



**HAL**  
open science

# Etude d'un procédé d'ozonation catalytique pour l'élimination des micropolluants dans les effluents urbains

Claire Crousier

► **To cite this version:**

Claire Crousier. Etude d'un procédé d'ozonation catalytique pour l'élimination des micropolluants dans les effluents urbains. Génie des procédés. INSA de Toulouse, 2015. Français. NNT : 2015ISAT0046 . tel-03510273

**HAL Id: tel-03510273**

**<https://theses.hal.science/tel-03510273>**

Submitted on 4 Jan 2022

**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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Claire Crousier**

le jeudi 10 décembre 2015

**Titre :**

Étude d'un procédé d'ozonation catalytique pour l'élimination des micropolluants dans les effluents urbains

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

**Unité de recherche :**

Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Jean-Stéphane Pic et Joël Albet

**Jury :**

Michel Roustan, Professeur Émérite, INSA de Toulouse

Yves Andres, Professeur, École des Mines de Nantes

Stéphan Brosillon, Professeur, Université de Montpellier

Santiago Esplugas, Professeur, Université de Barcelone

Tony Merle, Chercheur Postdoctoral, EAWAG, Suisse

Jean-Stéphane Pic, Maître de Conférences, INSA de Toulouse

Joël Albet, Professeur, ENSIACET INP-Toulouse

Sylvie Baig, Responsable Scientifique Innovation, Suez, Degrémont, Rueil-Malmaison





# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Claire Crousier**

le jeudi 10 décembre 2015

**Titre :**

Étude d'un procédé d'ozonation catalytique pour l'élimination des micropolluants dans les effluents urbains

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

**Unité de recherche :**

Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Jean-Stéphane Pic et Joël Albet

**Jury :**

Michel Roustan, Professeur Émérite, INSA de Toulouse

Yves Andres, Professeur, École des Mines de Nantes

Stéphan Brosillon, Professeur, Université de Montpellier

Santiago Esplugas, Professeur, Université de Barcelone

Tony Merle, Chercheur Postdoctoral, EAWAG, Suisse

Jean-Stéphane Pic, Maître de Conférences, INSA de Toulouse

Joël Albet, Professeur, ENSIACET INP-Toulouse

Sylvie Baig, Responsable Scientifique Innovation, Suez, Degrémont, Rueil-Malmaison



## Résumé

Les micropolluants peuvent engendrer des effets néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine, même à des concentrations infimes. Les procédés conventionnels de traitement des eaux résiduaires urbaines ne sont pas suffisamment efficaces pour l'élimination de l'ensemble de ces composés. L'utilisation de procédés tertiaires s'avère nécessaire et les procédés d'oxydation avancée semblent constituer une alternative prometteuse. Les travaux menés au cours de cette thèse ont pour objectif d'étudier l'applicabilité du procédé d'ozonation catalytique TOCCATA<sup>®</sup> au traitement avancé d'eaux résiduaires urbaines pour le contrôle des émissions en micropolluants. Ce travail couvre en premier lieu la détermination des propriétés physico-chimiques, structurales et de réactivité de deux catalyseurs et l'optimisation de leur conditionnement pour le procédé d'ozonation catalytique. La caractérisation hydrodynamique du réacteur à co-courant ascendant triphasique en lit fixe utilisé pour la mise en œuvre du procédé a été également réalisée. Les processus élémentaires impliqués dans le procédé ont ensuite été étudiés séparément : transfert gaz-liquide, adsorption, ozonation simple et interaction ozone/matériau. Enfin l'ozonation catalytique a été étudiée vis-à-vis de l'élimination de la matière organique des eaux usées réelles. L'ozonation catalytique se montre moins sélective que l'ozonation simple et améliore le procédé en termes de transfert d'ozone et d'élimination du carbone organique. Des mécanismes et des lois cinétiques pour chacun des processus élémentaires ont été déterminés et une loi de vitesse globale de premier ordre pour le procédé d'ozonation catalytique est proposée. L'étude de l'influence de différentes variables opératoires (débits liquides et gazeux, dose d'ozone...) a été effectuée en vue de l'optimisation du procédé. L'investigation a ensuite été élargie à l'élimination de micropolluants spécifiques (carbamazépine, diuron, kétoprofène, diclofénac, naphthalène) appliquée à des eaux synthétiques, ainsi qu'à des eaux résiduaires urbaines réelles. La plupart des composés sont dégradés après application d'une faible dose d'ozone par le procédé d'ozonation catalytique TOCCATA<sup>®</sup>. L'étude des propriétés des micropolluants et de leur affinité avec le système d'ozonation catalytique a permis d'expliquer leurs comportements.

### Mots clés

Ozone, oxydation, adsorption, procédé d'oxydation avancée, ozonation catalytique, catalyse hétérogène, eaux usées urbaines, micropolluants, traitement de l'eau

## **Abstract**

Micropollutants can cause negative effects on the environment and on human health, even at low concentrations. Conventional urban wastewater treatment plants are not efficient enough to eliminate all of these compounds. The use of tertiary processes such as advanced oxidation processes seems therefore to be a promising alternative. This thesis aimed to study the application of the TOCCATA<sup>®</sup> catalytic process to urban wastewaters treatment in order to control micropollutant emissions. This work first focused on physico-chemical, structural and reactional properties of two catalysts and on the optimization of their conditioning for the use in the catalytic process. The hydrodynamic characterisation of the fixed bed triphasic co-current upflow reactor used for this study was realized. Elementary processes involved in the process were studied separately: gas-liquid transfer, adsorption, single ozonation, ozone/catalyst interactions. Catalytic ozonation was then investigated for the elimination of organic matter contained in real urban wastewaters. Catalytic ozonation appeared to be less selective than single ozonation and to improve the process in terms of ozone transfer and organic carbon removal efficiency. Mechanisms and kinetic laws were determined for each elementary process and a global first order kinetic law was proposed for catalytic ozonation. The study of various operating conditions (liquid and gas flows, ozone dose ...) was conducted in order to optimize the process efficiency.

Investigations were then extended towards specific micropollutants elimination (carbamazepine, diuron, ketoprofen, diclofenac, naphtalene) onto synthetic waters as well as real urban wastewaters. Most of the compounds were eliminated with low dose ozonation by the TOCCATA<sup>®</sup> catalytic ozonation process. The properties of the micropollutants and their affinities with the catalytic ozonation system were studied in order to explain their behaviours.

### **Keywords**

Ozone, oxidation, adsorption, advanced oxidation processes, catalytic ozonation, heterogeneous catalysis, urban wastewaters, micropollutants, wastewater treatment

## **Production scientifique**

### **Article accepté dans une revue internationale :**

Crousier C., Pic J.-S., Albet J., Baig S., Roustan M., 2016, Urban wastewater treatment by catalytic ozonation, *Ozone Science & Engineering*, 38(1), 3-13, DOI:10.1080/01919512.2015.1113119

### **Conférences orales :**

#### **Conférence internationale avec actes et comité de lecture:**

Crousier C., Pic J.-S., Albet J., Baig S., Roustan M., *Urban wastewater organic matter and micropollutants removal by catalytic ozonation*, 4<sup>th</sup> European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP), Athènes, Grèce, 21 -24 octobre 2015

Crousier C., Pic J.-S., Albet J., Baig S., Roustan M., *Urban wastewater treatment by catalytic ozonation*, SFGP 15<sup>th</sup> congress, 10<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering, Nice, France, 27 septembre-1<sup>er</sup> octobre 2015

#### **Conférence internationale avec actes et comité de lecture (texte complet) :**

Crousier C., Pic J.-S., Albet J., Baig S., Roustan M., *Urban wastewater treatment by catalytic ozonation*, 22<sup>th</sup> IOA-EA3G World Congress, Barcelone, Espagne, 28 juin- 3 juillet 2015



## Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés grâce à un financement de Suez, Degrémont au sein du LISBP. Je remercie donc cette entreprise pour m'avoir permis de mener à bien ces travaux.

Mes premiers remerciements vont naturellement à mes deux directeurs de thèse, Jean-Stéphane Pic et Joël Albet. Ces trois années de thèse ont été enrichissantes professionnellement et humainement et pour cela je vous en remercie. Merci pour la liberté que vous m'avez laissée dans mon travail. Je tiens à souligner les nombreux échanges scientifiques qui m'ont permis d'avancer au cours de cette thèse ainsi que les bons moments passés ensemble en congrès.

Merci à Sylvie Baig d'être à l'initiative de ce projet qui m'a passionnée au cours de ces trois années. Merci pour les nombreux conseils au cours de ces trois années, ainsi que pour les corrections enrichissantes et pertinentes de mon manuscrit. Je n'oublierai pas cette nuit blanche partagée à échanger des idées scientifiques.

Un grand merci à Michel Roustan d'avoir accepté d'examiner mon travail et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Les échanges scientifiques et humains que nous avons pu avoir lors de ces trois années ont été très enrichissants. Merci pour ton soutien et pour tes nombreux conseils avisés.

Je tiens également à remercier les professeurs Yves Andres et Stéphan Brosillon pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Merci pour le temps et l'attention que vous avez consacrés à la lecture de mon manuscrit. Je remercie également Tony Merle et Santiago Esplugas pour avoir examiné ce travail. Merci pour les remarques et échanges constructifs, ainsi que pour les nombreuses pistes scientifiques dégagées lors de la soutenance.

Ma thèse au sein du LISBP a été loin d'être d'un travail solitaire, je remercie donc collectivement tous ceux qui m'ont soutenue au quotidien par vos sourires, votre amitié, votre gentillesse et votre intérêt. Merci à tous les membres de l'équipe SOPHYE pour l'accueil chaleureux et les échanges enrichissants.

Un merci particulier à Bernard et Manon pour leur aide indispensable lors de la construction du pilote et pour m'avoir fourni en eau pendant ces 3 ans. Sans vous je n'aurais pas pu aller jusqu'au bout. Merci pour votre énergie, votre dynamisme et votre sympathie. Merci à l'équipe technique et administrative pour tous les coups de pouce et votre disponibilité : Aurore (nous sommes arrivées à bout des fuites de l'HPLC !), Christophe, José, Gérard, Mansour, Nathalie, Frédéric, Christelle, Aurélie.

Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance aux stagiaires que j'ai pu encadrer : Chaïmae, Nicolas, Emilie qui ont grandement contribué à l'avancement de ces travaux. Merci pour votre implication, persévérance et ainsi que pour avoir partagé la passion des micropolluants et de l'ozone.

Merci à ceux qui m'ont fait découvrir l'enseignement au sein du département de Génie des Procédés et de l'Environnement de l'INSA : Stéphane, Maria, Dominique, Gilles, Stéphanie pour m'avoir formée et pour m'avoir insufflé l'envie d'explorer cette facette de l'enseignant chercheur.

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai rencontré de nombreux doctorants, post-doctorants, ATER, que je tiens à remercier pour la bonne ambiance et le soutien.

