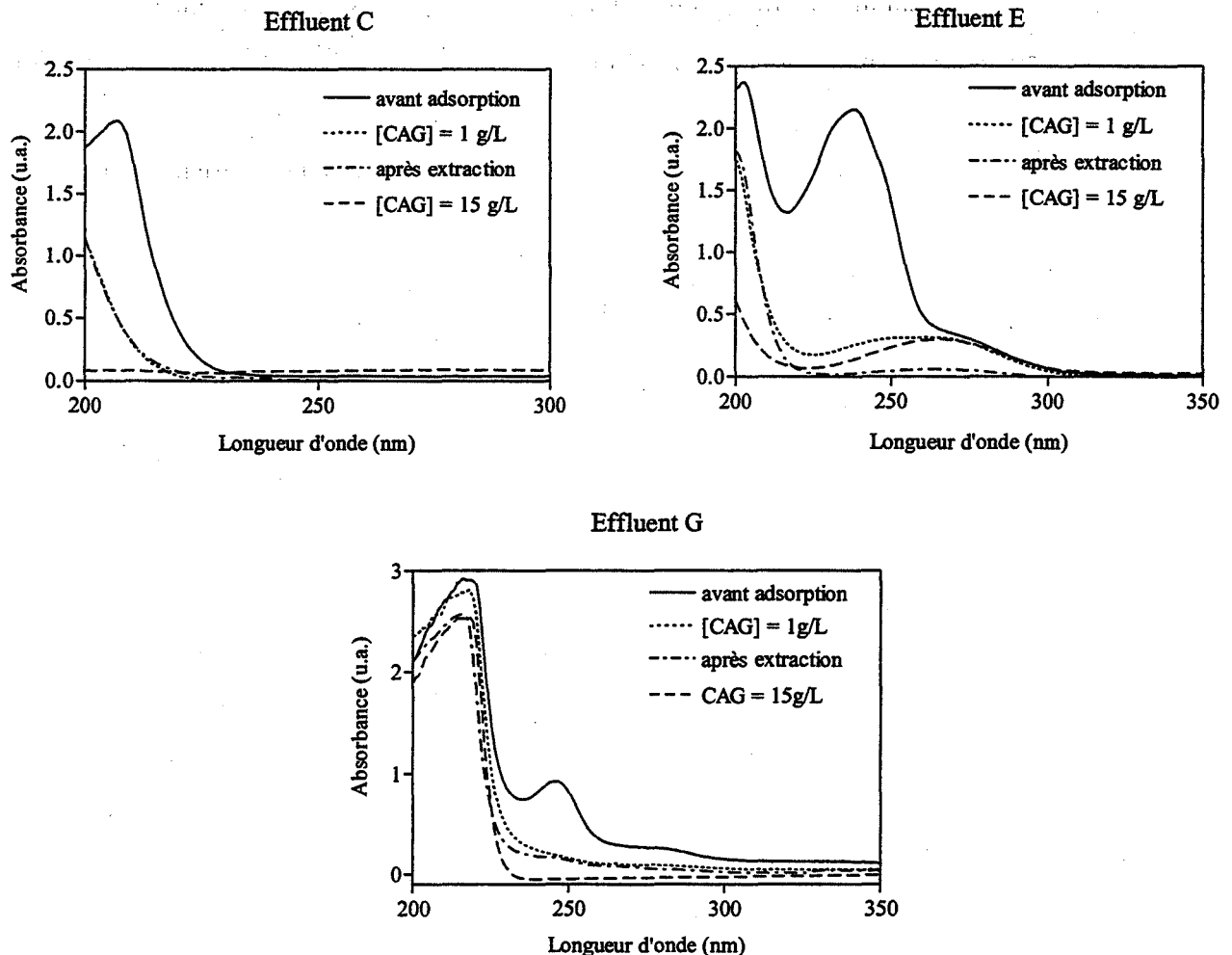


Figure III-26 : Suivi des spectres UV lors de l'essai d'adsorption sur charbon actif et spectres acquis après extraction à l'octanol

Cette figure fait apparaître une augmentation de l'efficacité de l'adsorption avec l'augmentation de la concentration en charbon actif : en effet la déstructuration des spectres est plus importante voire complète (effluent C) lorsque le charbon actif est très concentré.

Par contre avec 1 g/L de charbon actif, la diminution de l'absorbance est équivalente à celle observée après extraction à l'octanol pour les effluents C et G : il semble donc que les composés extraits par l'octanol, s'adsorbent également sur charbon actif de part leur nature, par contre la quantité extraite ou adsorbée n'est pas quantifiable, et par conséquent pas comparable.

Pour E, un pic persiste vers 270 nm (épaulement qui se transforme en pic après la disparition du pic à 238 nm) après adsorption, même lorsque le charbon est très concentré. Ce même pic persiste également après extraction à l'octanol mais de plus faible intensité, ce qui confirme le caractère plutôt hydrophile du composé responsable de l'absorption UV.

Pour G, comme lors du test du K_{owUV} , le test d'adsorption met en évidence la présence de composés hydrophiles, absorbants dans les faibles longueurs d'onde.

Afin de comparer l'efficacité de l'adsorption sur les différents effluents, la figure III-27 présente le COT adsorbé en mg par litre et par gramme de charbon actif, en fonction de la dose de charbon actif en g/L.

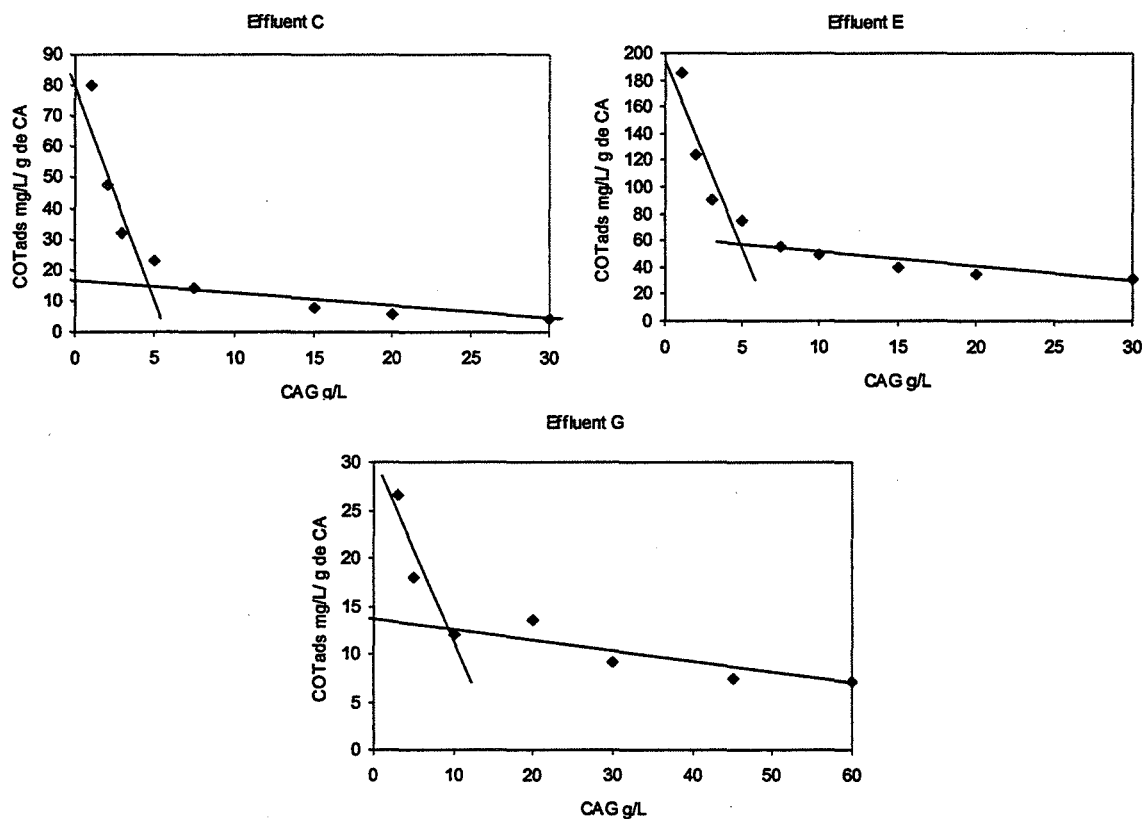


Figure III-27 : $COT_{ads} (mg/L) / g CAG = f([CAG] g/L)$ pour C, E et G

Bien que la totalité des polluants adsorbables ne soit pas adsorbée pour E et G, il est normal que cette représentation tende vers un plateau puisqu'on divise le COT adsorbé par une masse (valeur élevée) qui "écrase" les différences. La figure III-28 permet ainsi d'appréhender une valeur approximative de la dose de CAG minimale à mettre en œuvre pour avoir le meilleur rendement d'adsorption (point de concours des deux tangentes). Elle montre ainsi que l'effluent E contient des composés très adsorbables (environ 70 mg/L de COT adsorbé par

gramme de charbon, pour une concentration en charbon de 5 g/L), et G les composés les moins adsorbables (12 mg/L de COT adsorbé par gramme de charbon, pour une concentration en charbon de 10 g/L).

Le rendement d'élimination du COT est faible (10 à 30% dans notre cas) car certains constituants de ces milieux très complexes ne sont pas adsorbables : le COT éliminé correspond uniquement au COT des composés adsorbables. Ceci constitue donc une limite à l'application industrielle d'un procédé par adsorption si la proportion de composés adsorbables contenus dans l'effluent considéré est faible ou si la quantité de charbon actif nécessaire à l'élimination de l'ensemble des composés adsorbables est trop importante.

Afin de savoir si le K_{owUV} est un bon indicateur du potentiel adsorbable des E.R.I., on peut le comparer au "rendement d'adsorption" exprimé en mg/L de COT adsorbé par gramme de charbon ou en % (tableau III-9).

Tableau III-9 : Comparaison entre le K_{owUV} et le rendement d'adsorption

E.R.I.	K_{owUV}	COT _{ads} mg/L/g de CAG	Rendement d'adsorption %
C	3,8	23	21
E	5,3	74	27
G	0,3	12	13

Le tableau III-9 montre que dans les effluents C, E et G, certains composés sont lipophiles, extractibles (valeurs de " K_{owUV} " non nulles) et adsorbables (en partie). On observe en outre, que plus le " K_{owUV} " est élevé plus le rendement d'adsorption augmente (figure III-28).

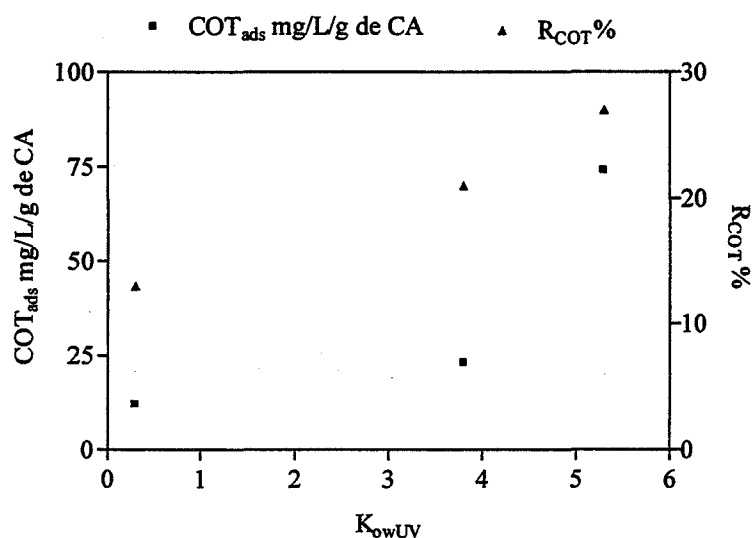


Figure III-28 : Relation entre le K_{owUV} et le rendement d'adsorption

La figure III-28 ne fait apparaître qu'une tendance (3 points) : il est indispensable de confirmer ou d'infirmer ces résultats par l'étude d'autres effluents et éventuellement d'autres charbons actifs.

4.2.2.2. Cas d'un effluent dont le " K_{owUV} " est nul : B

La figure III-29 présente l'évolution des spectres acquis avant et après adsorption sur charbon actif pour 2 doses différentes (1 et 15 g/L) et le spectre acquis après extraction par l'octanol, ainsi que le rendement d'élimination du COT en fonction de la concentration en charbon actif. Comme pour E et G, le COT adsorbé augmente avec la dose de charbon sans atteindre de palier.