- Ceux qui ont commencé en même temps : Nour, Robin, Mathias, David, Céline, Adèle, Mourad, j'espère que nos chemins se recroiseront !
- Ceux qui ont commencé avant moi, et qui m'ont accueillie au LISBP : Damien, Yoan, Patrick, Aurélien, Manel, Duong.
- Ceux (celles) qui n'ont pas encore fini, et dont le dynamisme et l'amitié ont été un regain de motivation sur la fin de la thèse : Angelica, Naila, Ana, Alan, Nga, Noémie, Mathilde.
- Pour tous les autres (Lucia, Loic, Aurélie, ...)

Une pensée particulière à tous les cruciverbistes de la pause midi (Nicolas, Daniel, Alain,...).

Merci à l'équipe franco-brésilienne du bureau B4. Merci pour tous ces bons moments, votre soutien (un grand merci Ana pour ton aide à la mise en page), tous ces potins partagés. Refaire le monde tous ensemble c'est unique ! Ana et Alan, bravo de nous avoir supportés, surtout vers la fin.

Mathias, nous nous sommes serrés les coudes depuis le début, et nous avons traversé ensemble les épreuves et ascenseurs émotionnels de nos thèses respectives. Merci pour ton soutien, ton humour, ton optimisme. Et merci pour ton amitié qui m'est chère.

Merci aussi aux personnes rencontrées lors de congrès : la French connexion, Mireia, Antonella, j'espère qu'on gardera contact !

Je tiens également à remercier les personnes extérieures à ma thèse, qui m'ont soutenue et ont finalement contribué au travail :

Merci Delphine pour ton soutien et ton amitié indéfectible qui dure depuis toutes ces années. Merci de m'avoir remonté le moral lorsque j'étais au plus bas.... Et fatiguée ! Reste notre poulette efficace, et garde ta gentillesse, ta générosité, ta sensibilité, ton énergie, et ton caractère entier qu'on adore !!! Vivement de rattraper les potins en retard au cours de nombreuses randonnées !

Merci Félix d'avoir pu apporter les bouffées d'air pur lors de ma thèse, au travers de CO, trails et randonnées en tout genre ! Reste notre superchampion bourré d'humour, et garde ta fraîcheur !

Merci à toute l'équipe des randonneurs Delphine et Nonos particulièrement. Merci d'avoir partagé ma passion des limaces ! A bientôt Nonos pour tester notre équilibre sur une slack !

Merci aux amis toulousains et aéronautiques : Cecilia, Peuch, Davy, Foncat, Yves, Fabienne. Merci à tous ceux qui ont pu venir à la soutenance ou aux répétitions home made, et merci pour les critiques constructives. Contente de pouvoir enfin profiter de Toulouse avec vous !

Merci aux amis Palois : Guigui, Sabrina, Cricri, Amandine, Manue, ... Rendez-vous au prochain nouvel an !

Merci aux amis de l'Ensiacet, particulièrement Rafa qui a fait le trajet depuis Paris pour assister à la soutenance ! Vous me manquez et je rattraperai mon absence au cours de cette année post-thèse !

Mr Baron, je ne t'oublie pas. Tu es et tu resteras mon parigot préféré ! La coloc avec toi c'est mythique ! Merci pour ton humour et toutes les découvertes musicales !

Tout ce travail n'aurait pu être réalisé sans le soutien sans faille et les encouragements de ma famille :

Merci à toute la smala des cousins, ainsi que tous mes oncles et tantes, particulièrement Michèle et Bertrand pour m'avoir insufflé la passion de la science et de la recherche.

Elsa tu vas bientôt y arriver ! Tu m'impressionnes depuis que je suis petite de par ton intelligence, ton souci de la précision et je suis certaine que tu feras une thèse excellente et passionnante. Lulu, ta volonté, ta sensibilité et ta curiosité feront de toi un super médecin. Je suis fière de vous avoir pour sœurs.

Merci à mes parents de m'avoir donné le goût des études, d'avoir toujours cru en moi, et de m'avoir aidée dans les périodes de doutes. Merci papa de m'avoir transmis ta curiosité scientifique et maman ta créativité indispensable à tout chercheur, et surtout pour m'avoir fait découvrir et encouragée dans la voie de l'environnement et la nature.

Merci Mamie et Papi. Votre goût du travail m'a permis d'avancer tout au long de ces trois ans. Je vous aime tous de tout mon cœur.

Simon, je n'ai pas assez de mots pour te remercier. Tu as su, de l'autre bout de l'Europe et au quotidien à Toulouse, être patient, optimiste, et surtout me supporter au cours de ces trois années. Tu es mon compagnon, mon meilleur ami et tu magnifies mon quotidien. Merci de croire en moi et de me soutenir dans mes choix quels qu'ils soient.





## Table des matières

Liste des tableaux .....	i
Liste des figures .....	v
Nomenclature .....	xi
Abbréviations .....	xiii
<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>7</b>
I.1. <i>Les micropolluants dans les eaux usées : traitements actuels et devenir dans la station d'épuration..</i> .. 9	9
I.1.1.  Législation sur les micropolluants présents dans les eaux .....	9
I.1.2.  Les micropolluants organiques persistants .....	13
I.1.3.  Occurrence des substances pharmaceutiques .....	15
I.1.4.  Devenir des micropolluants organiques persistants dans les STEPs .....	17
I.1.4.1.  Fonctionnement d'une station d'épuration .....	17
I.1.4.2.  Les micropolluants organiques persistants dans les STEPs .....	18
I.1.4.2.1.  Les eaux brutes (ERUs) .....	18
I.1.4.2.2.  Les eaux traitées secondaires .....	22
I.2. <i>Procédés d'oxydation avancée et ozonation catalytique : une solution pour le traitement de cette matière organique persistante ?</i> .....	26
I.2.1.  Les procédés d'oxydation avancée (POA) .....	26
I.2.2.  Adsorption.....	28
I.2.2.1.  Adsorption physique .....	28
I.2.2.2.  Adsorption chimique .....	29
I.2.2.3.  Caractéristiques des adsorbants .....	29
I.2.2.4.  Cinétique d'adsorption et diffusion.....	32
I.2.2.4.1.  Modèles cinétiques d'adsorption.....	33
I.2.2.4.2.  Diffusion .....	34
I.2.2.5.  Equilibres et modèles d'adsorption.....	36
I.2.3.  Ozonation .....	39
I.2.3.1.  Caractéristiques de l'ozone .....	39
I.2.3.2.  Solubilité de l'ozone dans l'eau .....	40
I.2.3.3.  Réactivité de l'ozone en solution aqueuse vis-à-vis de composés organiques .....	42
I.2.3.3.1.  Action directe .....	43
I.2.3.3.2.  Action indirecte .....	47
I.2.3.4.  L'ozonation simple comme traitement tertiaire .....	49
I.2.4.  Ozonation catalytique .....	52
I.2.4.1.  Activation d'ozone par un métal .....	53
I.2.4.2.  Ozonation catalytique en phase homogène .....	54
I.2.4.3.  Ozonation catalytique en phase hétérogène .....	56
I.2.4.4.  Mise en œuvre de l'ozonation catalytique .....	69
I.2.4.5.  Le procédé TOCCATA® .....	71
I.3. <i>Conclusion</i> .....	74
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes .....</b>	<b>76</b>
II.1. <i>Installation d'ozonation</i> .....	78

II.2.	<i>Méthodes d'analyse des solutions aqueuses</i> .....	82
II.3.	<i>Matériaux catalytiques utilisés et techniques de caractérisation</i> .....	88
II.3.1.	Matériaux utilisés.....	88
II.3.2.	Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	88
II.4.	<i>Méthodes de mesure hydrodynamique</i> .....	91
II.5.	<i>Bilans sur l'ozone</i> .....	92
II.6.	<i>Bilans sur le carbone</i> .....	93
II.7.	<i>Calcul du temps de contact</i> .....	94
<b>Chapitre III : Etude du réacteur et du catalyseur : conditionnement, hydrodynamique et transfert</b> .....		<b>96</b>
III.1.	<i>Introduction</i> .....	98
III.2.	<i>Caractéristiques des catalyseurs étudiés</i> .....	99
III.3.	<i>Conditionnement des catalyseurs</i> .....	101
III.3.1.	Conditionnement du catalyseur non calciné .....	102
III.3.1.1.	Conditions et observations .....	102
III.3.1.2.	Evolution des paramètres étudiés .....	106
III.3.1.3.	Bilan du conditionnement du catalyseur non calciné .....	109
III.3.1.4.	Activité du catalyseur vis-à-vis de l'ozone .....	110
III.3.2.	Conditionnement du catalyseur calciné .....	113
III.3.2.1.	Conditions et observations .....	113
III.3.2.2.	Evolution des paramètres étudiés .....	114
III.3.2.3.	Bilan du conditionnement du catalyseur calciné.....	117
III.3.2.4.	Activité du catalyseur vis-à-vis de l'ozone .....	118
III.3.3.	Effet du conditionnement sur les propriétés des catalyseurs .....	119
III.3.3.1.	Récapitulatif des résultats du conditionnement .....	119
III.3.3.2.	Structure des catalyseurs .....	120
III.3.3.2.1.	Analyse par microscopie électronique .....	120
III.3.3.3.	Porosité et surface spécifique .....	123
III.4.	<i>Etude hydrodynamique du réacteur triphasique à lit fixe</i> .....	127
III.4.1.	Régime d'écoulement .....	128
III.4.2.	Variation de pression .....	129
III.4.2.1.	Perte de charge monophasique .....	129
III.4.2.1.1.	Loi d'Ergun.....	130
III.4.2.2.	Variation de pression diphasique .....	131
III.4.3.	Rétentions liquide et gazeuse:.....	133
III.5.	<i>Transfert et consommation d'ozone</i> .....	137
III.5.1.	Influence du mode d'utilisation du catalyseur .....	138
III.5.2.	Influence des débits de liquide et de gaz sur le transfert d'ozone .....	140
III.5.3.	Coefficient volumique de transfert de matière $k_{La}$ et facteur d'accélération .....	142
III.5.4.	Consommation d'ozone .....	148
III.6.	<i>Etude de l'ozonation catalytique sur l'acide hexanoïque</i> .....	150
III.6.1.	Conditions opératoires .....	151
III.6.2.	Résultats .....	151
III.6.3.	Aspects mécanistiques.....	155
III.7.	<i>Conclusion générale</i> .....	157

<b>Chapitre IV : Application aux eaux résiduaires urbaines.....</b>	<b>161</b>
IV.1. <i>Caractéristiques des ERUs et récapitulatif des expériences.....</i>	163
IV.2. <i>Ozonation simple.....</i>	165
IV.2.1.    Cinétique de l’ozonation seule.....	165
IV.3. <i>Adsorption.....</i>	167
IV.3.1.    Vitesse d’adsorption.....	167
IV.3.1.1.    Présentation des différents modèles et des conditions d’étude.....	167
IV.3.1.2.    Adsorption seule sur le catalyseur non-calciné.....	168
IV.3.1.3.    Adsorption sur le catalyseur calciné.....	171
IV.3.1.3.1.    Matière organique adsorbée.....	174
IV.3.2.    Equilibre et isothermes d’adsorption des ERUs.....	176
IV.3.2.1.    Principe.....	176
IV.3.2.2.    Résultats en COD.....	177
IV.3.2.2.1.    Application du modèle de Langmuir.....	179
IV.3.2.2.2.    Modèle de Freundlich.....	182
IV.3.2.3.    Résultats en CID.....	184
IV.3.2.4.    Autres paramètres caractéristiques des ERUs.....	187
IV.3.2.4.1.    Variation des sels.....	187
IV.3.2.4.2.    Absorbance UV.....	188
IV.3.2.5.    Conclusion.....	190
IV.4. <i>Ozonation catalytique.....</i>	191
IV.4.1.    Expériences types et résultats globaux.....	191
IV.4.1.1.    Vitesse d’ozonation catalytique.....	194
IV.4.1.2.    Bilans carbone.....	195
IV.4.1.3.    Transfert d’ozone.....	196
IV.4.1.4.    Autres caractéristiques des eaux usées.....	197
IV.4.1.5.    Conclusions intermédiaires.....	201
IV.4.2.    Comparaison des catalyseurs.....	201
IV.4.3.    Variation du débit gazeux.....	204
IV.4.4.    Variation de concentration d’ozone du gaz.....	208
IV.4.5.    Flux fixé d’ozone.....	210
IV.4.6.    Variation de débit liquide.....	212
IV.4.7.    Variation de la qualité de l’eau.....	215
IV.4.8.    Effets des réactions sur le transfert d’ozone.....	216
IV.4.9.    Réutilisation du catalyseur.....	218
IV.4.10.    Constituants de la matière organique.....	222
IV.5. <i>Conclusion générale.....</i>	227
<b>Chapitre V : Vers l’application en traitement d’eaux résiduaires pour l’élimination des micropolluants persistants.....</b>	<b>230</b>
V.1. <i>Choix des molécules étudiées.....</i>	232
V.1.1.    Hypothèses de choix des micropolluants organiques persistants.....	232
V.1.2.    Carbamazépine.....	235
V.1.3.    Diuron.....	236
V.1.4.    Naphtalène.....	237
V.1.5.    Kétoprofène.....	238
V.1.6.    Diclofénac.....	239
V.2. <i>Equilibre et isothermes d’adsorption de micropolluants modèles.....</i>	240

V.2.1.	Influence de la matrice des ERUs.....	240
V.2.2.	Adsorption de polluants modèles.....	245
V.2.2.1.	Etude spécifique de la carbamazépine.....	252
V.2.2.2.	Vitesses d'adsorption des micropolluants.....	254
V.3.	<i>Ozonation catalytique de micropolluants dans des effluents réels</i> .....	262
V.3.1.	Performances globales.....	263
V.3.2.	Performance d'élimination des micropolluants.....	263
V.3.3.	Analyses micropolluants par HPLC-MS-MS.....	263
V.4.	<i>Application aux micropolluants en effluents dopés</i> .....	275
V.5.	<i>Etude de la stabilité des catalyseurs</i> .....	282
V.5.1.	Catalyseur non-calciné.....	284
V.5.1.1.	Evolution des MES, du Co, et du pH .....	284
V.5.1.2.	Evolution de l'activité .....	285
V.5.2.	Catalyseur calciné .....	287
V.5.2.1.	Evolution des MES, du Co, du pH .....	287
V.5.2.2.	Evolution de l'activité .....	288
V.5.3.	Résistances intrinsèque des matériaux.....	290
V.5.4.	Evolution des caractéristiques physiques du catalyseur .....	291
V.6.	<i>Conclusion</i> .....	294
<b>Conclusion</b>	.....	<b>297</b>
<b>Annexes</b>	.....	
	.....	<b>307</b>
<i>Références</i> .....		309
<i>Résumé</i> .....		321

## Liste des tableaux

Tableau I.1.	Principes et objectifs de la Directive Cadre Européenne 2000/60/CE et de ses principales directives filles .....	<b>11</b>
Tableau I.2.	Familles de micropolluants organiques persistants .....	<b>14</b>
Tableau I.3.	Les familles de micropolluants médicamenteux étudiées.....	<b>16</b>
Tableau I.4.	Pourcentages de quantification des micropolluants dans les eaux primaires .....	<b>19</b>
Tableau I.5.	Concentrations notables des substances prioritaires dans les eaux primaires .....	<b>19</b>
Tableau I.6.	Répartition des composés médicamenteux en entrée de STEP .....	<b>20</b>
Tableau I.7.	Potentiels standards de réduction de quelques oxydants en milieux aqueux (Merle, 2009)...	<b>26</b>
Tableau I.8.	Principales caractéristiques des adsorbants industriels .....	<b>31</b>
Tableau I.9.	Formulation mathématique des modèles d'adsorption .....	<b>38</b>
Tableau I.10.	Propriétés physico-chimiques de l'ozone .....	<b>40</b>
Tableau I.11.	Produits de l'ozonation par cycloaddition sur des composés organiques.....	<b>45</b>
Tableau I.12.	Constantes de vitesses de réaction directe $k_{O_3}$ et indirecte $k_{OH^*}$ d'ozonation de composés organiques .....	<b>49</b>
Tableau I.13.	Résumé des études principales utilisant l'ozonation catalytique avec catalyseur hétérogène pour la dégradation des composés organiques .....	<b>58</b>
Tableau I.14.	Résumé des études utilisant les procédés basés sur l'ozonation catalytique pour la dégradation des composés inclus dans la Directive 2013/39/EU et quelques composés émergents dans les effluents aqueux et la matrice aqueuse. ....	<b>63</b>
Tableau I.15.	Résultats de l'ozonation simple et catalytique de Fontanier avec le procédé TOCCATA® .....	<b>73</b>
Tableau II.1.	Conditions pour les analyses HPLC-UV.....	<b>87</b>
Tableau II.2.	Caractéristiques physico-chimiques des deux catalyseurs utilisés .....	<b>88</b>
Tableau III.1.	Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs avant conditionnement .....	<b>100</b>
Tableau III.2.	Signes d'altération du catalyseur et leurs causes. ....	<b>101</b>
Tableau III.3.	Etapes de conditionnement du catalyseur non calciné.....	<b>103</b>
Tableau III.4.	Bilan matière sur le carbone lors du conditionnement du catalyseur .....	<b>109</b>
Tableau III.5.	Bilan matière sur le cobalt lors du conditionnement du catalyseur .....	<b>109</b>
Tableau III.6.	Pourcentage massique de cobalt sur le catalyseur avant et après utilisation .....	<b>110</b>
Tableau III.7.	Bilan matière sur le carbone lors du conditionnement du catalyseur .....	<b>110</b>
Tableau III.8.	Etapes de conditionnement du catalyseur calciné .....	<b>113</b>
Tableau III.9.	Bilan matière sur le carbone lors du conditionnement du catalyseur CC .....	<b>117</b>
Tableau III.10.	Bilan matière sur le cobalt lors du conditionnement du catalyseur .....	<b>117</b>
Tableau III.11.	Bilan matière sur le carbone lors du conditionnement du catalyseur .....	<b>118</b>
Tableau III.12.	Comparaison des évolutions de carbone, Co, O <sub>3</sub> consommé/introduit entre les expériences de conditionnement du catalyseur CC et NC.....	<b>120</b>
Tableau III.13.	Comparaison des analyses MEB du catalyseur NC avant et après conditionnement WD : 25,0 mm, MAG : 769 × HV : 20.0 kV .....	<b>121</b>
Tableau III.14.	Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur les différents catalyseurs avant et après conditionnement.....	<b>124</b>
Tableau III.15.	Distributions de tailles de pores pour les différents catalyseurs avant et après conditionnement.....	<b>126</b>
Tableau III.16.	Comparaison des surface BET, volume et aires de pores des catalyseurs calciné et non calciné avant et après conditionnements .....	<b>127</b>
Tableau III.17.	Gammes des vitesses superficielles utilisées pour l'étude hydrodynamique.....	<b>128</b>
Tableau III.18.	Conditions opératoires pour les expériences de l'influence du mode d'utilisation du catalyseur sur le transfert d'ozone .....	<b>138</b>

Tableau III.19.	Conditions opératoires pour les expériences de l'influence du mode d'utilisation du catalyseur sur le transfert d'ozone .....	<b>140</b>
Tableau III.20.	Constantes caractéristiques de l'acide hexanoïque .....	<b>150</b>
Tableau III.21.	Conditions opératoires des expériences d'ozonation catalytique sur l'acide hexanoïque .....	<b>151</b>
Tableau III.22.	Minéralisation de l'acide hexanoïque durant l'ozonation catalytique .....	<b>152</b>
Tableau III.23.	Résultats de la modélisation cinétique des essais d'ozonation catalytique de l'acide hexanoïque avec les catalyseurs.....	<b>154</b>
Tableau III.24.	Principaux résultats des essais d'ozonation catalytique de l'acide hexanoïque avec le catalyseur calciné, non-calciné et référence VF .....	<b>154</b>
Tableau IV.1.	Caractéristiques des ERUs à l'étude .....	<b>163</b>
Tableau IV.2.	Conditions opératoires des expériences d'ozonation simple et d'ozonation catalytique sur les catalyseurs CC et NC .....	<b>164</b>
Tableau IV.3.	Comparaison des cinétiques globales de l'élimination du COD par l'ozone.....	<b>166</b>
Tableau IV.4.	Différents modèles cinétiques d'adsorption et équations linéaires associées .....	<b>168</b>
Tableau IV.5.	Caractéristiques principales de l'ERU pour l'adsorption sur le catalyseur NC .....	<b>168</b>
Tableau IV.6.	Comparaison des différents modèles cinétiques d'adsorption .....	<b>169</b>
Tableau IV.7.	Caractéristiques de l'ERU pour l'adsorption sur le catalyseur CC.....	<b>171</b>
Tableau IV.8.	Comparaison des différents modèles cinétiques d'adsorption pour le catalyseur calciné ....	<b>172</b>
Tableau IV.9.	Conditions initiales et valeurs du témoin pour chaque expérience .....	<b>177</b>
Tableau IV.10.	Coefficients caractéristiques du modèle de Langmuir déduits des régressions linéaires .....	<b>181</b>
Tableau IV.11.	Coefficients caractéristiques du modèle de Freundlich déduits des régressions linéaires ....	<b>183</b>
Tableau IV.12.	Coefficients caractéristiques du modèle de Langmuir déduits des régressions linéaires sur le CID .....	<b>185</b>
Tableau IV.13.	Coefficients caractéristiques du modèle Freundlich déduit des régressions linéaires sur le CID .....	<b>186</b>
Tableau IV.14.	Conditions opératoires et résultats expérimentaux principaux obtenus lors de la comparaison de l'adsorption et l'ozonation simples et de l'ozonation catalytique .....	<b>200</b>
Tableau IV.15.	Comparaison des conditions expérimentales et des principaux résultats obtenus lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec les catalyseurs NC et CC.....	<b>203</b>
Tableau IV.16.	Comparaison des conditions expérimentales / principaux résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC et variation du débit gaz.....	<b>208</b>
Tableau IV.17.	Comparaison des conditions expérimentales/principaux résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU et variation de la concentration gaz avec le catalyseur CC.....	<b>209</b>
Tableau IV.18.	Comparaison des conditions expérimentales / résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC et flux d'ozone constant.....	<b>211</b>
Tableau IV.19.	Comparaison des conditions expérimentales et des principaux résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC avec variation de débits liquide .....	<b>214</b>
Tableau IV.20.	Comparaison des conditions expérimentales et des principaux résultats obtenus lors de l'ozonation catalytique de deux ERUs avec le catalyseur CC .....	<b>215</b>
Tableau IV.21.	Evolution du $k_{L,a}$ en fonction des conditions opératoires gaz et liquide .....	<b>216</b>
Tableau IV.22.	Comparaison des conditions expérimentales/principaux résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU après réutilisation du catalyseur CC.....	<b>220</b>
Tableau IV.23.	Principaux résultats sur la matrice globale des ERUs.....	<b>222</b>
Tableau IV.24.	Composition élémentaire des substances humiques (Kononova, 1961).....	<b>225</b>
Tableau IV.25.	Evolution de paramètres caractéristiques de l'ERU lors des différentes expériences .....	<b>226</b>
Tableau V.1.	Critères de sélection des micropolluants cibles.....	<b>233</b>
Tableau V.2.	Caractéristiques physico-chimiques de la CBZ.....	<b>235</b>
Tableau V.3.	Caractéristiques physico-chimiques du diuron.....	<b>236</b>
Tableau V.4.	Caractéristiques physico-chimiques du naphtalène .....	<b>237</b>
Tableau V.5.	Caractéristiques physico-chimiques du kétoprofène.....	<b>238</b>