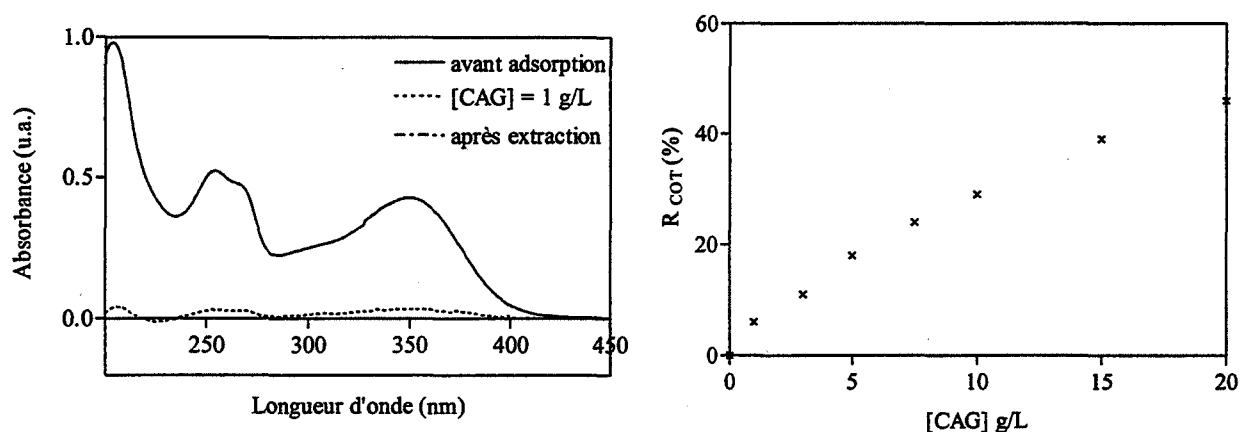


Figure III-29 : Spectres UV avant et après adsorption et après extraction à l'octanol et suivi du COT adsorbé de l'effluent B

Il convient de noter que les spectres de l'effluent B obtenus après adsorption sur charbon actif sont largement différents de ceux obtenus après extraction à l'octanol : une faible dose en charbon actif (1 g/L) permet une adsorption quasi-totale de l'effluent, même si le spectre garde l'allure de celui de la rutine, malgré une absorbance extrêmement faible.

La non adéquation de ces résultats avec notre hypothèse de travail, peut s'expliquer par le fait que certains de ces composés sont non extractibles mais adsorbables, c'est-à-dire qu'ils sont majoritairement hydrophiles (éthylèneglycol et isopropanol) et/ou de haut poids moléculaire (rutine). En effet, le spectre UV montre que la rutine a été quasiment entièrement adsorbée.

Or comme le montre la formule semi-développée de la rutine (figure III-30), ce composé est un dérivé phénolique possédant un radical alcanose. Il est connu que les phénols sont facilement adsorbables sur charbon actif [Eckenfelder, 1982 ; Degremont, 1989], la rutine peut donc l'être, d'autant plus que c'est un composé de haut poids moléculaire. Par contre, le caractère lipophile de cette molécule est fortement atténué par la présence des sucres et des fonctions -OH, ce qui explique que cette molécule soit hydrophile et par conséquent non extraite par l'octanol, bien qu'adsorbable sur charbon actif. En effet, un essai d'extraction par l'octanol de la rutine pure montre que la rutine reste entièrement dans la phase aqueuse : ce composé n'est donc pas lipophile, ce qui explique sa valeur nulle de " K_{owUV} ".

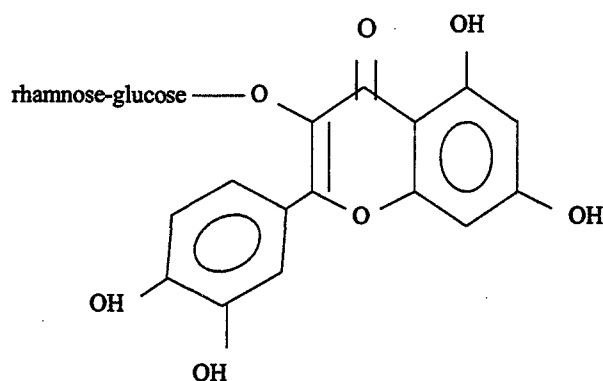


Figure III-30 : Formule semi-développée de la rutine

De la même façon que pour C, E et G, il est possible de déterminer la plus petite dose de charbon actif permettant le meilleur abattement de COT (figure III-31).

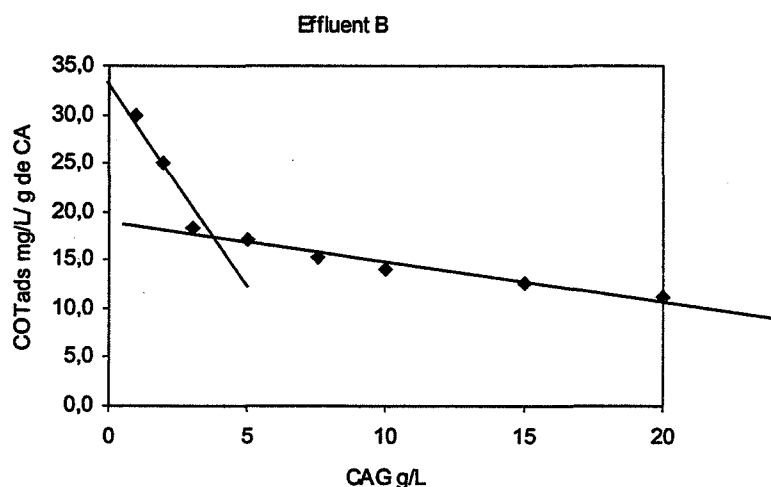


Figure III-31 : $COT_{ads} \text{ (mg/L) / g CAG} = f([CAG] \text{ g/L})$ pour B

Le point de concours des deux tangentes montre que pour une dose de 5 g/L de charbon actif, le COT adsorbé par gramme de charbon est d'environ 18 mg/L ce qui correspond à un rendement d'extraction de 11%, ce qui est relativement faible.

4.2.2.3. Conclusions et limites

Il apparaît que pour les effluents étudiés possédant une valeur de K_{owUV} non nulle, la part de composés adsorbables pourra être éliminée par adsorption sur charbon actif.

Par contre, dans le cas général, quelque soit l'effluent étudié, il n'est à priori pas possible de conclure dans le cas où le K_{owUV} est nul, car :

- Un effluent peut être adsorbable et non extractible comme c'est le cas pour B de part la structure moléculaire d'un de ses composés ;
- Il peut se produire un phénomène de co-solvant lors de l'extraction à l'octanol : dans le cas où un effluent contient un composé et des solvants, le coefficient de partage octanol-eau du composé peut être modifié et ainsi, le composé peut rester en solution aqueuse, même si sans l'action des solvants il aurait été extrait par l'octanol ;
- L'effluent peut contenir des composés non absorbants en UV mais extractibles par l'octanol et donc adsorbables : l'UV peut donc constituer une limite à ce test ;
- La spécificité des charbons doit être prise en compte : les essais ont été réalisés sur un seul type de charbon actif : il conviendrait d'en tester plusieurs. En effet, compte-tenu des différentes variétés de charbon actif du point de vue de leur spécificité, un composé peut être plutôt hydrophile, donc non extrait par l'octanol, mais adsorbable sur un charbon actif particulier.

Si d'autres expérimentations confirment les résultats acquis au cours de cette étude, le test du " K_{owUV} " est donc intéressant pour évaluer la lipophilie des effluents lorsque ceux-ci absorbent en UV : ainsi, nous considérerons qu'une E.R.I. possédant un fort K_{owUV} (> 4) aura un potentiel adsorbable et pourra être orientée vers une filière de traitement par adsorption, si et seulement si les produits contenus dans l'E.R.I. sont absorbables en UV. Par contre dans le cas où le K_{owUV} est plus faible, il est plus prudent de réaliser un test rapide d'adsorption pour s'assurer de la non-lipophilie et donc de la non-adsorptivité de l'effluent concerné.

Par ce test, il semble que nous ayons atteint les limites de l'UV : en effet, l'UV ne prend en compte qu'une partie de la charge organique des effluents. Les composés n'absorbant pas en UV n'étant pas visibles, ils ne sont pas "comptabilisés" dans la pollution organique. Il serait donc intéressant de conduire cette étude à l'aide d'une autre technique analytique comme l'Infra-Rouge, car elle permet de prendre en compte, en plus des composés identifiés en UV, les composés possédant des liaisons carbone-carbone simples, n'absorbant pas en UV, soit la totalité de la charge organique.

4.3. Etude de la biodégradabilité et de la toxicité des E.R.I. d'après Degorce-Dumas [2001]

4.3.1. Evaluation du caractère biodégradable

Le tableau III-10 présente les DBO₅ et DBO₂₁ obtenues à plusieurs dilutions (5, 10, 20, 40 et 80) pour chaque E.R.I., sauf A et D qui sont très basiques et non neutralisables.

Tableau III-10 : DBO₅ et DBO₂₁ des différentes E.R.I. étudiées

E.R.I.	pH _i	DCO g/L	DBO ₅ *					DBO ₂₁ *				
			80	40	20	10	5	80	40	20	10	5
B	7,6	19	-	-	89	87	80	-	-	93	93	89
C_a	11,8	24	-	-	45	25	10	-	-	57	30	17
E	9,8	23	49	43	49	25	11	56	56	63	33	19
F	10,1	546	19	9,4	0	0	0	20	12,2	5	0	0
F_b	10,1	27	64	67	66	51	27	64	67	66	71	29
G	7,9	75	32	40	36	20	3	45	49	46	39	16
H	9,3	40	24	12	6,4	2,6	0	22	11	5,8	2,4	0
K	2,7	108	5,6	1,8	2,9	2,2	2,6	5,6	1,8	3,3	2,2	3,4
O	8,4	7	0	12	12	14,5	17	0	12	17	23	26

*DBO exprimée en % de la DCO, pour différentes dilutions de l'effluent considéré, moyenne de 2 valeurs.

a : dilué 5 fois ; b : dilué 20 fois

Le tableau III-10 montre que la dilution est un facteur important, gouvernant la biodégradation des effluents : en effet, elle permet la dilution de la charge organique, mais aussi de composés inhibiteurs de la biodégradation. Ceci est particulièrement vrai pour les E.R.I. fortement concentrées comme C et F.

La dilution n'intervient pas sur le potentiel biodégradable de K et O. La non biodégradabilité de K semble en accord avec sa composition (forte proportion en lauryl sulfate de sodium).

Compte-tenu du fait que les boues activées (station d'épuration urbaine) utilisées lors des tests DBO ne sont pas acclimatées aux effluents, la DBO_{21} (DBO ultime) obtenue pour l'échantillon brut (dilution 20), sera retenue pour estimer le caractère biodégradable des E.R.I..

Ainsi, la fraction D.C.O. "dure" (partie réfractaire à la biodégradation) des E.R.I. peut être déterminée, telle que : $D.C.O._{dure} (\%) = 100 - DBO_{21} (\%)$.

La figure III-32 classe les sept E.R.I. étudiées en fonction de leur fraction réfractaire à la biodégradation.

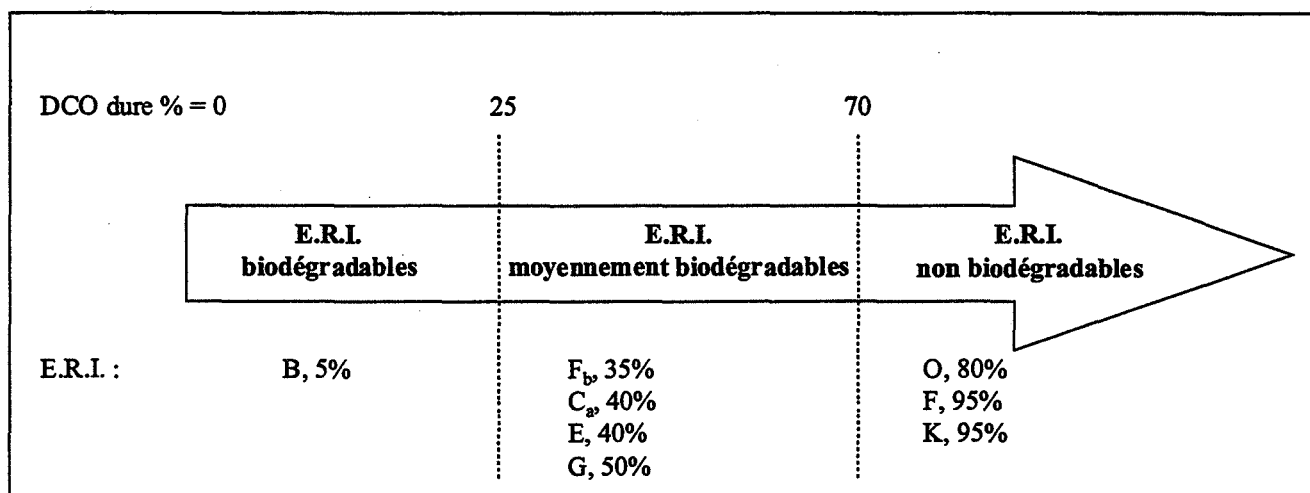


Figure III-32 : Classification des E.R.I. en fonction de leur fraction D.C.O. dure

La figure III-32 répartit les effluents étudiés en trois catégories, selon le pourcentage de leur fraction dite DCO dure :

- B présente le potentiel de biodégradabilité le plus important ($DCO_{dure} = 5\%$), il est d'ailleurs déjà admis sur une station d'épuration biologique.
- C dilué 5 fois, E, F dilué 20 fois et G présentent une fraction réfractaire à la biodégradation variant entre 30 et 50% : C, E et G sont admis sur une station d'épuration biologique, mais F est éliminé par incinération.
- Les effluents F, K et O ne sont pas biodégradables ($DCO_{dure} > 70\%$) : F et K sont d'ailleurs traités par incinération.

4.3.2. Evaluation du potentiel toxique

Le potentiel toxique s'évalue à partir du caractère inhibiteur ou non des effluents : si la consommation en oxygène des bactéries augmente lorsqu'elles sont en contact de l'effluent, celui-ci a un effet stimulateur et sa toxicité est nulle; par contre si la consommation en oxygène diminue, on dit que l'effluent a un effet inhibiteur et sa toxicité sera d'autant plus élevée, que cet effet inhibiteur sera prononcé.

Les résultats ont été obtenus à plusieurs dilutions pour cinq effluents préalablement neutralisés (tableau III-11).

Tableau III-11 : Evaluation du caractère inhibiteur des effluents par respirométrie.

E.R.I.	% inhibition pour différentes dilutions d'effluent			
	1000	100	60	10
B	0	0	0	0
C	0	0	0	10
E	0	0	10	25
F	0	25	60	90
K	10	50	60	90

Le tableau III-11 montre que mis à part B, toutes les E.R.I. testées à faible dilution (10) présente un caractère toxique notable, qui diminue lorsque la dilution augmente. A dilution 1000, seul K conserve un caractère inhibiteur.

Ces résultats sont en accord avec ceux concernant le caractère biodégradable de ces E.R.I.:

- ❑ B est biodégradable et non toxique ;
- ❑ C et E sont moyennement biodégradables, et moyennement toxiques ;
- ❑ F et K sont non biodégradables et fortement toxiques à faible dilution. Pour F, la dilution améliore son caractère biodégradable et diminue son caractère toxique.

Il existe donc une bonne corrélation entre les résultats des tests de biodégradabilité et d'inhibition : lorsqu'un effluent brut présente une inhibition de 90% pour une dilution 10, sa biodégradabilité est faible voire nulle.

4.3.3. Comparaison photodégradabilité / biodégradabilité

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus lors des tests de photodégradabilité, puisque selon Castillo *et al.* [1998], un effluent photodégradable est biodégradable. Le tableau III-12 résume les différentes caractéristiques des E.R.I. pour lesquelles la photodégradabilité et la biodégradabilité ont été évaluées.

Tableau III-12 : Comparaison photodégradabilité / biodégradabilité

E.R.I.	Photodégradabilité	Biodégradabilité
B	Rapide	Bonne
C dilué 5 fois	Moyenne	Moyenne
E	Rapide	Moyenne
F dilué 20 fois	Rapide	Moyenne
G	Lente	Moyenne
K	Rapide	Non
O	Très lente	Non

La tableau III-12 montre que, dans l'ensemble, il y a une bonne concordance entre les résultats obtenus lors des tests de photodégradabilité et de biodégradabilité des E.R.I., notamment pour B, C, F et O. Il faut préciser que pour C, dont le spectre est non exploitable, le temps de demi-réaction apparent n'a pas pu être déterminé, mais comme cette E.R.I. réagit à l'irradiation UV (figure III-16), elle peut être considérée comme moyennement photodégradable.

Cependant, le tableau III-12 fait apparaître des différences entre les caractères photodégradable et biodégradable de E et K :

- Pour E, la différence entre la photodégradabilité et la biodégradabilité est probablement due à la présence de solvants organiques, souvent toxiques pour les bactéries, mais non absorbants, donc non pris en compte lors de la détermination du temps de demi-réaction apparent.
- Pour K, la présence en forte proportion de composés qui se sont révélés toxiques lors des tests d'inhibition (détergents ou produits dérivés) explique sa non biodégradabilité, mais n'empêche pas sa photodégradabilité.

Il est donc intéressant de constater que les tests de photodégradabilité peuvent, à priori, donner une assez bonne indication concernant la biodégradabilité d'une E.R.I.. Il faut toutefois préciser qu'avant d'orienter un effluent vers une station d'épuration biologique, il faudra procéder à la vérification de son potentiel toxique et de son caractère biodégradable.

5. LOGICIEL D'ORIENTATION VERS LES FILIERES DE TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES : LOFT-ERI

L'ensemble des paramètres de caractérisation défini au cours de ce travail permet l'élaboration d'un outil informatique d'aide à la décision facilitant le choix de la meilleure filière de traitement pour une E.R.I. donnée. Cet outil n'est actuellement qu'à l'état de prototype, il devra être, à la suite de cette étude, validé par des résultats obtenus à partir d'autres effluents.

LOFT-ERI permet :

- d'effectuer les calculs des différents paramètres de caractérisation : SF, I_p , K_{owUV} ...;
- de simplifier et limiter au maximum les expériences de laboratoire à réaliser : comme nous l'avons montré en partie III, §3.3.3.3., il n'est en effet, plus nécessaire de réaliser l'étude cinétique de photodégradation des E.R.I. pour évaluer leur temps de demi-réaction apparent et leur potentiel photodégradable, qui de plus, nous renseigne sur leur potentiel biodégradable;
- d'aider les décideurs à orienter leur choix de procédé de traitement ;
- d'accélérer le processus décisionnel.

5.1. Présentation de l'outil d'aide à la décision

L'outil reprend le protocole de caractérisation des E.R.I. défini en figure II-8 en intégrant le choix d'orientation vers les différentes filières de traitement possibles en fonction des résultats obtenus pour chacun des paramètres étudiés. Il se décompose en *cinq étapes principales*.

Il convient cependant de prévoir une étape préalable regroupant la réalisation de toutes les expériences de laboratoire nécessaires à l'utilisation de l'outil, soit :

- L'acquisition du spectre UV de l'échantillon brut, sans saturation du signal en cuve de 2 mm (après dilution éventuelle de l'échantillon).
- Calcul du spectre dérivé seconde à partir du spectre UV de l'échantillon brut par le logiciel Dathélie.
- La filtration de l'échantillon brut sur des filtres en fibres de verre de porosité 1,2 μm , et acquisition du spectre UV du filtrat, à la même dilution que celle réalisée sur l'échantillon brut, lorsque celle-ci est nécessaire.
- Extraction de l'effluent par l'octanol et acquisition du spectre UV de l'échantillon après extraction, également à la même dilution que précédemment lorsqu'elle est nécessaire.

L'ensemble des spectres UV sont acquis par l'intermédiaire du logiciel Dathélie, sous le format (*.spe), non exploitable sous Excel. Il faut donc transformer tous les fichiers de données (*.spe) en (*.prn) sous Dathélie et les transcrire sous Excel en fichiers (*.xls) afin de permettre le calcul des différents paramètres de caractérisation par l'outil.

- ❑ **La première étape** concerne la recherche de la présence de MES dans l'E.R.I. pour pouvoir, le cas échéant, les orienter vers une filière d'élimination des MES. Pour cela, l'outil calcul la différence entre les absorbances du spectre acquis à partir de l'échantillon brut (S_{brut}) et celles du spectre acquis à partir de l'échantillon filtré ($S_{\text{filtré}}$).
- ❑ **La deuxième étape** permet de déterminer le caractère lipophile de l'E.R.I.. Pour cela, l'outil procède au calcul du " K_{owUV} " à partir de la différence des aires sous les spectres de l'échantillon acquis brut et après extraction à l'octanol.

- **La troisième étape** consiste en la prédiction du potentiel photodégradable qui se déroule en deux phases :
 - Le calcul de SF et Ip à partir du spectre de l'échantillon brut et de son spectre dérivée seconde : si Ip est nul, l'effluent n'est pas photodégradable.
 - Quand Ip est positif, il faut rechercher la dilution nécessaire à l'acquisition du spectre UV sans saturation en cuve de 2 mm (définie lors de l'étape préliminaire). Cette dilution permet de définir le potentiel photodégradable de l'E.R.I. considérée grâce à la prédiction de son temps de demi-réaction apparent en cinétique de photodégradation.
- **La quatrième étape** déduit le potentiel biodégradable à partir du potentiel photodégradable de l'E.R.I. étudiée. A partir de la valeur du temps de demi-réaction apparent ($t_{1/2ap}$) prédit lors de l'étape précédente, l'outil va conclure sur la capacité de l'effluent à être traité par voie biologique.
- **La cinquième étape** consiste en la proposition des différentes filières de traitement de l'E.R.I. considérée à partir des résultats obtenus lors des différentes étapes.

La figure III-33 présente la page d'accueil de l'outil LOFT-ERI, en reprenant l'ensemble des étapes pré-citées.

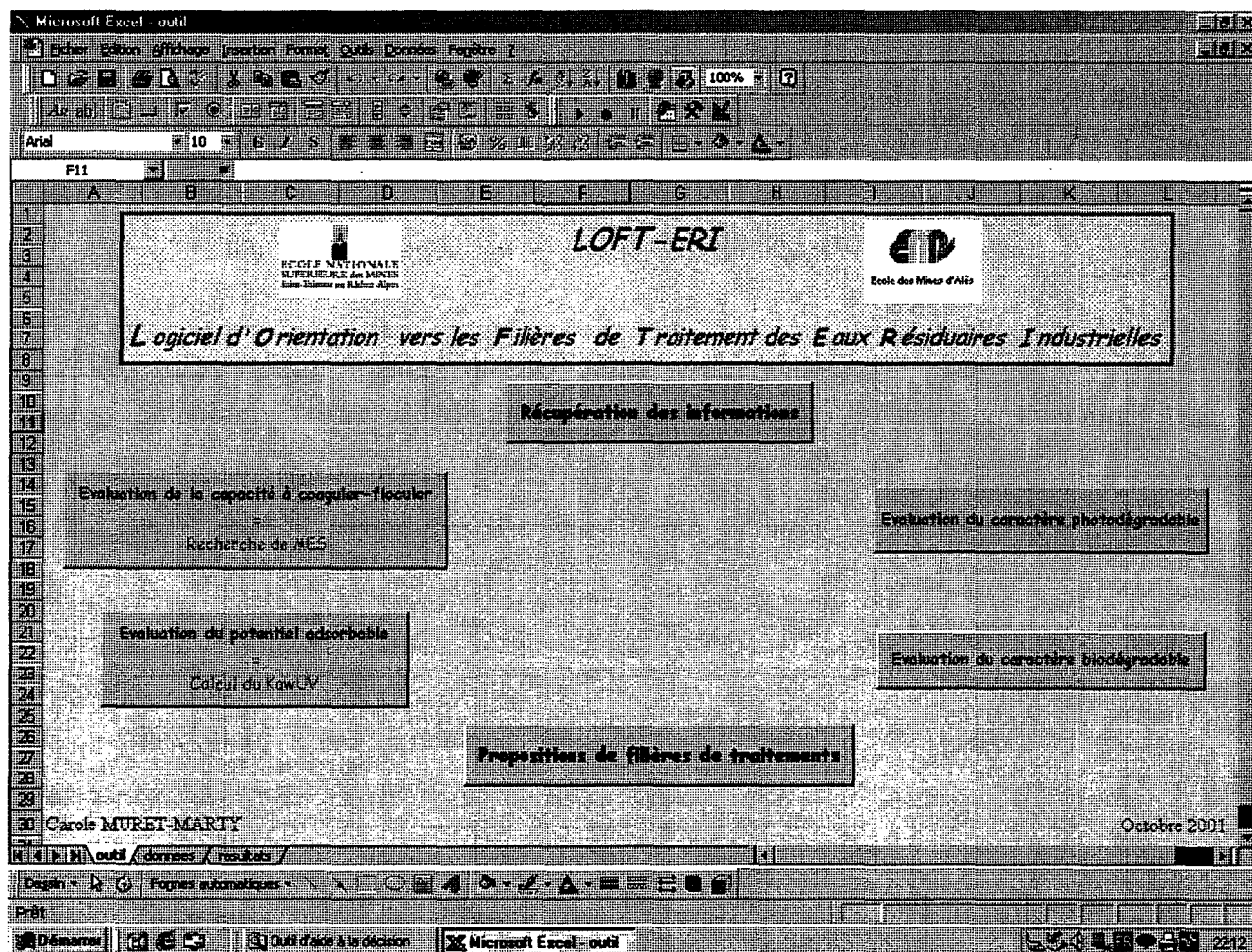


Figure III-33 : Page d'accueil de LOFT-ERI

LOFT-ERI peut se présenter sous forme d'un "logigramme" regroupant les cinq étapes principales (figure III-34), avec :