Tableau V.6.	Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac .....	<b>239</b>
Tableau V.7.	Conditions opératoires pour évaluer l'influence de l'ERU sur les micropolluants .....	<b>241</b>
Tableau V.8.	% d'élimination du COD pour les différents échantillons lors de l'expérience ISO_μpol_1 ..	<b>243</b>
Tableau V.9.	Pourcentage d'élimination du diuron, carbamazépine et COD en présence de catalyseur en poudre ou en grains (série d'expériences ISOμpol2) .....	<b>244</b>
Tableau V.10.	Concentrations en micropolluants et masses de catalyseur initiales .....	<b>245</b>
Tableau V.11.	Différents paramètres du modèle de Langmuir déterminés pour les cinq micropolluants cibles (concentrations en mgC.L <sup>-1</sup> ) .....	<b>248</b>
Tableau V.12.	Différents paramètres du modèle de Freundlich déterminés pour les cinq micropolluants cibles (concentrations en mgC.L <sup>-1</sup> ) .....	<b>249</b>
Tableau V.13.	Conditions opératoires pour l'étude de l'adsorption de la carbamazépine .....	<b>252</b>
Tableau V.14.	Différents paramètres déduits après linéarisation de Freundlich pour la carbamazépine ....	<b>252</b>
Tableau V.15.	Conditions opératoires de l'adsorption de micropolluants sur le catalyseur non calciné .....	<b>254</b>
Tableau V.16.	Paramètres du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption de la carbamazépine et du diuron sur le catalyseur non calciné (mgC.L <sup>-1</sup> ) .....	<b>260</b>
Tableau V.17.	Conditions opératoires des expériences avec analyse de micropolluants .....	<b>262</b>
Tableau V.18.	Principaux résultats sur les paramètres globaux .....	<b>263</b>
Tableau V.19.	Résultats et limite de quantification et de détection des micropolluants .....	<b>264</b>
Tableau V.20.	Performances comparées de l'adsorption et de l'ozonation catalytique pour un temps de contact de 3 minutes .....	<b>268</b>
Tableau V.21.	Critères d'analyse des polluants pour différents procédés .....	<b>269</b>
Tableau V.22.	Caractéristiques physico-chimiques des molécules détectées dans l'effluent secondaire ....	<b>271</b>
Tableau V.23.	Conditions opératoires des expériences avec effluents dopées .....	<b>276</b>
Tableau V.24.	Constantes cinétiques globales du premier ordre pour l'ozonation catalytique des différents micropolluants (concentrations en mgC.L <sup>-1</sup> ) pour 3 minutes de temps de contact .....	<b>279</b>
Tableau V.25.	Consommation d'ozone lors de l'ozonation catalytique de polluants modèles .....	<b>281</b>
Tableau V.26.	Signes d'altération du catalyseur et leurs causes .....	<b>283</b>
Tableau V.27.	Récapitulatif des volumes de solution et pertes en MES et cobalt .....	<b>290</b>
Tableau V.28.	Détermination du pourcentage du cobalt du catalyseur avant et après utilisation .....	<b>290</b>
Tableau V.29.	Caractéristiques des catalyseurs avant et après utilisation comparés au catalyseur de référence VF .....	<b>293</b>
Tableau V.30.	Comparaison des évolutions de carbone, Co, O <sub>3</sub> consommé/introduit entre différentes expériences de conditionnement .....	<b>307</b>





## Liste des figures

Figure I.1.	Repères historiques clés pour la réglementation internationale, européenne et française des polluants dans l'eau .....	10
Figure I.2.	Devenir des composés médicamenteux dans le cycle de l'eau .....	15
Figure I.3.	Principe du traitement des eaux usées dans une station d'épuration .....	17
Figure I.4.	Quantification et concentration de micropolluants dans les ERUs françaises .....	19
Figure I.5.	Quantification et concentration des médicamenteux dans les ERUs françaises .....	20
Figure I.6.	Quantification et concentration de micropolluants dans les eaux traitées secondaires françaises .....	23
Figure I.7.	Quantification et concentration des médicaments dans les eaux traitées secondaires .....	24
Figure I.8.	Principaux systèmes d'oxydation avancée .....	27
Figure I.9.	Distribution des publications effectuées sur les POA pour traiter les substances prioritaires dans le cadre de la DCE .....	27
Figure I.10.	Diagramme énergétique du phénomène d'adsorption .....	29
Figure I.11.	Etapes schématiques de l'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant.....	32
Figure I.12.	Isothermes d'équilibre d'adsorption pour les systèmes gazeux.....	37
Figure I.13.	Formes mésomères de l'ozone .....	39
Figure I.14.	Différents modes d'interaction de l'ozone en solution aqueuse .....	42
Figure I.15.	Cycloaddition 1-3 dipolaire sur une liaison éthylénique .....	44
Figure I.16.	Cycloaddition 1-3 dipolaire sur un cycle aromatique .....	44
Figure I.17.	Mécanisme général d'insertion 1-3 dipolaire dans une liaison C-H.....	44
Figure I.18.	Substitution électrophile en série aromatique .....	46
Figure I.19.	Oxydation radicalaire par l'ozone des substrats organiques (substrat de type R-H) .....	48
Figure I.20.	Mécanismes possibles de l'ozonation catalytique pour un catalyseur métallique sur support.....	57
Figure I.21.	Etapes de transfert de matière dans un réacteur triphasique .....	69
Figure I.22.	Principe de la catalyse de contact TOCCATA® .....	72
Figure I.23.	Schéma de principe du réacteur TOCCATA® à lit fixe.....	72
Figure I.24.	Schéma de l'installation en mode semi-continu.....	78
Figure I.25.	Photographies du pilote expérimental (face avant, face arrière) .....	79
Figure I.26.	Schéma de fonctionnement du COT-mètre.....	82
Figure I.27.	Photo des modules de l'HPLC-UV .....	86
Figure I.28.	Courbes des étalonnages HPLC-UV.....	87
Figure I.29.	Mesure de la rétention gazeuse .....	92
Figure III.1.	Procédure de décomposition de l'acétate de Co(II) sur SiO <sub>2</sub> .....	99
Figure III.2.	Front de réaction oxydation sèche (Etape NC1) .....	104
Figure III.3.	Mouillage du catalyseur (Etape NC2) .....	104
Figure III.4.	Evolution du front d'oxydation lors de l'ozonation humide (Etape NC3).....	105
Figure III.5.	Evolution de la coloration des lavages de conditionnement .....	105
Figure III.6.	Evolution de la quantité de cobalt relarguée au cours du conditionnement du catalyseur NC en fonction du volume cumulé de lavage .....	106
Figure III.7.	Evolution de la quantité de MES relarguées au cours du conditionnement du catalyseur NC en fonction du volume de lavage cumulé .....	107
Figure III.8.	Evolution du pH et de la quantité de COD relargué au cours du conditionnement du catalyseur NC en fonction du volume de lavage cumulé .....	107
Figure III.9.	Evolution de la quantité de carbone inorganique dans le piège à soude en fonction de l'ozone introduit et consommé cumulés lors du conditionnement du catalyseur NC .....	108
Figure III.10.	Evolution du pH, MES, Co, COD instantanés au cours du conditionnement du catalyseur NC en fonction du volume de lavage cumulé .....	108