P_{ads} = potentiel adsorbable

P_{photo} = potentiel photodégradable

P_{bio} = potentiel biodégradable

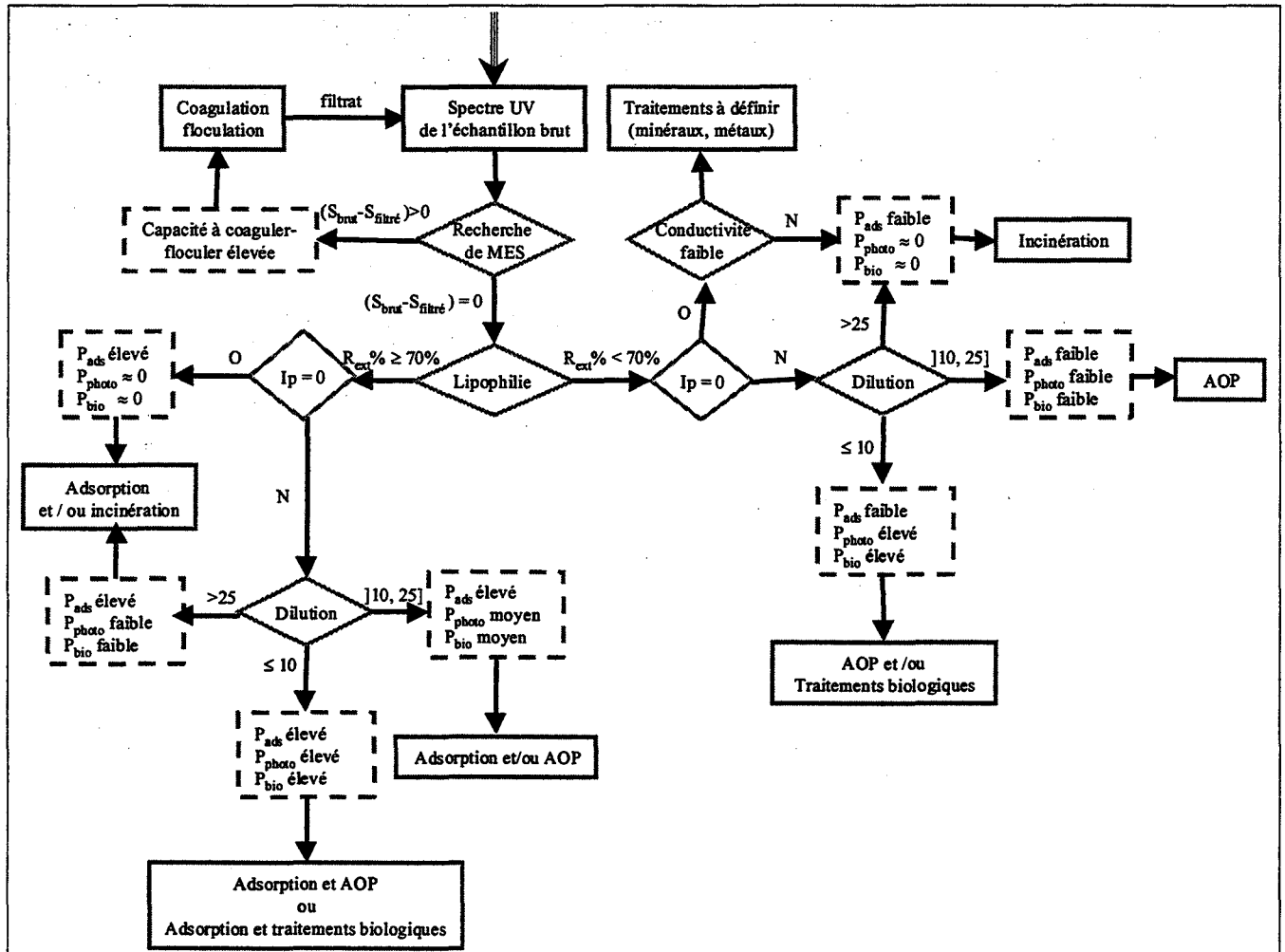


Figure III-34 : Logigramme de l'outil d'aide à la décision

Le détail des enchaînements de la figure III-34 est le suivant :

- 1- **Recherche de la présence de MES** : l'outil calcule la différence d'absorbance entre le spectre brut et le spectre filtré.
 - Si $(S_{\text{brut}} - S_{\text{filtré}}) = 0$, alors l'échantillon ne contient pas de MES et passe à l'étape 2.
 - Si $(S_{\text{brut}} - S_{\text{filtré}}) > 0$, alors l'échantillon contient des MES qu'il faut éliminer, par coagulation-floculation / filtration, avant de continuer les différents tests de caractérisation.
- 2- **Evaluation du caractère lipophile** : l'outil calcule le " K_{owUV} " à partir de l'aire sous les spectres de l'effluent brut et de l'effluent extrait.

- Si $K_{owUV} \geq 4$, l'effluent est lipophile et suit alors l'étape 3a ;

3a - *Calcul de SF et I_p* à partir du spectre de l'échantillon brut et du spectre dérivé seconde.

- Si $I_p = 0$, alors l'E.R.I. considérée a un P_{photo} et par conséquent un P_{bio} , très faibles voire nuls. Dans ce cas, l'E.R.I. peut être orientée vers un ***traitement par adsorption et/ou un traitement par incinération.***
- Si $I_p \neq 0$, alors le protocole de caractérisation se poursuit par l'étape 4a.

4a- Recherche de la ***dilution*** nécessaire à l'acquisition du spectre UV sans saturation en cuve de 2 mm ($A < 2,5$ u.a.) : cette dilution a été préalablement définie lors de l'acquisition du spectre UV.

- Si dilution ≤ 10 , alors l'E.R.I. est photodégradable. L'outil affecte alors un temps de demi-réaction apparent inférieur à 4 minutes, ce qui induit une biodégradabilité élevée. Dans ce cas, l'E.R.I. peut être orientée vers un ***traitement par adsorption et un traitement par oxydation avancée***, ou un ***traitement par adsorption et un traitement par voie biologique.***
- Si dilution $]10,25]$ alors l'E.R.I. est moyennement photodégradable. L'outil affecte alors un temps de demi-réaction apparent compris entre 4 et 10 minutes, ce qui induit une biodégradabilité moyenne. Dans ce cas, l'E.R.I. peut être orientée vers un traitement ***par adsorption et/ou un traitement par oxydation avancée.***
- Si dilution >25 alors l'E.R.I. n'est pas photodégradable. L'outil affecte alors un temps de demi-réaction apparent supérieur à 10 minutes, ce qui indique que l'effluent n'est pas biodégradable. Dans ce cas, l'E.R.I. peut être orientée vers un traitement ***par adsorption et/ou par incinération.***

- Si $K_{owUV} < 4$, l'effluent est faiblement voire moyennement lipophile et suit alors l'étape 3b.

3b - étape identique à 3a.

- Si $I_p = 0$, il est alors nécessaire d'identifier l'origine principale des constituants de l'E.R.I. : minérale ou organique, pour cela on évalue la concentration en ions par la mesure de la conductivité.
 - Si la conductivité est faible, l'E.R.I. est plutôt d'origine organique sans être adsorbable, photodégradable ou biodégradable. Elle sera donc orientée vers une *élimination par incinération*.
 - Si la conductivité est élevée, il faut prévoir des *traitements relatifs à la récupération de métaux et/ou au traitements de minéraux*.
- Si $I_p \neq 0$, alors le protocole de caractérisation se poursuit par l'étape 4b.

4b- étape identique à 4a.

- Si dilution ≤ 10 , alors l'E.R.I. est photodégradable et donc biodégradable : l'E.R.I. peut être orientée vers un traitement *par oxydation avancée et/ ou par voie biologique*.
- Si dilution $]10,25]$ alors l'E.R.I. est moyennement photodégradable et donc moyennement biodégradable : l'E.R.I. peut être orientée vers un traitement *par oxydation avancée*.
- Si dilution >25 alors l'E.R.I. n'est pas photodégradable et non biodégradable : l'E.R.I. peut être orientée vers un traitement *par incinération*.

5.2. Tests de l'outil informatique d'aide à la décision

Cette partie consiste à tester l'outil pour 4 échantillons d'effluents industriels afin de déterminer les différentes possibilités d'orientations de traitement de ces E.R.I..

Ces procédés de traitement alors proposés devront être testés avant leur mise en place éventuelle dans l'industrie.

5.2.1. Présentation des E.R.I. testées

Le tableau III-13 présente l'origine des 4 E.R.I. testées ainsi que leurs principales caractéristiques physico-chimiques.

Tableau III-13 : Origine et caractéristiques physico-chimiques des 4 effluents testés

E.R.I.	Origine	pH	Cond. (mS/cm)	D.C.O. (g O ₂ /L)	C.O.T. (g C/L)
E ₁	Industrie pharmaceutique	8,9	125	130	5
E ₂		9,3	19,5	7	2,5
E ₃	Industrie mécanique	7,3	2,3	6	1,8
E ₄	Industrie chimique	5	50	17	6,5

Ce tableau fait apparaître une certaine hétérogénéité dans la qualité de ces effluents :

- E₁ est à la fois riche en pollution organique et minérale (fortes DCO et conductivité) ;
- E₂ et E₃ sont faiblement chargés en pollution organique ;
- E₄ est un peu l'intermédiaire car il est moyennement chargé que ce soit en pollution organique ou minérale.

La figure III-35 présente les spectres UV-visible de ces 4 échantillons en précisant leur dilution d'acquisition des spectres sans saturation du signal en cuve de 2 mm.

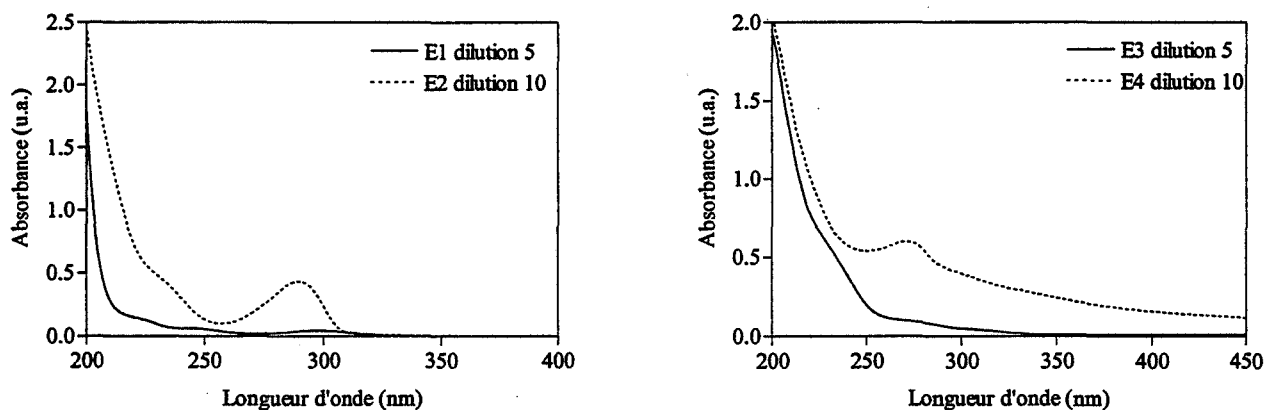


Figure III-35 : Spectres UV-visible des 4 effluents testés

5.2.2. Proposition d'orientation des E.R.I. vers différentes filières de traitement

L'utilisation de l'outil a tout d'abord permis la détermination des différents paramètres de caractérisation des E.R.I. (tableau III-14) tels qu'ils ont été définis et présentés au cours de cette étude :

- la présence ou non de MES ;
- les longueurs d'ondes caractéristiques des spectres UV ;
- le facteur de structuration, SF ;
- l'indice de phototraitabilité, I_p ;
- la dilution nécessaire à l'acquisition des spectres UV en cuve de 2 mm, sans saturation ;
- le K_{owUV} .

Dans le cas de plusieurs bandes d'absorption, les résultats de SF et I_p ne sont présentés que pour la longueur d'onde caractéristique du spectre de l'effluent, c'est-à-dire celle pour laquelle les valeurs de SF et I_p sont les plus élevées.

Tableau III-14 : Caractérisation des E.R.I.

E.R.I.	MES	λ_{max} (nm)	SF.10 ⁻²	I_p	Dilution	K_{owUV}
E ₁	Non	299	12	36	5	3,2
E ₂	Non	291,8	17	49	10	0,3
E ₃	Non	312,6	2	5,9	5	0,3
E ₄	Oui	274,6	6	16	10	0,2

A partir de ces résultats, il est possible de déduire les différents potentiels de photodégradation, d'adsorption, et biodégradation de ces effluents (tableau III-15) et ainsi de proposer la ou les filières de traitement envisageables pour éliminer ces E.R.I..

Il est également intéressant de savoir si ces effluents sont riches ou non en matières en suspension, pour les orienter le cas échéant vers une filière de traitement physico-chimique telle que la coagulation-floculation.

Seul l'échantillon E₄ possède des MES comme le montre la figure III-36 qui présente la page de résultats affichée par l'outil.

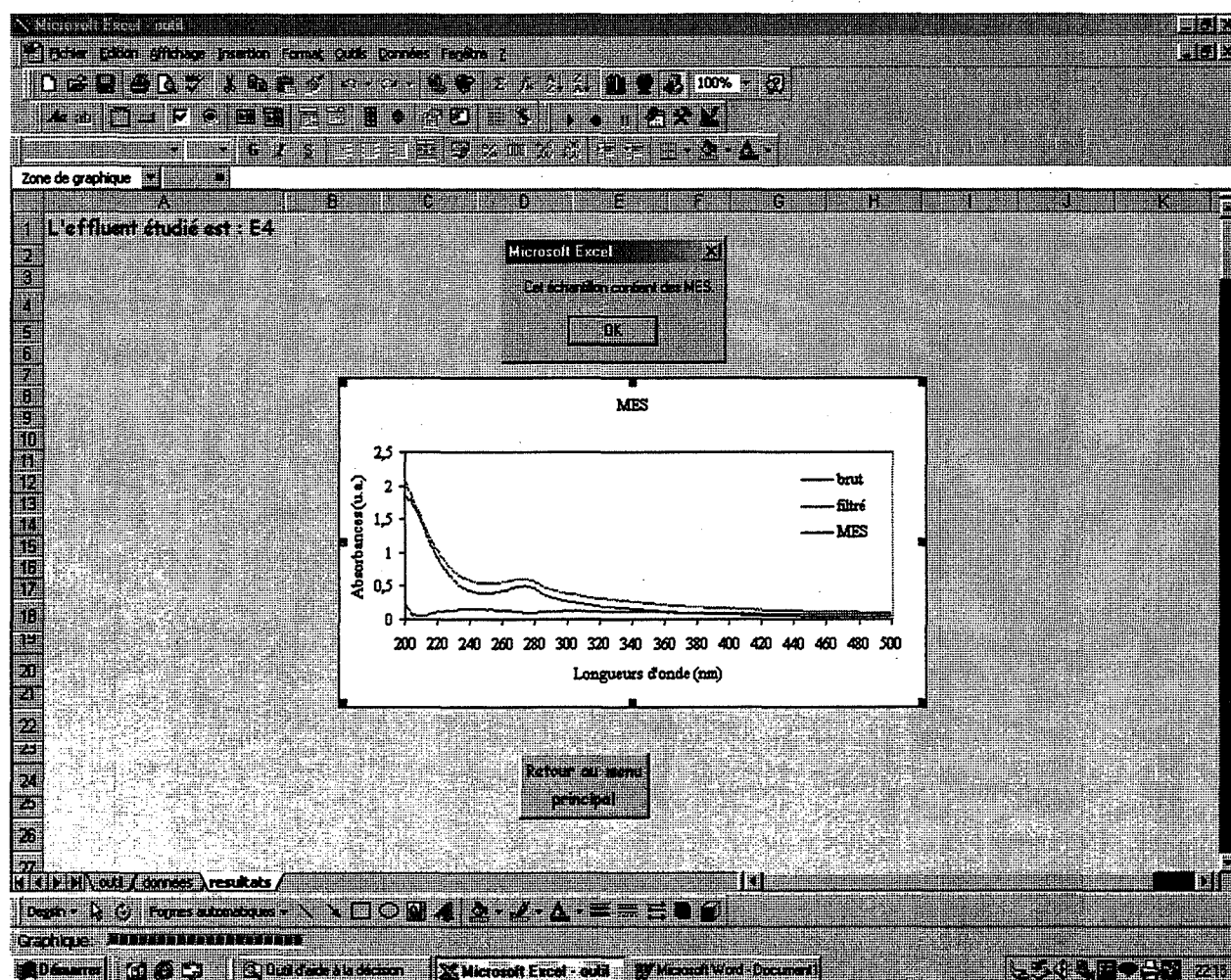


Figure III-36 : Page de résultats concernant la recherche de MES de l'effluent E₄

Tableau III-15 : Potentiels de traitabilité des E.R.I. et propositions de filières de traitements

E.R.I.	MES	P _{photo}	P _{bio}	P _{ads}	Propositions de filières de traitements
E ₁	Non	fort	fort	moyen	Traitement biologique ou POA + test de l'adsorption
E ₂	Non	moyen à fort	moyen à fort	faible	AOP ou traitement biologique
E ₃	Non	fort	fort	faible	Traitement biologique ou POA
E ₄	Oui	moyen à fort	moyen à fort	faible	Coagulation-floculation POA ou traitement biologique

L'effluent E1 a un potentiel adsorbable relativement élevé par rapport aux autres effluents, mais insuffisant pour l'orienter dès à présent vers une filière de traitement par adsorption sur charbon actif : il semble intéressant dans ce cas, de réaliser un test d'adsorption sur CAG avant de prendre une décision relative au traitement de cet effluent.

La figure III-37 présente la page de résultats obtenus par l'outil pour l'effluent E₄.

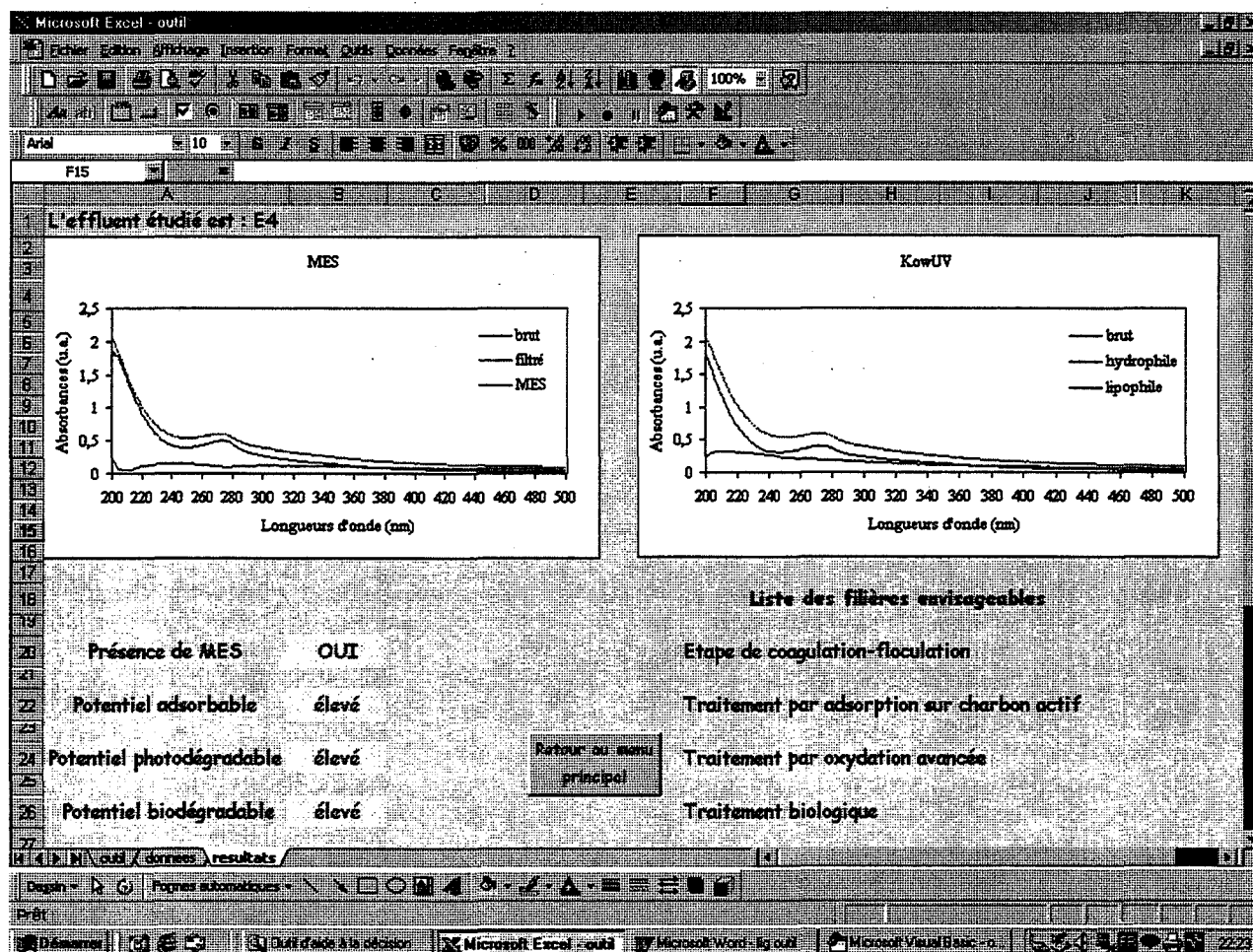


Figure III-37 : Résultats obtenus par LOFT-ERI pour E₄

Les effluents E₂ et E₄ sont à la limite entre les effluents rapidement et moyennement photodégradables du fait de leur dilution 10 nécessaire à l'acquisition de leur spectre UV. De ce fait, leur temps de demi-réaction apparent peut approcher la valeur limite de 4 minutes.

Le comportement de ces effluents vis à vis de ces différents traitements a été testé pour la plupart d'entre eux. La comparaison des résultats expérimentaux avec la prédiction de l'outil permettra de valider cet outil.

5.3. Validation de LOFT-ERI

La validation de l'outil informatique consiste en la comparaison des résultats de proposition d'orientation des E.R.I. vers certaine(s) filière(s) de traitement avec les réelles possibilités d'orientation de ces E.R.I. définies par des expérimentations.

- **Les tests de photodégradation** ont été réalisés tels qu'ils ont été précédemment développés dans la partie III : il avait été montré que la cinétique de dégradation des E.R.I. suivait un ordre 1 lorsque le test est effectué sur l'effluent dilué pour que son spectre ne sature pas en cuve de 2 mm. A partir de cette cinétique de dégradation, il est possible de calculer la constante apparente de vitesse (K_{ap}) et d'en déduire ainsi le temps de demi-réaction apparent ($t_{1/2ap}$) caractéristique du P_{photo} .

Ainsi, les tests de photodégradation ont été réalisés aux dilutions mentionnées dans le tableau III-14. Le tableau III-16 présente les $t_{1/2ap}$ et le P_{photo} ainsi obtenus.

Tableau III-16 : $t_{1/2ap}$ et P_{photo} des 4 E.R.I. testées

E.R.I.	Dilution	$t_{1/2ap}$	P_{photo}
E ₁	5	8,5 min	Moyen
E ₂	10	2,2 min	Fort
E ₃	5	3,2 min	Fort
E ₄	10	4,1 min	Moyen

Ce tableau montre que pour E₁ la prédiction n'est pas très performante puisque cet effluent est moyennement photodégradable alors que selon ces critères, il était considéré comme étant un effluent rapidement photodégradable.

Par contre, pour les trois autres effluents les résultats sont en accord avec ceux prédits, même pour E₄, puisque nous étions à des valeurs limites, et effectivement la valeur du $t_{1/2ap}$ est à la limite entre les effluents rapidement et moyennement photodégradables.

- **Les tests de biodégradation** ont été réalisés de la même façon que pour le reste de l'étude : les résultats retenus pour estimer le caractère biodégradable sont ceux obtenus lors des essais de DBO₂₁ pour les échantillons bruts (dilution 20) puisque les boues ne sont pas

acclimatées au milieu. Le tableau III-17 présente ainsi la partie réfractaire à la biodégradation pour chaque effluent ($\text{DCO}_{\text{dure}} \%$) ainsi que le P_{bio} , sauf pour E_2 dont les essais n'ont pas été réalisés.

Tableau III-17 : $\text{DCO}_{\text{dure}} \%$ et P_{bio} des 4 E.R.I..

E.R.I.	$\text{DCO}_{\text{dure}} \%$	P_{bio}
E_1	94	Faible
E_3	25	Fort
E_4	11	Fort

Ce tableau montre que par rapport aux prédictions, ces résultats ne sont pas totalement en accord puisque E_1 devrait être biodégradable. Par contre, compte-tenu des résultats précédents obtenus pour la photodégradation, il est normal que cet échantillon ne soit pas biodégradable puisqu'il n'est pas rapidement photodégradable.

Pour les deux autres effluents les résultats sont à la fois en accord avec les prédictions et en accord avec les résultats expérimentaux de photodégradation.

- Concernant *les tests d'adsorption* seul l'échantillon E_1 a été testé avec un COT initial de 1000 mg/L et les concentrations en charbon actif varient de 0 à 20 g/L. La figure III-38 présente le rendement d'adsorption du COT en fonction de la dose de charbon actif et le COT adsorbé en mg/L par gramme de charbon actif en fonction de la concentration en CAG.

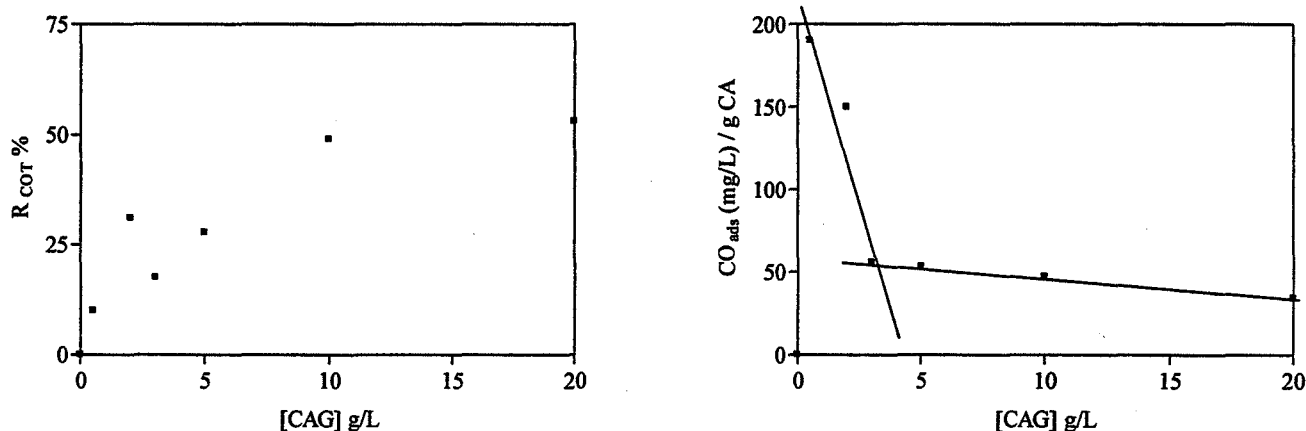


Figure III-38 : $\text{COT}_{\text{ads}} (\text{mg/L}) / \text{g CAG} = f([\text{CAG}] \text{ g/L})$

L'adsorption de cet effluent semble atteindre un plateau à partir de 10 g/L de charbon. La dose de charbon actif la plus efficace semble être de 3 g/L : elle permet l'adsorption d'environ 50 mg/L de COT par gramme de charbon, le rendement d'adsorption est alors d'environ 18 % ce qui reste relativement faible.