Figure III.11.	Evolution de la concentration en ozone en phase gaz en sortie de réacteur lors des différentes étapes de conditionnement .....	<b>111</b>
Figure III.12.	Rendement de transfert d’ozone lors des étapes de conditionnement du catalyseur NC.....	<b>111</b>
Figure III.13.	Evolution de la quantité de cobalt dissous relarguée lors du conditionnement du catalyseur CC en fonction du volume de lavage cumulé .....	<b>114</b>
Figure III.14.	Evolution de la quantité de MES au cours du conditionnement du catalyseur CC en fonction du volume de lavage cumulé.....	<b>115</b>
Figure III.15.	Evolution du pH et de la quantité de COD au cours du conditionnement du catalyseur CC en fonction du volume de lavage cumulé .....	<b>115</b>
Figure III.16.	Evolution de la quantité de Cl cumulée dans le piège à soude en fonction de la quantité d’ozone introduit et consommé lors du conditionnement du catalyseur CC .....	<b>116</b>
Figure III.17.	Evolution du pH, MES, Co, COD instantanés au cours du conditionnement du catalyseur CC en fonction du volume de lavage cumulé .....	<b>116</b>
Figure III.18.	Evolution de la concentration d’ozone en phase gazeuse en sortie de réacteur lors des différentes étapes de conditionnement du catalyseur calciné.....	<b>118</b>
Figure III.19.	Rendement de transfert d’ozone lors des étapes de conditionnement du catalyseur CC .....	<b>119</b>
Figure III.20.	Spectre EDX du catalyseur NC avant conditionnement .....	<b>122</b>
Figure III.21.	Spectre EDX du catalyseur NC après conditionnement.....	<b>122</b>
Figure III.22.	Analyse MEB du catalyseur CC avant conditionnement.....	<b>123</b>
Figure III.23.	Spectre EDX du catalyseur CC avant conditionnement .....	<b>123</b>
Figure III.24.	Régime d’écoulement d’après le diagramme de Turpin et Hungtinton (1967) .....	<b>128</b>
Figure III.25.	Evolution de la perte de charge monophasique dans le réacteur et due à la grille en fonction de la vitesse superficielle liquide .....	<b>129</b>
Figure III.26.	Comparaison des pertes de charge monophasique expérimentale et calculée en fonction de la vitesse superficielle liquide .....	<b>131</b>
Figure III.27.	Evolution de la variation de pression monophasique et diphasique en fonction de la vitesse superficielle liquide.....	<b>131</b>
Figure III.28.	Evolution de la variation de pression dans des systèmes monophasiques et diphasiques en fonction de la vitesse superficielle du gaz .....	<b>132</b>
Figure III.29.	Rétention gazeuse $\epsilon_g'$ expérimentale en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour des débits de liquide donnés .....	<b>134</b>
Figure III.30.	Rétention gazeuse expérimentale $\epsilon_g'$ en fonction de la vitesse superficielle du liquide pour des débits de gaz donnés .....	<b>135</b>
Figure III.31.	Rétention gazeuse expérimentale $\epsilon_g'$ en fonction du rapport $U_G/U_L$ .....	<b>135</b>
Figure III.32.	Rétention gazeuse expérimentale en fonction de la rétention gazeuse calculée à partir de vitesses de glissement théoriques .....	<b>137</b>
Figure III.33.	Evolution de la quantité d’ozone transférée en fonction de la quantité d’ozone introduite sur catalyseur humide (NCM) et immergé (NCI), et le catalyseur VF mouillé .....	<b>139</b>
Figure III.34.	Evolution de la concentration d’ozone en sortie gaz du réacteur en fonction de la vitesse superficielle de gaz pour différentes vitesses superficielles de liquide, $[O_3]_{G,IN}=100 \text{ mg.L}^{-1}$ ..	<b>140</b>
Figure III.35.	Evolution de la concentration d’ozone dissous en fonction de la vitesse superficielle de gaz pour différentes vitesses superficielles de liquide, $[O_3]_{G,IN}=100 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	<b>141</b>
Figure III.36.	Evolution de la concentration d’ozone dissous en fonction de la vitesse superficielle de liquide pour différentes vitesses superficielles de gaz .....	<b>142</b>
Figure III.37.	Valeurs expérimentales de $k_{La}$ en cuve agitée et colonne à bulles en fonction de la vitesse superficielle de gaz .....	<b>144</b>
Figure III.38.	Evolution du $k_{La}$ en fonction de la vitesse superficielle de liquide .....	<b>145</b>
Figure III.39.	Evolution du $k_{La}$ expérimental avec catalyseur et avec les deux expressions semi-empiriques en fonction de la vitesse superficielle de gaz .....	<b>148</b>

Figure III.40.	Evolution de la constante $k_d$ obtenu par solveur numérique et du modèle global empirique en fonction de $U_G$	
	.....	
	<b>149</b>	
Figure III.41.	Structure élémentaire de l'acide hexanoïque. ....	<b>150</b>
Figure III.42.	Evolution du COD, du CID et du pH lors de la minéralisation de l'acide hexanoïque avec les différents catalyseurs.....	<b>152</b>
Figure III.43.	Quantité d'ozone transféré en fonction de la quantité d'ozone introduit lors de la minéralisation de l'acide hexanoïque .....	<b>153</b>
Figure III.44.	Processus général de dégradation d'un acide carboxylique par ozonation catalytique.....	<b>156</b>
Figure III.45.	Proposition d'un mécanisme d'ozonation catalytique de l'acide hexanoïque .....	<b>156</b>
Figure IV.1.	Evolution du COD, du CID et du pH lors des expériences d'ozonation simple.....	<b>165</b>
Figure IV.2.	Mise en évidence d'une cinétique d'élimination d'ordre 1 par rapport à l'ozone pour l'ozonation simple du COT.....	<b>166</b>
Figure IV.3.	Evolution du COD, CID et de la quantité de COD adsorbée au cours de l'adsorption sur le catalyseur non-calciné .....	<b>169</b>
Figure IV.4.	Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay appliqué à l'adsorption simple sur le catalyseur NC .....	<b>170</b>
Figure IV.5.	Modèle d'adsorption intraparticulaire de Weber et Morris corrélé avec les valeurs expérimentales pour l'adsorption sur catalyseur NC.....	<b>171</b>
Figure IV.6.	Evolution du COD, du CID et de la quantité de COD adsorbée au cours du temps pour l'adsorption sur le catalyseur calciné.....	<b>172</b>
Figure IV.7.	Comparaison des vitesses d'adsorption simple du catalyseur NC et CC avec le modèle de Ho et Mc Kay.....	<b>173</b>
Figure IV.8.	Coefficient de transfert de matière externe ramené à la masse de catalyseur en fonction du débit de liquide pour les deux catalyseurs .....	<b>174</b>
Figure IV.9.	Répartition du COD de l'ERU secondaire initiale et après adsorption .....	<b>175</b>
Figure IV.10.	Chromatogrammes du COD de l'ERU secondaire initiale et après adsorption .....	<b>175</b>
Figure IV.11.	Evolution du COD à l'équilibre d'adsorption en fonction de la masse de catalyseur pour les 6 expériences .....	<b>178</b>
Figure IV.12.	Isothermes expérimentaux du COD pour les 6 expériences.....	<b>179</b>
Figure IV.13.	Linéarisation de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption du COD pour les 6 expériences ...	<b>180</b>
Figure IV.14.	Représentation de l'adsorption de COD selon le modèle de Langmuir .....	<b>181</b>
Figure IV.15.	Représentation de l'adsorption de COD selon l'isotherme de Freundlich .....	<b>183</b>
Figure IV.16.	Isothermes d'adsorption du COD et modèles de Freundlich correspondants.....	<b>184</b>
Figure IV.17.	Evolution du CID à l'équilibre en fonction de la masse de catalyseur pour différentes expériences .....	<b>185</b>
Figure IV.18.	Isothermes d'adsorption du CID, données expérimentales et modèles de Langmuir correspondants.....	<b>186</b>
Figure IV.19.	Isothermes d'adsorption du CID, données expérimentales et modèles de Freundlich correspondants.....	<b>187</b>
Figure IV.20.	Evolution de la conductivité expérimentale et calculée en fonction de la masse de catalyseur pour différentes expériences.....	<b>188</b>
Figure IV.21.	Evolution du pH en fonction de la masse de catalyseur.....	<b>188</b>
Figure IV.22.	Spectres d'absorbance UV [210-480 nm] de l'expérience ISO 6.....	<b>189</b>
Figure IV.23.	Spectres d'absorbance UV [210-480 nm] de l'expérience ISO 6 (dilution 5 fois).....	<b>189</b>
Figure IV.24.	Evolution de l'absorbance à trois longueurs d'onde caractéristiques en fonction de la masse de catalyseur .....	<b>190</b>
Figure IV.25.	Evolution du COD avec le temps de contact.....	<b>193</b>
Figure IV.26.	Evolution du COD en fonction de la dose d'ozone transférée .....	<b>193</b>

Figure IV.27.	Evolution du CID avec le temps de contact .....	<b>193</b>
Figure IV.28.	Evolution du pH avec le temps de contact .....	<b>193</b>
Figure IV.29.	Linéarisation du modèle cinétique du premier ordre vis-à-vis du COD pour l'ozonation catalytique avec le catalyseur NC .....	<b>194</b>
Figure IV.30.	Bilan en carbone des oxydations sur le catalyseur NC .....	<b>195</b>
Figure IV.31.	Dose d'ozone transférée en fonction de la dose d'ozone appliquée .....	<b>196</b>
Figure IV.32.	Evolution de l'ozone dissous lors de l'ozonation simple et catalytique .....	<b>197</b>
Figure IV.33.	Concentrations ioniques des différents échantillons .....	<b>198</b>
Figure IV.34.	Conductivité des différents échantillons.....	<b>198</b>
Figure IV.35.	Spectre d'absorbance UV-VIS pour la gamme 250-450 nm pour l'ERU1 initiale et après ozonation simple et catalytique.....	<b>199</b>
Figure IV.36.	Spectre d'absorbance UV-VIS pour l'ERU1 initiale et après ozonation simple et catalytique, dilué 8 fois.....	<b>199</b>
Figure IV.37.	Evolutions caractéristiques avec l'ozonation catalytique du catalyseur NC et CC.....	<b>202</b>
Figure IV.38.	Comparaison des cinétiques d'ozonation catalytique du catalyseur NC et CC.....	<b>202</b>
Figure IV.39.	Bilan carbone (%) comparés de l'ozonation catalytique avec les catalyseurs CC et NC.....	<b>203</b>
Figure IV.40.	Comparaison des évolutions des principaux paramètres caractéristiques lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC à différents débits gazeux.....	<b>204</b>
Figure IV.41.	Evolution du CI retrouvé dans le piège à soude lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC avec différents débits gaz en fonction .....	<b>205</b>
Figure IV.42.	Comparaison des cinétiques d'ozonation catalytique du COD avec le catalyseur CC avec différents débits gaz.....	<b>206</b>
Figure IV.43.	Evolution de la concentration en ozone dissous et sortie gaz à l'équilibre lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC pour différents débits gaz.....	<b>206</b>
Figure IV.44.	Evolution de la quantité d'ozone transféré en fonction de la quantité d'ozone introduit lors de l'ozonation catalytique avec le catalyseur CC et différents débits gazeux .....	<b>207</b>
Figure IV.45.	Evolution de la DCO en fonction du COD pour différents débits gaz à concentration fixée... ..	<b>207</b>
Figure IV.46.	Evolution de la DCO en fonction du COD pour différentes concentrations en ozone à débit gaz fixé .....	<b>210</b>
Figure IV.47.	Evolution de la quantité d'ozone transférée en fonction de la quantité d'ozone appliquée à flux fixé d'ozone .....	<b>211</b>
Figure IV.48.	Evolution de la DCO en fonction du COD pour différentes expériences à flux d'ozone fixe ..	<b>212</b>
Figure IV.49.	Evolution des paramètres carbonés, DOC, COD et CID en fonction du temps de contact lors de la variation de débit liquide.....	<b>213</b>
Figure IV.50.	Evolution de la DCO en fonction du COD lors de la variation de débit liquide .....	<b>213</b>
Figure IV.51.	Evolution des concentrations en ozone en sortie et dissous en fonction de UL.....	<b>214</b>
Figure IV.52.	Evolution de la DCO en fonction du COD pour l'ozonation catalytique de deux ERUs différentes .....	<b>216</b>
Figure IV.53.	Evolution du $k_{la}$ en fonction du débit liquide et en fonction du débit gaz avec le catalyseur CC .....	<b>217</b>
Figure IV.54.	Comparaison des valeurs de $k_{l.a}$ déterminées par calcul aux valeurs expérimentales. ....	<b>218</b>
Figure IV.55.	Impact de la réutilisation du catalyseur sur l'évolution du COD.....	<b>219</b>
Figure IV.56.	Evolution de la DCO en fonction du COD lors de la réutilisation du catalyseur.....	<b>219</b>
Figure IV.57.	Spectres UV pour différents temps de contact au cours des 3 expériences de réutilisation .	<b>220</b>
Figure IV.58.	Evolution des bilans carbone lors des expériences avec réutilisation directe du catalyseur .	<b>221</b>
Figure IV.59.	Spectres absorbance UV de l'ERU secondaire et des solutions après chaque expérience .....	<b>223</b>
Figure IV.60.	Composition du COD au cours des différentes expériences.....	<b>224</b>
Figure IV.61.	Répartition du CCOD au cours des différentes expériences.....	<b>224</b>
Figure IV.62.	Chromatogrammes CCOD au cours des différentes expériences .....	<b>225</b>
Figure IV.63.	Modèle de structure hypothétique pour l'acide fulvique .....	<b>225</b>