Cet essai confirme la présence de composés adsorbables sur charbon actif tout en faisant apparaître un rendement faible d'adsorption qui peut être dû à une faible proportion de composés adsorbables dans l'effluent.

Le K_{owUV} étant de 3,2, l'outil ne proposait pas une orientation directe de cet effluent vers un traitement par adsorption avant de tester l'efficacité d'un tel traitement qui n'est d'ailleurs pas significative. Ce résultat est donc en accord avec la prédiction de l'outil.

- Concernant *la présence ou non de MES*, le test inclus dans l'utilisation de l'outil est déjà un résultat expérimental : seul l'échantillon E₄ possède donc des MES et doit être orienté vers un traitement physico-chimique par coagulation-floculation.

Conclusion

Il apparaît que les résultats de l'outil sont dans l'ensemble cohérents avec les résultats expérimentaux malgré quelques divergences ou approximations (tableau III-18).

Tableau III-18 : Comparaison des filières proposées par l'outil avec celles validées expérimentalement.

E.R.I.	Résultats expérimentaux	Résultats de l'outil
E ₁	POA	Traitement biologique ou POA + test d'adsorption
E ₂	POA (traitement biologique non testé)	POA ou traitement biologique
E ₃	POA et/ou traitement biologique	Traitement biologique ou POA
E ₄	Coagulation-floculation + traitement biologique et/ou AOP	Coagulation-floculation + AOP ou traitement biologique

Les différences de propositions de filière de traitement montrent qu'il est nécessaire de valider les résultats et d'améliorer l'orientation vers certaines filières de traitement, notamment vers la filière d'adsorption sur charbon actif.

Il apparaît intéressant de continuer le développement d'un tel outil et de le valider par d'autres effluents d'origine différente, mais aussi pour d'autres techniques de traitement, comme les techniques membranaires.

Un des grands avantages de cet outil est sa simplicité d'utilisation et son adaptabilité qui nous permet d'envisager d'étendre l'étude à d'autres techniques de traitement afin d'élargir les possibilités de choix d'orientation aux industriels.

De plus, cet outil réduit considérablement le temps nécessaire à la première sélection des orientations possibles de traitement pour un effluent donné.

La décision finale du ou des traitements à mettre en œuvre, ainsi que l'enchaînement de ces différents traitements, dépendront de l'objectif de rejet de l'effluent (égout, station d'épuration urbaine, milieu naturel, recyclage...) mais surtout des résultats des tests effectués en laboratoire.

En effet, dans tous les cas, les propositions de filières doivent être préalablement testées et validées en laboratoire avant une mise en œuvre industrielle pour un effluent donné.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'évolution de la réglementation, avec notamment l'obligation de la maîtrise des rejets aqueux pousse les industriels à mettre en place des filières de traitement et / ou de valorisation.

Si de nombreuses solutions techniques de traitement sont disponibles, aucune méthode simple de caractérisation des eaux résiduaires industrielles (E.R.I.) ne permet à un utilisateur de faire un choix de traitement.

L'objectif de cette étude était de proposer un *outil d'évaluation de la traitabilité potentielle d'effluents industriels contenant de la "D.C.O. dure" vis-à-vis de certains traitements*, associé à une *méthodologie simple et rapide de caractérisation*.

Pour cela, *une nouvelle démarche de caractérisation des effluents* a été élaborée, *basée* sur des méthodes classiques de caractérisation (DCO, COT, ...) *et sur la spectrophotométrie UV* complétée par des tests de dégradation par irradiation UV qui ont d'ores et déjà fait leurs preuves pour le contrôle de qualité des eaux et des effluents.

Cette méthodologie appliquée à diverses E.R.I. provenant de différents types d'industrie (pharmacie, pétrochimie...) a permis de définir de nouveaux paramètres de caractérisation :

- Le **Facteur de Structuration (SF)** permet d'évaluer la structuration des spectres UV à partir de l'étude de leur dérivée seconde. Trois classes de structuration ont été définies (très structuré, peu structuré ou non exploitable) en fonction de la prédominance ou non d'un ou de plusieurs composés dans les effluents.
- L'**Indice de Phototraitabilité (I_p)**, fonction de l'énergie photonique mise en jeu au cours de la photodégradation, a été élaboré à partir du SF, afin de relier la structuration des spectres à la photodégradation potentielle de l'effluent correspondant. La mise en œuvre de tests de phototraitabilité a montré que *plus un spectre est structuré, plus I_p est élevé et plus l'effluent correspondant est photodégradable*. Ces tests menés sur une douzaine d'effluents industriels ont montré que la réaction de photodégradation des E.R.I. obéit à une cinétique de pseudo-ordre 1, dans des conditions de flux photonique non limitant. D'un point de vue pratique le temps de demi-réaction a été retenu pour estimer la réactivité photochimique d'un effluent. De plus, ils ont mis en évidence l'importance de la charge polluante et de sa nature chimique, ainsi que de la nécessité de diluer les effluents pour respecter les conditions cinétiques précédemment décrites. Pour prédire le potentiel

photodégradable d'un effluent, il convient d'associer à la valeur de I_p celle de la dilution nécessaire à la cinétique de pseudo-ordre 1, correspondant à l'acquisition du spectre UV sans saturation.

- La mise en œuvre de tests de respirométrie ont permis de vérifier la relation démontrée par Castillo [1999] entre la biodégradabilité et la photodégradabilité des E.R.I.. De ce fait, I_p ***nous renseigne à la fois sur la phototraitabilité et la biodégradabilité des effluents.***
- Un ***nouveau coefficient de partage octanol-eau, " K_{owUV} ",*** calculé à partir des aires sous les spectres UV, a été défini pour évaluer ***le potentiel adsorbable des E.R.I.***, c'est-à-dire leur caractère lipophile. Cependant, ces résultats doivent être confirmés pour d'autres effluents, mais aussi par des tests d'adsorption réalisés avec d'autres types de charbon actif.

La ***méthodologie mise au point au cours de cette étude montre les limites de la spectrophotométrie UV.*** En effet, seuls peuvent être étudiés les effluents absorbant dans cette gamme de longueur d'onde. Il conviendrait donc de compléter les informations ainsi acquises, en associant à l'UV d'***autres techniques*** comme la ***spectrophotométrie Infra-Rouge.***

Les résultats de cette étude ont permis l'élaboration d'un prototype ***d'outil d'aide à la décision (LOFT-ERI)*** pour un ***choix simple et rapide d'orientation vers une filière de traitement la plus adaptée.*** Cet outil prend en compte le traitement par voie biologique, physico-chimique (coagulation-floculation), les procédés d'oxydation avancée, le traitement par adsorption sur charbon actif ainsi que l'élimination par incinération. Cet outil permet de réaliser tous les calculs intermédiaires des paramètres précédemment définis et nécessaires au choix ainsi que d'identifier la présence ou l'absence de MES.

Cependant, il conviendrait d'étendre l'ensemble de ces tests à d'autres effluents industriels d'origine et de concentrations différentes, afin de valider et compléter LOFT-ERI. Il serait par ailleurs intéressant d'inclure à ce logiciel, des tests simples et rapides caractéristiques d'autres traitements, comme les techniques membranaires, le strippage, l'échange d'ions...

Enfin, l'une des finalités de ce travail, à plus longue échéance, serait la commercialisation d'un kit de caractérisation rapide des E.R.I. couplé à l'outil d'aide au choix des filières de traitement, en associant les aspects économique et sociétal.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCE S BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR : *Recueil de normes françaises. Qualité des eaux – Environnement*. Afnor, Paris 1994.

ARKHIPOVA M.B., TERESHCHENKO L.Ya., ARKHIPOV Yu.M. : *Development of photooxidizing reactor for purifying effluents and natural water from organic compounds*. Russian Chemical Industry, vol. 27, n°1, 1995.

Arrêté du 2 février 1998 *relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation*.

ATES E., ORHON D., TÜNAY O. : *Characterization of tannery wastewasters for pretreatment selected case studies*. Wat. Sci. and Tech., vol. 36, n°2-3, pp. 217-223, 1997.

BELTRAN F.J., GONZALEZ M., GONZALEZ J.F. : *Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1 : UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide*. Wat. Res. Vol. 31, n°10, pp. 2405-2414, 1997.

BLACKWOOD D.J., ASHLEY R.M., PETRIE M., OLTEAN-DUMBRAVA C., JONES C. : *Making decisions for upgrading wastewater systems*. Proceedings of the Institution of Civil Engineers, Municipal Engineer, vol. 139, n°3, pp. 171-180, 2000.

BOEGLIN J.C.: *Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure*. Techniques de l'Ingénieur, G1210, Traité Environnement, volume G1, 1999a.

BOEGLIN J.C.: *Lutte contre la pollution de l'eau : inventaire des traitements*. Techniques de l'Ingénieur, G1250, Traité Environnement, volume G1, 1999b.

BONCZ M.A., BRUNING H., RULKENS W.H., SODHOLTER E. Jr., HARMSSEN G.H., BIJSTERBOSCH J.W. : *Kinetics and mecanistic aspects of the oxidation of chlorophenols by ozone*. Water Science and Technology, vol.20, n°4, pp. 211-217, 1997.

BORTONE G., GEMELLI S., TILCHE A., BIANCHI R., BERGNA G. : *A new approach to the evaluation of biological treatability of industrial wastewater for the implementation of the "waste-design" concept.* Wat. Sci. Tech., vol. 36, n°2-3, pp. 81-90, 1997.

BOSCH OJEDA C., SANCHEZ ROJAS F., CANO PAVON J.M. : *Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry.* Talanta 42, pp. 1995-1214, 1995.

BOURGOIS J., DEBRAY B., LAFOREST V. : *Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets.* Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, G 2070, juillet 2000.

BOUTIN C., EMARD C., LALONDE G., LEVESQUE A., ROBITAILLE R., ROLLIN A., THIBEAULT I. : *ISO 14000 systèmes de management environnemental.* Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1996.

BRAUN A.M., MAURETTE M-T., OLIVEROS E. : *Technologie photochimique.* Presses Polytechniques Romandes, 1986.

BRAUN A.M., JAKOB L., OLIVEROS E. : *Advanced oxidation processes concepts of reactor design.* Aqua vol.42, n°3, p 166-173, 1993.

CAMPO P., COCOLIOS P., NICOLAS J.F., PETRIGNARI J.F. : *Procédés d'oxydation d'effluents aqueux : un diagnostic pour l'utilisation optimum des oxydants propres.* "Traitement et valorisation des effluents industriels", Paris, 29 mars- 2 avril 1993.

CASTILLO L., EL KHORASSANI H., TREBUCHON P., THOMAS O. : *UV treatability test for chemical and petrochemical wastewater.* Wat. Sci. and Tech., vol. 39 (10-11), p17-23, 1998.

CASTILLO L. : *Etude d'effluents difficilement biodégradables : caractérisation et traitement par procédé d'oxydation avancée.* Thèse de Doctorat de l'Université Aix-Marseille I, 1999.

CHEN J., RULKENS W.H., BRUNING H. : *Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters.* Wat. Sci. Tech. vol. 35, n°4, pp 231-238, 1997.

CHU W. et MA C.W. : *Reaction kinetics of UV-decolourization for dyes materials.* Chemosphere, vol. 37, n°5, pp. 961-974, 1998.

CRONE M. : *Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV.* Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000.

DEBRAY B. : *Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux.* Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1997.

DEGORCE-DUMAS J-R. : Communication personnelle, 2001.

DEGORCE-DUMAS J-R., LIN L., MURET C., POUET M-F., ROUSSY J., SILLET A., THOMAS O., TOURAUD E. : *Rapport de fin de contrat "Projet D.C.O. dure",* 2001.

DEGREMONT : *Mémento technique de l'eau*, 9^{ème} édition, Lavoisier, Tec & Doc, Paris 1989.

DESWAEF S., BAÏDAK A., CRINE M. : *Oxydation photochimique de lixiviats de décharge.* Tribune de l'eau n°590/591, novembre-décembre 1997, janvier-février 1998.

Directive 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution, JOCE n°L257 du 10 octobre 1996.

Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, JO du 22 décembre 2000.

DORE M. : *Chimie des oxydants et traitement des eaux.* Tec & Doc, Lavoisier Paris, 1989.

DORE M., BRUNET N., LEGUBE B. : *Participation de différents composés organiques à la valeur des critères globaux de pollution.* La Tribune du Cebedeau, n° 374, pp.3-11, janvier 1975.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

DUONG V.-L. : *Evaluation du risque potentiel sur l'environnement lors de la réhabilitation d'un site pollué*. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998.

ECKENFELDER W.W. : *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles : caractérisation, techniques d'épuration, aspects économiques*. Tec & Doc, Lavoisier 1982.

EDZWALD J.K. : *Coagulation in drinking water treatment : particles, organics and coagulants*. Wat. Sci. and Tech., vol 2, n°11, p 21-35, 1993.

EL KHORASSANI H., THERAULAZ F., THOMAS O. : *Application of UV spectrophotometry to the study of treated wastewater discharges in rivers*. Acta hydrochemica Hydrobiologica, vol.26, n°5, pp.296-299, 1998.