Figure V.1.	Evolution des concentrations des différents micropolluants en présence ou non de catalyseur dans l'eau ultrapure (série d'expériences ISOμpol1) .....	<b>241</b>
Figure V.2.	Evolution des concentrations des différents micropolluants en présence ou non de catalyseur dans l'ERU (série d'expériences ISOμpol1).....	<b>242</b>
Figure V.3.	Evolution du COD en présence ou non de catalyseur dans la matrice des ERUs et l'eau ultrapure (série d'expériences ISOμpol1) .....	<b>243</b>
Figure V.4.	Evolution des concentrations en diuron et carbamazépine en présence de catalyseur en poudre ou en grains (série d'expériences ISOμpol2) .....	<b>244</b>
Figure V.5.	Evolution de la concentration en micropolluants à l'équilibre en fonction de la masse de catalyseur mise en jeu.....	<b>246</b>
Figure V.6.	Isothermes d'adsorption des différents micropolluants exprimés en équivalent carbone....	<b>247</b>
Figure V.7.	Linéarisation type Langmuir pour les cinq micropolluants (équivalent carbone).....	<b>247</b>
Figure V.8.	Isothermes d'adsorption et modèle de Langmuir pour les cinq micropolluants .....	<b>248</b>
Figure V.9.	Linéarisation type Freundlich pour les cinq micropolluants (équivalent carbone) .....	<b>249</b>
Figure V.10.	Isothermes d'adsorption et modèle de Freundlich pour quatre micropolluants (Equivalent carbone) : carbamazépine, diuron, diclofénac, naphthalène .....	<b>250</b>
Figure V.11.	Spectre d'absorbance UV-Vis du diclofénac pour différentes masses de catalyseur .....	<b>251</b>
Figure V.12.	Spectre d'absorbance UV-Vis du kétoprofène pour différentes masses de catalyseur .....	<b>251</b>
Figure V.13.	Spectre d'absorbance UV-Vis du diuron pour différentes masses de catalyseur .....	<b>251</b>
Figure V.14.	Spectre d'absorbance UV-Vis de la carbamazépine pour différentes masses de catalyseur .	<b>251</b>
Figure V.15.	Isothermes d'adsorption des différentes expériences avec la carbamazépine, modèle de Freundlich.....	<b>253</b>
Figure V.16.	Quantité de micropolluant adsorbée en $\text{mgC.g}_{\text{cata}}^{-1}$ en fonction du temps de contact, en présence ou non d'ERU .....	<b>255</b>
Figure V.17.	Quantité de COD adsorbée en $\text{mgC.g}_{\text{cata}}^{-1}$ en fonction du temps de contact, pour les ERUs dopées ou non.....	<b>255</b>
Figure V.18.	Linéarisation du modèle de Ho et McKay pour le COD lors des expériences sur ERUs dopées ou non.....	<b>256</b>
Figure V.19.	Impact du débit sur la quantité de diuron adsorbée en $\text{mgC.L}^{-1}$ en fonction du temps de contact .....	<b>256</b>
Figure V.20.	Impact du débit sur la quantité de carbamazépine adsorbée en $\text{mgC.L}^{-1}$ en fonction du temps de contact.....	<b>257</b>
Figure V.21.	Linéarisation du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption du diuron sur le catalyseur non calciné avec variation des débits et de la matrice .....	<b>257</b>
Figure V.22.	Linéarisation du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption de la carbamazépine sur le catalyseur non calciné avec variation des débits et de la matrice .....	<b>258</b>
Figure V.23.	Impact de la concentration initiale sur la quantité de diuron adsorbée en $\text{mgC.L}^{-1}$ en fonction du temps de contact .....	<b>258</b>
Figure V.24.	Impact de la concentration initiale sur la quantité de carbamazépine adsorbée en $\text{mgC.L}^{-1}$ en fonction du temps de contact .....	<b>259</b>
Figure V.25.	Linéarisation du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption du diuron sur le catalyseur NC avec variation de la concentration initiale .....	<b>259</b>
Figure V.26.	Linéarisation du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption de la carbamazépine sur le catalyseur NC avec variation des concentrations initiales .....	<b>260</b>
Figure V.27.	Concentration des micropolluants dans l'ERU initiale, lors de l'adsorption et lors des différentes expériences d'ozonation, et limite de détection/2.....	<b>266</b>
Figure V.28.	% d'élimination des polluants présents dans l'effluent secondaire.....	<b>267</b>
Figure V.29.	LOQ et LOD des composés quantifiés dans l'ERU secondaire .....	<b>267</b>
Figure V.30.	Evolution du COD en fonction de $t_c$ .....	<b>277</b>
Figure V.31.	Evolution du CID en fonction de $t_c$ .....	<b>277</b>

Figure V.32.	Evolution du pH en fonction de $t_c$ .....	<b>277</b>
Figure V.33.	Evolution de la conductivité en fonction de $t_c$ .....	<b>277</b>
Figure V.34.	Evolution de la concentration en CBZ en fonction de $t_c$ pour la série d'expériences sur eau ultrapure et effluents dopés.....	<b>278</b>
Figure V.35.	Evolution de la concentration en DIU en fonction de $t_c$ pour la série d'expériences sur sur eau ultrapure et effluents dopés.....	<b>278</b>
Figure V.36.	Evolution de la concentration en KTF en fonction de $t_c$ pour la série d'expériences sur sur eau ultrapure et effluents dopés.....	<b>278</b>
Figure V.37.	Evolution de la concentration en DCF en fonction de $t_c$ pour la série d'expériences sur sur eau ultrapure et effluents dopés.....	<b>278</b>
Figure V.38.	Evolution de l'absorbance UV au cours des différentes expériences en présence d'ERU ou d'ERU dopée en micropolluants .....	<b>280</b>
Figure V.39.	Spectres d'absorbance UV des solutions d'eau ultrapure dopée initiales comparées à la solution mère en fonction de la longueur d'onde.....	<b>280</b>
Figure V.40.	Spectres d'absorbance UV des solutions d'eau ultrapure dopées en fonction de la longueur d'onde .....	<b>281</b>
Figure V.41.	Dose spécifique d'ozone appliquée à l'élimination du COD et des micropolluants .....	<b>282</b>
Figure V.42.	Phénomènes de désactivation de catalyseurs solides, causes et effets (Moulijn, 2001) .....	<b>283</b>
Figure V.43.	Evolution des MES et du pH au cours des différentes expériences sur le catalyseur NC .....	<b>284</b>
Figure V.44.	Evolution de cobalt au cours des différentes expériences sur le catalyseur non-calciné.....	<b>285</b>
Figure V.45.	Evolution du rendement de transfert en fonction du temps d'ozonation cumulé lors de d'expériences similaires sur le catalyseur NC.....	<b>285</b>
Figure V.46.	Suivi des bilans carbone au cours du temps pour le catalyseur NC .....	<b>286</b>
Figure V.47.	Evolution des MES et du pH au cours des différentes expériences sur le catalyseur CC .....	<b>287</b>
Figure V.48.	Evolution de cobalt au cours des différentes expériences sur le catalyseur non-calciné.....	<b>288</b>
Figure V.49.	Evolution de l'ozone transféré en fonction du temps d'ozonation cumulé lors de d'expériences similaires sur le catalyseur NC .....	<b>288</b>
Figure V.50.	Suivi des bilans carbone au cours du temps pour le catalyseur CC.....	<b>289</b>
Figure V.51.	Analyse granulométrique des catalyseurs avant et après utilisation pratiquée sur deux échantillons par catalyseur.....	<b>291</b>
Figure V.52.	Courbe de distribution granulométrique des différents catalyseurs après test de friabilité .	<b>292</b>
Figure V.53.	Loi semi-empirique de l'évolution de la rétention de liquide (exprimée en % de vide) en fonction du rapport logarithmique vitesses gazeuse/liquide.....	<b>308</b>

## Nomenclature

<i>Nomenclature</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
A	Aire de l'interface solide/liquide	$m^2$
$a_{FT}, K_{FT}$	Constantes d'adsorption de Frumkin -Temkin	
$\alpha, \beta$	Constantes d'Elovich	$g_{cata}.mg_{DOC}^{-1}.min^{-1}$
B	Constante d'affinité de Langmuir	$L.mg^{-1}$
$CC_{i/f}$	Catalyseur Calciné initial/ final	
$C_{eq}$	Concentration de soluté en solution à l'équilibre	$mg.L^{-1}$
$C_0$	Concentration de soluté en solution à $t=0$	$mg.L^{-1}$
$C_t$	Concentration de soluté en solution à l'instant t	$mg.L^{-1}$
Cwm	Intersection du modèle de Weber et Morris	$mg_{DOC}.g_{cata}^{-1}$
$D_{eff}$	Coefficient de diffusion effectif	$m^2.min^{-1}$ )
$\Delta P/Z$	Pertes de charge unitaire	$Pa.m^{-1}$
$d_p$	Diamètre moyen des particules	$m$
Ea	Energie d'activation de l'adsorption	$J.mol^{-1}$
$\varepsilon$	Porosité du lit fixe	
$\varepsilon_G$	Rétention gazeuse	
$\varepsilon_L$	Rétention liquide	
$\varepsilon_G'$	Rétention gazeuse dans le volume libre de la colonne	
$\varepsilon_S$	Retention solide	
$\varepsilon_L'$	Rétention liquide dans le volume libre	
$\varepsilon_p$	Degré de plein du lit	
$1-\varepsilon_p$	Degré de vide du lit	
$\eta_{O_3}$	Rendement de transfert d'ozone	%
G	Vitesse de glissement	$m.s^{-1}$
$\gamma_{O_3}$	Coefficient d'activité pour la solubilité de l'ozone dans l'eau	
H	Constante de Henry	Pa
$k_{BET}$	Pente initiale du modèle d'adsorption BET	
$k_{ext}$	Coefficient de diffusion externe	$m.min^{-1}$
$K_F$	Coefficient de Freundlich	
$k_i$	Constante de diffusion intraparticulaire	$mg_{DOC}.g_{cata}^{-1}.min^{-1/2}$
$k_{La}$	Coefficient volumique de transfert G/L	$s^{-1}$
$k_{OC}$	Constante de vitesse apparente du premier ordre pour l'ozonation catalytique	$min^{-1}$
$k_{O_3}$	Constante de vitesse de réaction directe	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
$k_{OH^\circ}$	Constante de vitesse de réaction indirecte avec radicaux hydroxyles	$m^{-1}.s^{-1}$
Koc	Coefficient de partage du carbone organique	
Kow	Coefficient de partage octanol/eau	
$k_{single\_O_3}$	Constant du second ordre pour l'ozonation simple	$L.mol^{-1}.min^{-1}$
$k_t$	Coefficient de transfert de matière à travers la couche de liquide entourant la particule	$m.min^{-1}$
$k_1$	Constante d'adsorption du pseudo-premier-ordre	$min^{-1}$
$k_2$	Constante d'adsorption du pseudo-second-ordre	$g_{cata}.mg_{DOC}^{-1}.min^{-1}$
$\lambda$	Longueur d'onde	nm
m	Coefficient de partage ozone équilibre gaz/liquide	
$n_F$	Constante de Freundlich	
$n_{LF}$	Constante de Langmuir- Freunlich généralisé	
$n_T$	Constante de Toth	
$\mu_L$	Viscosité dynamique du fluide	Pa.s

$[O_3]_{G,IN}$	Concentration d'ozone gaz en entrée	$mgO_3.L^{-1}$
$[O_3]_{G,OUT}$	Concentration d'ozone gaz en sortie	$mgO_3.L^{-1}$
$[O_3]_L$	Concentration d'ozone dissous	$mgO_3.L^{-1}$
$[O_3]_L^*$	Concentration en ozone dans le liquide dans les conditions de l'équilibre	$g.m^{-3}$
$O_{3\_consommé}$	Quantité d'ozone consommé au cours de la réaction	$g$
$O_{3\_introduit}$	Quantité d'ozone appliqué au cours de la réaction	$g$
$O_{3\_transféré}$	Quantité d'ozone transféré au cours de la réaction	$g$
P	Pression totale	Pa
$q_e$	Quantité de COD adsorbé à l'équilibre	$mg_{COD}.g_{cata}^{-1}$
$q_{exp}$	Quantité maximale adsorbée expérimentalement	$mg_{COD}.g_{cata}^{-1}$
$Q_G$	Débit volumique de gaz	$L.h^{-1}$
$Q_L$	Débit volumique de liquide	$L.h^{-1}$
$q_t$	Quantité de COD adsorbé à l'équilibre au temps t	$mg_{COD}.g_{cata}^{-1}$
$q_m$	Capacité maximale d'adsorption	$mg_{COD}.g_{cata}^{-1}$
$R^2$	Paramètre de corrélation linéaire	
r	Rayon moyen des particules	m
$r_{O_3/s}$	Vitesse de réaction directe	$mol.L^{-1}.s^{-1}$
$\rho_L$	Masse volumique du fluide	$kg.m^{-3}$
$[S]_L$	Concentration en substrat	$mol.L^{-1}$
T	Température	°C
t	Temps de réaction	min
tc	Temps de contact	min
$T_{O_3}$	Flux massique d'ozone transféré	$mg.s^{-1}$
$t_{tot}$	Temps total de réaction	min
$U_G', U_L'$	Vitesses superficielles en fût vide divisées par le degré de vide	$m.s^{-1}$
$U_L$	Vitesse superficielle de liquide en fût vide	$m.h^{-1}$
$U_G$	Vitesse superficielle de gaz en fût vide	$m.h^{-1}$
$V_G$	Volume de gaz présent dans la colonne à lit fixe	$m^3$
$V_L$	Volume de liquide dans le réacteur	L
$V_{mort}$	Volume mort du réacteur	L
$V_S$	Volume de solide dans la colonne	$m^3$
$V_T$	Volume total de la colonne à lit fixe, $V_T = V_G + V_L + V_S$	$m^3$
$V_{tot}$	Volume liquide total	L
$x_{O_3}^*$	Fraction molaire en ozone dans la phase aqueuse dans les conditions de l'équilibre	
$y_{O_3}$	Fraction molaire en ozone dans la phase gaz	
Z	Hauteur du lit	m
$\sigma$	Conductivité	$S.m^{-1}$
Sh	Nombre de Sherwood	
Sc	Nombre de Schmidt	
$Re_p$	Nombre de Reynolds particulaire	



## Abbréviations

<i>Abbréviations</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
AINS	<i>Anti-inflammatoires non stéroïdiens</i>	
AO	<i>Acides organiques à faible poids moléculaire</i>	
AMPA	<i>Acide aménométhyl phosphonique</i>	
ASP	<i>Aspirine</i>	
ATG/ATD	<i>Analyse thermogravimétrique/ Thermique Différentielle</i>	
ATN	<i>Aténolol</i>	
BB	<i>Sous-produits des substances humiques</i>	
BPA	<i>Bisphénol A</i>	
BP	<i>Biopolymères</i>	
CBZ	<i>Carbamazépine</i>	
CC <sub>if</sub>	<i>Catalyseur Calciné initial/ final</i>	
CCOD	<i>COD chromatographique</i>	
CMR	<i>Cancéro-mutagène- reprotoxique</i>	
CI	<i>Carbone inorganique: CO<sub>2</sub> piégé en sortie gaz</i>	<i>mgC</i>
CID	<i>Carbone inorganique dissous</i>	<i>mgC.L<sup>-1</sup></i>
COD	<i>Carbone organique dissous</i>	<i>mgC.L<sup>-1</sup></i>
COH	<i>Carbone hydrophobe</i>	<i>mgC.L<sup>-1</sup></i>
COP	<i>Carbone organique particulaire</i>	<i>mgC.L<sup>-1</sup></i>
COT	<i>Carbone Organique Total</i>	<i>mgC.L<sup>-1</sup></i>
COV	<i>Composé organique volatil</i>	<i>mgC.L<sup>-1</sup></i>
CP	<i>Ciprofloxacine</i>	
DAD	<i>Détecteur UV à barette de diodes</i>	
DBO	<i>Demande Biologique en Oxygène</i>	<i>mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup></i>
DCE	<i>Directive cadre Européenne (WFD: Water framework directive en anglais)</i>	
DCF	<i>Diclofénac</i>	
DCO	<i>Demande Chimique en Oxygène</i>	<i>mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup></i>
DDT	<i>Dichlorodiphényltrichloroéthane</i>	
DEHP	<i>Di(2-éthylhexyl)phtalate</i>	
DIU	<i>Diuron</i>	
ERI	<i>Eau résiduaire industrielle</i>	
ERU	<i>Eau résiduaire urbaine</i>	
ETOL	<i>17-éthynylstradiol</i>	
HAP	<i>Hydrocarbure Polycyclique Aromatique</i>	
HBCDD	<i>Hexabromocyclododécane</i>	
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>	
HS	<i>Substances humiques</i>	
IBP	<i>Ibuprofène</i>	
ICPE	<i>Installations classées pour la Protection de l'Environnement</i>	
KTF	<i>Kétoprofène</i>	
LC/MS/MS	<i>Liquid chromatography–mass spectrometry</i>	
LC-OCD	<i>Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection method</i>	
MEB-EDX	<i>Microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X</i>	

MES	<i>Matières en suspension</i>	<i>g.L<sup>-1</sup></i>
MO	<i>Matière organique</i>	
MOB	<i>Matière organique biogénique</i>	
MOR	<i>Matière organique réfractaire</i>	
MOS	<i>Matière organique synthétique</i>	
MWCN	<i>Nanotubes de carbone multi-parois</i>	
NC <sub>if</sub>	<i>Catalyseur Non-Calciné initial/final</i>	
NEU	<i>Eléments neutres à faible poids moléculaire</i>	
4-NP	<i>4-Nonylphénol</i>	
4-NP1EC	<i>Acide 4-nonylphénoxyacétique</i>	
4-NP1EO	<i>Nonylphénols polyéthoxylates</i>	
4-NP2EO		
4-t-OP	<i>4-tert-octylphénol</i>	
NPHT	<i>Naphtalène</i>	
NQE	<i>Normes de Qualité Environnementale</i>	
PFOA	<i>Acide perfluorooctanoïque</i>	
PFOS	<i>Acide perfluorooctanesulfonique</i>	
POA	<i>Procédé d'oxydation avancée</i>	
PTFE	<i>Polytétrafluoroéthylène</i>	
S(D)AGE	<i>Schémas (Directeurs) d'Aménagement et de Gestion des Eaux</i>	
SMX	<i>Sulfamethoxazole</i>	
SP(D)	<i>Substance Prioritaire (Dangereuse)</i>	
SPE	<i>Extraction en phase solide</i>	
STEP	<i>Station d'épuration</i>	
SUVA : SAC/OC	<i>Rapport spécifique UVA : Rapport Absorbance à 254 nm/carbone organique</i>	
UV	<i>Ultraviolet</i>	
VF <sub>CC</sub> /VF <sub>NC</sub>	<i>Catalyseur thèse Fontanier calciné/ non calciné</i>	

# Introduction

---

## Introduction

## Introduction

La raréfaction des ressources en eaux, ainsi que la dégradation croissante des écosystèmes aquatiques constituent une problématique environnementale majeure du XXI<sup>ème</sup> siècle. Cette dégradation est fortement liée au rejet de produits chimiques fabriqués par l'Homme. En effet, pour répondre à des besoins constamment croissants en termes de confort, alimentaire ou sanitaire, l'Homme a synthétisé diverses molécules de plus en plus complexes, sans réelle maîtrise de leur devenir. Les activités anthropiques telles que l'industrie, les transports, l'agriculture et les usages domestiques rejettent ainsi de nombreux polluants dans l'environnement. Parmi ces substances, les micropolluants sont les composés susceptibles d'engendrer des effets négatifs sur les organismes vivants, à des concentrations infimes, dans un milieu donné (dizaine de nanogrammes par litre). Le développement de techniques analytiques au cours des années 2000 a permis de constater leur diversité et d'évaluer leur quantité, et leur présence dans l'eau s'avère alarmante. Même à l'état de traces, leur influence est reconnue sur les organismes aquatiques (algues, lentilles d'eau, mollusques, poissons...). D'autres aspects de ces substances sont encore inconnus et discutés par la communauté scientifique (niveaux d'exposition, impacts à long terme sur les écosystèmes et la santé humaine, processus de dégradation, synergies entre ces composés).

Certains micropolluants organiques sont présents dans les eaux usées résiduaire urbaines (ERUs) et résistent aux traitements secondaires conventionnels de type boues activées, voire tertiaires, appliqués dans les stations d'épuration (STEP). On les appelle les micropolluants organiques persistants. Les STEPs sont de ce fait les principales sources émettrices de micropolluants vers les milieux aquatiques. La réglementation internationale ne cesse de se durcir vis-à-vis de ces composés récalcitrants, en particulier la législation européenne avec la Directive Cadre Européenne sur l'eau (2000/60/CE), qui spécifie la surveillance et l'élimination de certains composés spécifiques. Ainsi, de nombreuses études se focalisent sur la dangerosité de certains nouveaux polluants, appelées « substances émergentes ». Il est donc impératif de développer des procédés plus efficaces et moins sélectifs pour parvenir à la dégradation de cette pollution.