ENEA O., PULGARIN C. : *Stratégie de caractérisation et de traitement des eaux résiduaires industrielles : quel rôle pour la catalyse, l'électrocatalyse ou la photocatalyse solaire ?* Entropie n°228, p 16-21, 2000.

GALLOT S., THOMAS O. : *Fast and easy interpretation of a set absorption spectra : theory and qualitative applications for UV examination of waters and wastewaters*. Fresenius journal of analytical chemistry n°346, pp. 976-983, 1993.

GLAZE W.H., KANG J-W., CHAPIN D.H. : *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Science and Engineering, vol. 9, pp. 335-352, 1987.

GÖROG S. : *Ultraviolet-visible spectrophotometry in pharmaceutical analysis*. Edition CRC Press, Boca Raton, 390 p., 1995.

GUITTONNEAU S., DE LAAT J., DORE M., DUGUET J-P., BONNEL C. : *Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène*. Environmental Technology Letters, vol. 9, pp. 1115-1128, 1988.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

GUWY A.J., FARLEY L.A., CUNNAH P., HAWKES F.R., HAWKES D.L., CHASE M., BUCKLAND H. : *An automated instrument for monitoring oxygen demand in polluted waters*. Wat. Res., vol. 33, n°14, pp. 3142-3148, 1999.

HAWTHORNE A. R., MORRIS S. A., MOODY R. L., GAMMAGE R. B. : *Duvas as a real-time, field-portable wastewater monitor for phenolics*. J. Environ. Sci. Health, A19 (3), pp.253-266, 1984.

ISO : <http://www.iso.ch/14000aff.htm>, site Internet visité le 8 juillet 2000.

JACQUART J.C., NICOL R., ROVEL J.M. : *Traitement biologique des eaux résiduaires industrielles : évolution récentes et expériences industrielles*. "Traitement et valorisation des effluents industriels", Paris, 29 mars- 2 avril 1993.

KUO W.S. : *Effects of photolytic ozonation on biodegradability and toxicity of industrial wastewater*. J. Environ. Sci. Health, A34(4), p. 919-933, 1999.

LAFOREST V. : *Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix de procédés de valorisation des effluents - Application aux ateliers de traitement de surface*. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999.

LAFOREST V., FORMISYN P. : *communication personnelle*, 2001.

LAMBERT S.D., GRAHAM N.J.D., SOLLARS C.J., FOWLER G.D. : *Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides*. Wat. Sci. and Tech., vol. 36, n°2-3, p 173-180, 1997.

LE GOUX J-Y., LE DOUCE C. : *L'incinération des déchets ménagers*. Economica 1995.

LEGRINI O., OLIVEROS E., BRAUN A.M. : *Photochemical processes for water treatment*. Chemical Revue vol.93, p 671-698, 1993.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LE HECHO I., MARSEILLE F. : *CD Banque de données, Annuaire et Synthèse des Traitements de Réhabilitation des Eaux et des Sols.* Pôle de compétence sur les sites et sols pollués / C.N.R.S.S.P., 2^{ème} édition, 1999.

LEVINE A.D., TCHOBUNOGLOUS G., ASANO T. : *Characterisation of the size distribution of contaminants in wastewater : treatment and reuse implications.* Journal WPCF, vol 57, n° 1985.

LI Y-S. : *Photolytic hydrogen peroxide oxidation of 2-chlorophenol wastewater.* Archives of Environmental Contamination and Technology, vol.31, n°4, pp.557-562, 1996.

LIU D., PACEPAVICIUS G. : *A systematic study of the aerobic and anaerobic biodegradation of 18-chlorophenols and 3-cresols.* Toxicity assessment, vol.5, p. 367-387, 1990.

Loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution.

Loi sur l'eau n° 92-3 du 3 janvier 1992, journal officiel du 4 janvier 1992.

LOPEZ-DE-ALBA P. L. et LOPEZ-MARTINEZ : *Una introducion a la espectrometria de derivadas.* Education quimica 4 [3], julio 1993.

MANEM J.A., RITTMANN B.E. : *Removing trace-level organic pollutants in a biological filter.* Res. Technol., J. Am. Water Works An. 1992, April, p. 152-157.

MEINCK F., STOOF J., KOLSCHUETTER H. : *Les eaux usées industrielles.* Edition Masson, Paris 1977.

MILANO J.C., BERNAT-ESCALLON C., VERNET J.L. : *Photolysis of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water.* Wat. Res. Vol 24 n°5, p 557-564, 1990.

MISBAHUDDIN M., FAROOQ S. : *Biological treatment of a petrochemical wastewater using sequencing batch reactors.* Environ. Technol. vol. 12, p. 131-145, 1991.

MURET C., POUET M-F., TOURAUD E., THOMAS O. : *From UV spectra to degradability of industrial wastewater - Definition and use of a "Shape Factor".* Wat. Sci. Tech., vol. 42, n°5-6, pp. 47-52, 2000.

NICOLE I., DE LAAT J., DORE M., DUGUET J-P., SUTY H. : *Etude de la dégradation des trihalométhanes en milieu aqueux dilué par irradiation UV- détermination du rendement quantique de photolyse à 254 nm.* Environmental Technology, vol.12, n°1, pp. 21-31, 1991.

Norme EN ISO 14001:1996 : *Système de Management Environnemental - Spécifications et lignes directrices pour son utilisation.* Septembre 1996.

Norme ISO/TC 147/WG 2 N : *Water-quality - Online sensors / Analysing Equipment for water - Specifications and performance tests,* 1999.

Norme XP T 90-210 établissant un protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence, AFNOR 1996.

OLIVEROS E., LEGRINI O., HOHL M., MÜLLER T., BRAUN A. : *Industrial wastewater treatment : large scale development of a light-enhanced Fenton reaction.* Chemical Engineering and Processing 36, pp. 397-405, 1997.

OHRON D., UBAY COOKGÖR E. : *COD fractionation in wastewater characterization - The state of the art.* J. Chem. Tech. Biotechnol., vol. 68, pp. 283-293, 1997.

OUMEDJBEUR A. et THOMAS O. : *Dosage rapide du chrome VI dans les eaux naturelles.* Analusis, vol. 17, n°4, pp.221-224, 1989.

PANNETIER G. et SOUCHAY P. : *Cinétique chimique.* Masson et C^{ie}, 1964.

POLS H.B., HARMSSEN G.H. : *Industrial wastewater treatment today and tomorrow.* Wat. Sci. Tech., vol. 30, n°3, pp. 109-117, 1994

POUET M-F., MURET C., TOURAUD E., VAILLANT S., THOMAS O. : *UV characterisation of colloidal and particulate matter in wastewater.* Proceedings of Interkama-Isa Conference on CD Rom, 18-20 Oct. 1999, Düsseldorf-Germany.

POULY F., TOURAUD E., BUISSON J-F., THOMAS O. : *An alternative method for the measurement of mineral sulphide in wastewater.* Talanta, vol. 50, pp.737-742, 1999.

RAMAKRISHNA K.R., VIRARAGHAVAN T. : *Dye removal using low cost adsorbents.* Wat. Sci. and Tech., vol. 36, n°2-3, p 189-196, 1997.

REBHUN M., LURIE M. : *Control of organic matter by coagulation and floc separation.* Wat. Sci. Tech., vol 27, n° 11, pp. 1-20, 1993.

REEMTSMA T., JEKEL M. : *Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment.* Wat. Res. vol. 31, n°5, p. 1035-1046, 1997.

RICE RIP G. : *Applications of ozone for industrial wastewater treatment.* Ozone Science and Engineering, vol.18, pp. 477-515, 1996.

RODRIGUEZ-RODA I., POCH M., BANARES-ALCANTARA R. : *Conceptual design of wastewater treatment plants using a design support system.* Journal of chemical technology and biotechnology, vol. 75, n°1, pp. 73-81, 2000.

ROIG B. : *Couplage UV/UV : applications analytiques environnementales.* Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille I, 1999.

ROIG B., GONZALEZ C., THOMAS O. : *Measurement of dissolved total nitrogen in wastewater by UV photo-oxidation with peroxodisulfate.* Analytica Chimica Acta, vol.389, pp.267-274, 1999a.

ROIG B., GONZALEZ C., THOMAS O. : *Simple UV/UV-visible method for nitrogen and phosphorus measurement in wastewater.* Talanta, vol.50, pp.751-758, 1999b.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ROZZI A., FICARA E., CELLAMARE C.M., BORTONE G. : *Characteriation of textile wastewater and other industrial wastewaters by respirometric and titration biosensors.* Wat. Sci. Tech., vol.40, n°1, pp. 161-168, 1999.

SCACCHI G., BOUCHY M., FOUCAUT J-F., ZAHRAA O. : *Cinétique et catalyse.* Lavoisier, Tec & Doc, 1996.

SCHMIDT E., HELLWING M., KNACKMUSS H-J. : *Degradation of chlorophenols by a defined mixed microbial community.* Appl. Environ. Microbiol. Vol. 46, p. 1038-1044, 1983.

SIGG L., STUMM B., BEHRA P. : *Chimie des milieux aquatiques.* Masson, 1992.

SILLET A-A. : *Traitement de la D.C.O. dure par photooxydation avancée couplage UV/H₂O₂.* Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2001

SILVERSTEIN R.M., BASSLER G.C. : *Identification spectrométrique de composés organiques.* Edition Masson et Cie, Paris 1968.

SOARES R.S. : *Conception et Evaluation d'un système à base de connaissances pour l'élimination de déchets.* Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994.

SYNTEC : *Le management environnemental de votre entreprise, pourquoi et comment ?*, INSEP Editions, 1998.

"Système de Management Environnemental et d'Audit", règlement Européen n°1836/93 du 29 juin 1993, JOCE du 10 juillet 1993.

THERAULAZ F., DJELLAL L., THOMAS O. : *Simple LAS determination in sewage using advanced UV spectrophotometry.* Tenside Surfactants, Detergents, vol.33, n°6, pp.447-451, 1996.

THOMAS O. : *Méetrologie des eaux résiduaires urbaines.* Tec & Doc, Lavoisier, Paris 1995.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

THOMAS O. et BURGESS C. : *UV-visible spectrophotometry of water and wastewater.* Elsevier, Amsterdam, parution 2002.

THOMAS O., CONSTANT D. : *Toutes les facettes de l'ultraviolet au service de l'eau.* Contrôle de l'environnement, septembre 1997.

THOMAS O., THERAULAZ F., DOMEIZEL M., MASSIANI C. : *UV spectral deconvolution : a valuable tool for waste water quality determination.* Environmental Technology, vol. 14, Fasc. 12, pp. 1187-1192, 1993.

THOMAS O., THERAULAZ F., AGNEL C., SURYANI S.: *La spectrophotométrie ultraviolette et la qualité des eaux.* Tribune de l'eau n°573/1, janvier-février 1995.

TÖLGYESSY J. : *Chemistry and biology of water, air and soil.* Elsevier, 858p., 1993.

TOURAUD E., CRONE M., THOMAS O. : *Rapid diagnosis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soils with the use of ultraviolet detection.* Field Analytical Chemistry and Technology, vol.2, n°4, pp. 221-229, 1999

TRAPIDO M., VERESSININA Y., MUNTER R. : *Advanced oxidation processes for degradation of 2,4-dichloro- and 2,4-diméthylphenol.* Journal of Environmental Engineering, vol.124, n°8, pp. 690-694, 1998.

VAILLANT S., POUET M-F., THOMAS O. : *Methodology for the characterisation of heterogeneous fractions in wastewater.* Talanta, 50, pp.729-736, 1999.

VAILLANT S. : *La matière organique des eaux résiduaires : caractérisation et évolution.* Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2000.

VENTULLO R-M., LARSON R. : *Adaptation of microbial communities to quaternary ammonium compounds.* Appl. Environ. Microbiol. Vol. 51, p. 356-361, 1986.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

WIGGINS B-A., JONES S-H., ALEXANDER M. : *Explanations of the acclimatation period preceding the mineralisation of organic chemical in aquatic environments.* Appl. Environ. Microbiol. Vol. 53, p. 791-796, 1987.

ZINKUS G.A., BYERS W.D., DOERR W.W. : *Identify appropriate water reclamation technologies.* Chemical Engineering Progress, may 1998, pp.19-31.

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

PARTIE II

Annexe II-1a : Calcul de la dérivée seconde d'un pic Gaussien

Annexe II-1b : Calcul de la largeur à mi-hauteur, H_g

Annexe II-1c : Calcul de la distance comprise entre les points d'inflexion, H

Annexe II-1d : Calcul du rapport entre H_g et H

PARTIE III

Annexe III-1 : Calcul de l'incertitudes sur les valeurs de SF et I_p

Annexe II-1a : Calcul de la dérivée seconde d'un pic gaussien

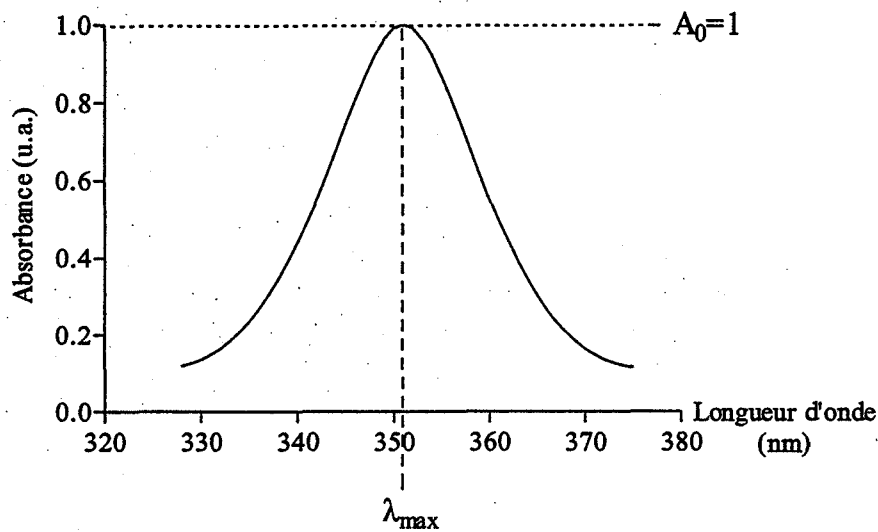


Figure 1 : Exemple d'un pic gaussien

L'équation mathématique d'un pic gaussien d'amplitude maximale A_0 , centré sur $\lambda_{\max}$, est :

$$A = A_0 \cdot \exp\left[\frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K}\right] \text{ pour tout } \lambda, \text{ avec } K, \text{ constante réelle}$$

La dérivée première de A en fonction de λ :

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{2A_0}{K} (\lambda_{\max} - \lambda) \cdot \exp\left[\frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K}\right]$$

La dérivée seconde de A en fonction de λ :

$$\frac{d^2A}{d\lambda^2} = -\frac{2A_0}{K} \exp\left[\frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K}\right] + \frac{4A_0(\lambda_{\max} - \lambda)^2}{K^2} \exp\left[\frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K}\right]$$

$$\text{d'où : } \frac{d^2A}{d\lambda^2} = -\frac{2A_0}{K} \left[1 - \frac{2(\lambda_{\max} - \lambda)^2}{K}\right] \cdot \exp\left[\frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K}\right]$$

Annexe II-1b : Calcul de la largeur à mi-hauteur, H_g

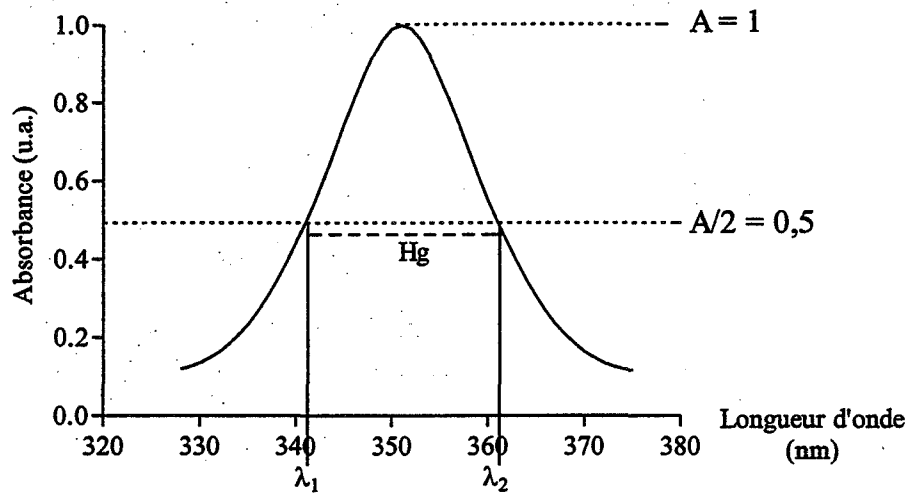


Figure 2 : Définition de la largeur à mi-hauteur d'un pic gaussien

Quand $A = \frac{A_0}{2}$, alors : $\frac{A_0}{2} = A_0 \cdot \exp\left[\frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K}\right]$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} = \exp\left[\frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K}\right]$$

$$\Rightarrow -\ln 2 = \frac{-(\lambda - \lambda_{\max})^2}{K}$$

$$\Rightarrow (\lambda - \lambda_{\max}) = \pm \sqrt{K \cdot \ln 2}$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = \lambda_{\max} - \sqrt{K \cdot \ln 2} \quad \text{et} \quad \lambda_2 = \lambda_{\max} + \sqrt{K \cdot \ln 2} \quad \text{avec} \quad \lambda_2 > \lambda_1$$

Comme $H_g = \lambda_2 - \lambda_1$ alors $H_g = 2\sqrt{K \cdot \ln 2}$

On peut alors exprimer la dérivée seconde du pic en fonction de H_g , avec : $K = \frac{H_g^2}{4 \cdot \ln 2}$

$$\Rightarrow \frac{d^2 A}{d\lambda^2} = -\frac{8A_0 \cdot \ln 2}{H_g^2} \left[1 - \frac{8 \cdot \ln 2 (\lambda - \lambda_{\max})^2}{H_g^2} \right] \cdot \exp\left[-\frac{4 \cdot \ln 2 (\lambda - \lambda_{\max})^2}{H_g^2} \right]$$

Annexe II-1c: Calcul de la distance comprise entre les points d'inflexion, H

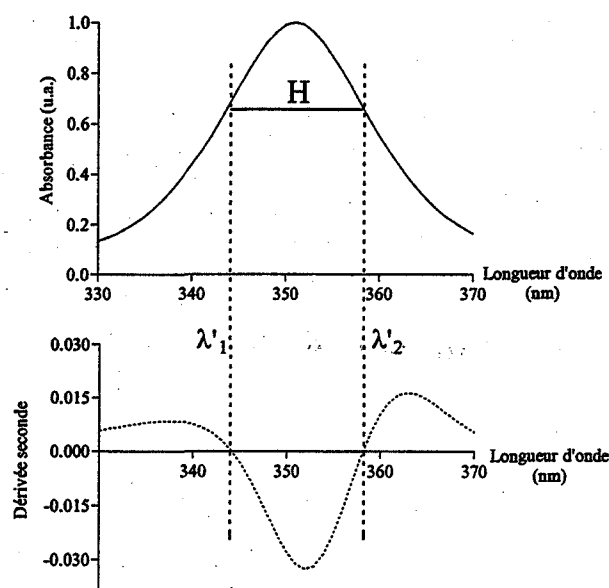


Figure 3 : Définition de la pseudo-largeur à mi-hauteur, H

Cette distance se calcule entre les deux longueurs d'onde (λ'_1 et λ'_2) pour lesquelles la dérivée seconde s'annule.

Soit quand : $\frac{d^2 A}{d\lambda^2} = 0$

$$\Rightarrow \left[1 - \frac{2(\lambda_{\max} - \lambda)^2}{K} \right] = 0$$

$$\Rightarrow (\lambda_{\max} - \lambda)^2 = \frac{K}{2}$$

$$\Rightarrow (\lambda_{\max} - \lambda) = \pm \sqrt{\frac{K}{2}}$$

$$\Rightarrow \lambda'_1 = \lambda_{\max} - \sqrt{\frac{K}{2}} \quad \text{et} \quad \lambda'_2 = \lambda_{\max} + \sqrt{\frac{K}{2}} \quad \text{avec} \quad \lambda'_2 > \lambda'_1$$

Comme $H = \lambda'_2 - \lambda'_1$ alors,

$$H = \sqrt{2K}$$

Annexe II-1d: Calcul du rapport entre H_g et H

$$\frac{H}{H_g} = \frac{\sqrt{2K}}{2\sqrt{K \cdot \ln 2}} = 0,85$$

H peut donc être considérée comme une approximation de la largeur à mi-hauteur du pic et sera donc appelée pseudo-largeur à mi-hauteur.

Annexe III-1 : Calcul d'incertitudes sur les valeurs de SF et I_p

a- Incertitude commise sur le calcul de SF

Le facteur de structuration, SF s'écrit : $SF = \frac{d^2 A}{d\lambda^2} \times H$, avec $H = \lambda_2 - \lambda_1$.

L'incertitude sur la valeur de SF est la somme des incertitudes de mesure de A, de H, et de l'incertitude sur le calcul de la dérivée seconde de l'absorbance.

Les erreurs de lecture connues sont :

- de 0,02 u.a. sur la lecture de l'absorbance A, soit une erreur relative de $(0,02 / A)$;
- de 2 nm pour la lecture des longueurs d'onde. La plage de mesure s'étend de 200 à 500 nm ; l'erreur relative est donc de $(2/300) = 0,7\%$.

On considère que :

- l'erreur commise sur le calcul de la dérivée seconde de l'absorbance est égale à la somme de l'erreur faite sur la lecture de l'absorbance et de l'erreur faite sur la lecture de la longueur d'onde, soit $[(0,02 / A) + 0,7\%]$.
- l'erreur sur le calcul de H est égale à deux fois l'erreur commise sur la lecture de la longueur d'onde, soit 1,4%.

Ainsi l'erreur relative commise sur SF est :

$$e_{SF} = \frac{0,02}{A} + \left(\frac{0,02}{A} + 0,07\% \right) + 1,4\%$$

b- Incertitude commise sur le calcul d' I_p

L'indice de phototraitabilité, I_p s'écrit : $I_p = \frac{d^2 A}{d\lambda^2} \times H \times \lambda_{\max}$, avec $H = \lambda_2 - \lambda_1$.

De la même manière que pour SF, l'erreur commise sur le calcul d' I_p est la somme des erreurs commises sur chaque élément de l'équation. De ce fait, il suffit d'ajouter à l'erreur sur SF, l'erreur faite sur la lecture de $\lambda_{\max}$, soit 0,7%.

Ainsi l'erreur relative commise sur I_p est :

$$e_{I_p} = \frac{0,02}{A} + \left(\frac{0,02}{A} + 0,07\% \right) + 0,7\% + 1,4\%$$

Des valeurs d'erreurs commises sur ces deux paramètres en fonction de l'absorbance de l'élément de structuration considéré peuvent donc être présentées sous forme de tableau.

Absorbance (u.a.)	e_{SF} (%)	e_{I_p} (%)
2	4,1	4,8
1,5	4,8	5,5
1	6,1	6,8
0,8	7,1	7,8
0,5	10,1	10,8
0,3	15,4	16,1
0,2	22,1	22,8
0,1	42,1	42,8

Ce tableau met en évidence que plus un élément de structuration est bien défini avec une absorbance comprise entre 0,5 et 2 u.a., l'erreur commise sur ces deux paramètres est acceptable. Par contre, dès que l'absorbance devient plus faible, l'élément de structuration est donc moins bien défini, et l'erreur augmente de façon considérable.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON
ET L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Nom : MURET-MARTY

Date de soutenance : 7 décembre 2001

Prénom : Carole

Titre : Estimation de la traitabilité potentielle d'Eaux Résiduaire Industrielle par de nouveaux paramètres de caractérisation

Nature : Doctorat

Numéro d'ordre : 265 ID

Formation doctorale : Sciences et Techniques du déchet

Cote BIU Lyon :

Résumé

L'évolution de la réglementation, avec notamment l'obligation de la maîtrise des rejets aqueux pousse les industriels à mettre en place des filières de traitement et / ou de valorisation.

L'objectif de ce travail est de proposer une méthodologie simple et rapide de caractérisation d'effluents industriels contenant de la "D.C.O. dure", afin d'évaluer leur traitabilité potentielle vis-à-vis de certains traitements.

Pour cela, une nouvelle démarche de caractérisation des effluents a été élaborée, principalement basée sur une méthode alternative : la spectrophotométrie UV et complétée par des tests de dégradation par irradiation UV.

L'exploitation des spectres UV et de leur dérivée seconde d'E.R.I. provenant de différentes industrie (pharmacie, pétrochimie...) a permis de définir deux nouveaux paramètres : le Facteur de Structuration (SF) qui permet l'identification de la structuration des spectres UV et l'Indice de Phototraitabilité (I_p), associé à la valeur de la dilution nécessaire à l'acquisition du spectre UV sans saturation, prédit le potentiel photodégradable d'un effluent. I_p permet en outre de prédire le caractère biodégradable d'un effluent, étroitement lié à son caractère photodégradable.

Cette démarche de caractérisation a été complétée par d'autres tests de traitabilité : ainsi, un nouveau coefficient de partage octanol-eau (" K_{owUV} ") dont le suivi est réalisé par spectrophotométrie UV, permet d'évaluer le caractère adsorbable d'un effluent, tandis que la différence obtenue entre les spectres UV d'un effluent brut, et d'un effluent filtré permet d'identifier la présence ou non de MES.

Les résultats acquis au cours de cette étude ont permis l'élaboration d'un prototype d'outil d'aide à la décision (LOFT-ERI) pour un choix simple et rapide d'orientation vers une filière de traitement la plus adaptée.

Mots-clés :

Eaux résiduaires industrielles, caractérisation, spectrophotométrie UV, photodégradation, traitabilité, aide au choix

Laboratoires de recherche

Laboratoire Génie de l'Environnement de l'Ecole des Mines d'Alès

Centre Sciences Information et Technologies pour l'Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Directeurs de thèse

M. Jacques BOURGOIS (ENSM-SE) et M. Olivier THOMAS (EMA)

Président du jury : Jean-Marie Blanchard

Composition du jury : Colette Collet-Gonnet, Frédéric Théraulaz, Evelyne Touraud, Marie-Florence Pouët, Valérie Laforest, Jacques Bourgois et Olivier Thomas