Les oxydants puissants tels que l'ozone, largement utilisé dans la désinfection de l'eau, se révèlent sélectifs et parfois inefficaces dans la réduction de cette matière organique récalcitrante, et quelquefois responsables de sous-produits organiques non-désirés. Ils impliquent souvent des cinétiques lentes, ainsi qu'un coût élevé de production. D'autre part, l'adsorption est une technique très répandue en matière de traitement tertiaire de l'eau et de l'air, principalement au moyen de charbon actif. Le rendement d'élimination des polluants par adsorption est élevé mais ceux-ci sont alors seulement transférés sur le solide, qui sature rapidement, et nécessite une régénération souvent coûteuse.

De nombreuses études sont actuellement développées afin de trouver des solutions innovantes pour les traitements tertiaires des ERUs. Les procédés d'oxydation avancée (POA) tels que les couplages  $O_3/H_2O_2$ , UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ ,  $TiO_2/UV$ , le procédé Fenton et l'ozonation catalytique, semblent être des alternatives intéressantes pour obtenir des rendements d'oxydation poussés pour les polluants difficiles à oxyder. Le principe consiste en la création d'un oxydant

## Introduction

secondaire à partir d'un oxydant primaire afin d'améliorer sa réactivité vis-à-vis de la matière organique. En effet, ces espèces de type radicalaire étant plus instables, elles se révèlent être des oxydants plus efficaces et moins sélectifs que l'ozone. Le procédé d'ozonation catalytique TOCCATA<sup>®</sup> utilisé lors des travaux présentés ici, fait partie de ce type de procédés. Il a été développé depuis 1995 par la société SUEZ Environnement Degremont et le LCA (Laboratoire de chimie agroindustrielle) pour le traitement de composés organiques récalcitrants contenus dans les effluents industriels. L'évolution de ce projet, de la synthèse du catalyseur jusqu'à la mise en œuvre du procédé sur les eaux industrielles, s'est faite au travers de quatre thèses (Legay, 1998 ; Escude, 1999 ; Farines, 2001 ; Fontanier, 2003).

La présente étude s'est déroulée au LISBP (Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés) et s'inscrit dans le projet EAU TOPP, qui a pour perspective le développement et l'évaluation du procédé d'ozonation catalytique hétérogène TOCCATA<sup>®</sup> appliqué aux micropolluants organiques persistants dans les ERUs et dans les eaux traitées de station d'épuration rejetées dans l'environnement. Les objectifs du travail ont consisté à comprendre le contexte et les enjeux du développement de ce procédé et les mécanismes (transfert, cinétique...) impliqués dans le procédé d'ozonation catalytique TOCCATA<sup>®</sup>. Un large panel de familles de micropolluants présents dans les ERUs a été considéré pour le choix des molécules cibles. Les étapes de prise en main, de caractérisation du pilote, ainsi que la recherche des méthodes analytiques à employer, ont contribué à adapter le procédé au traitement de certains micropolluants et aux effluents réels (COT, DCO, HPLC-UV...). L'objectif à long terme réside en la prédiction du comportement du procédé en conditions réelles afin de permettre l'extrapolation des résultats pour des simulations à plus grande échelle (échelle d'une STEP).

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres :

- Une synthèse bibliographique présente tout d'abord un état des lieux des micropolluants dans les eaux usées, et décrit les fondamentaux des processus d'adsorption, d'ozonation et d'ozonation catalytique ainsi que l'application de ces procédés au traitement des composés persistants.
- Le descriptif des matériels employés et des méthodes utilisées au sein de cette étude et notamment du pilote expérimental d'ozonation catalytique est ensuite réalisé.
- En troisième partie, le travail couvre la détermination des propriétés physico-chimiques, structurales et de réactivité de deux catalyseurs, ainsi que l'optimisation de leur préparation pour le procédé d'ozonation catalytique. La caractérisation hydrodynamique du réacteur à co-courant ascendant triphasique en lit fixe utilisé pour la mise en œuvre du procédé est également réalisée, au travers d'un travail sur les pertes de charges et les rétentions liquide et gazeuse. La capacité de transfert et de décomposition de l'ozone du procédé est évaluée. Le procédé d'ozonation catalytique est enfin appliqué à un composé type, l'acide hexanoïque, afin de comparer l'efficacité des différents catalyseurs avec celle obtenue durant les thèses précédant ce travail. Un mécanisme d'oxydation de l'acide hexanoïque par ozonation catalytique est alors présenté.

## Introduction

- Le quatrième chapitre est dédié à l'application du procédé à un effluent secondaire. Les processus élémentaires impliqués dans le procédé, adsorption (équilibre et cinétique) et ozonation simples, sont tout d'abord détaillés. Enfin l'ozonation catalytique est étudiée vis-à-vis de l'élimination de la matière organique des eaux usées réelles. La recherche de mécanismes et des lois cinétiques pour chacun des processus élémentaires ainsi que pour le procédé d'ozonation catalytique est effectuée. L'étude de l'influence de différentes variables opératoires (débits liquides et gazeux, dose d'ozone...) est réalisée en vue de l'optimisation du procédé.
- Enfin, l'application du procédé est élargie à l'élimination de micropolluants spécifiques (carbamazépine, diuron, kétoprofène, diclofénac, naphtalène) appliquée à des eaux synthétiques, ainsi qu'à des eaux résiduaires urbaines réelles. L'adsorption des polluants (cinétique et équilibre), ainsi que de l'ozonation catalytique sont étudiées sous l'angle des propriétés des micropolluants et de leur affinité avec le système d'ozonation catalytique, afin de comprendre les mécanismes.

La conclusion finale présente une synthèse des points les plus marquants de cette étude et propose des pistes à privilégier pour l'application du procédé TOCCATA<sup>®</sup> à échelle réelle de la STEP en vue de l'élimination de micropolluants.





# **Chapitre I : Etude bibliographique**

---

## Chapitre I : Etude bibliographique

Ce chapitre dresse tout d'abord un état des lieux des micropolluants présents dans les eaux résiduaires urbaines (ERUs) et de la législation internationale à ce sujet. Leur occurrence, devenir et persistance au sein d'une station d'épuration conventionnelle sont détaillés et soulignent la nécessité d'un traitement innovant. L'application des procédés d'oxydation avancée aux micropolluants, notamment de l'ozonation catalytique, est ensuite abordée dans un second temps. Les processus binaires d'ozonation, en termes d'action directe et indirecte, et d'adsorption, du point de vue cinétique et équilibre, sont tout d'abord présentés afin d'introduire le procédé d'ozonation catalytique. La mise en œuvre de l'ozonation catalytique hétérogène est enfin approfondie, notamment par le procédé TOCCATA®.

### **I.1. Les micropolluants dans les eaux usées : traitements actuels et devenir dans la station d'épuration**

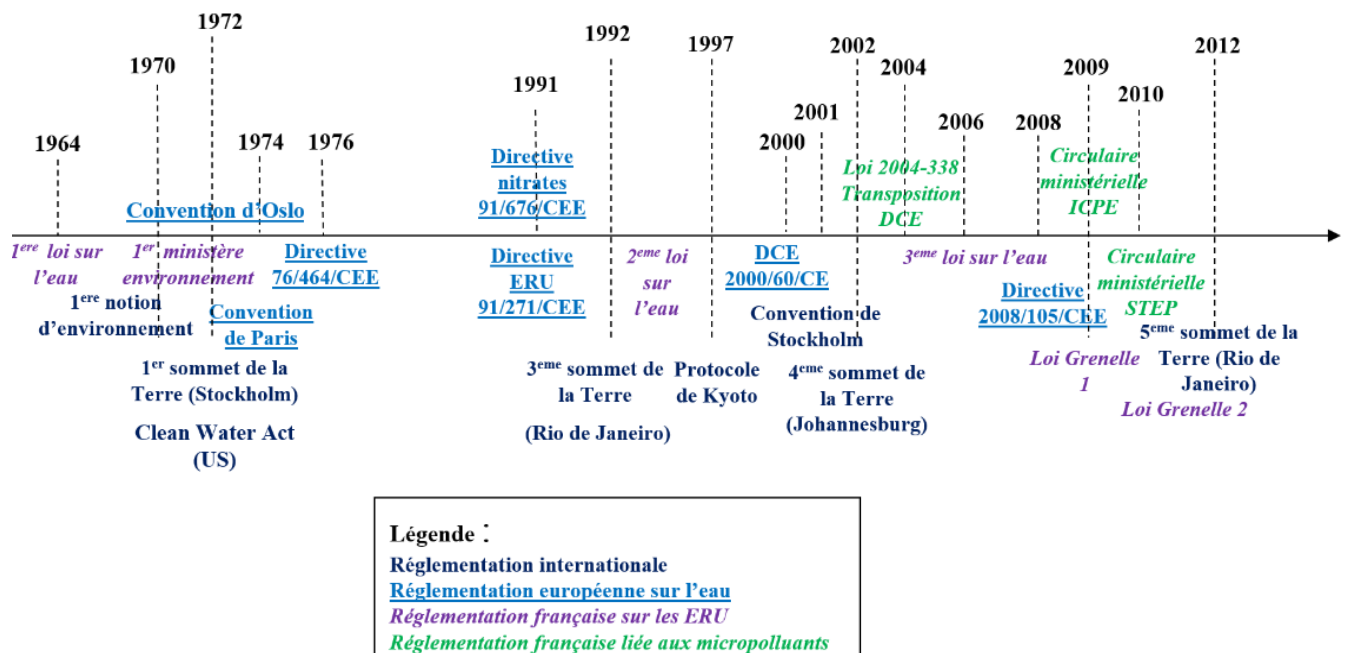
Les eaux usées urbaines sont des eaux qui proviennent des activités domestiques telles que les eaux fécales, d'hygiène, de nettoyage ou de cuisine. Leur composition est assez homogène pour une population donnée, mais peut varier selon les conditions météorologiques (plus ou moins diluées). Deux types d'eaux peuvent être distingués : les eaux grises lorsque la charge polluante est faible, telles que les eaux de vaisselle ou de douche, et les eaux vannes lorsque la charge polluante est plus élevée telles que les matières fécales, produits cosmétiques,... Elles peuvent également contenir les eaux d'écoulement de surfaces imperméables (les eaux de ruissellement contiennent ainsi de nombreux hydrocarbures).

Les principaux éléments polluants traités dans une station d'épuration (STEP) sont les composés organiques, les particules en suspension et les nutriments (phosphore et azote). Avec l'amélioration constante des techniques analytiques depuis les années 2000, des polluants à l'échelle de traces, non considérés jusque-là, sont désormais détectés dans les ERUs, et font l'objet d'une attention toute particulière, notamment législative.

#### **I.1.1. Législation sur les micropolluants présents dans les eaux**

La réglementation sur l'eau a beaucoup évolué avec la prise de conscience environnementale progressive depuis les années 1970, au travers de nombreux sommets et lois à portée internationale, européenne et française. Parmi les lois avec un large champ d'application, la loi du National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES) et le Clean Water Act (CWA) régulent la pollution des eaux aux Etats-Unis, et la Directive Cadre Européenne (DCE) en Europe. Diverses listes de substances « dangereuses », « toxiques », ou « prioritaires » ont été établies et le terme « polluant » possède donc plusieurs définitions dans le cadre de la dégradation de l'eau. Ces textes sont en constante évolution depuis 1964. Le sujet se centrant sur les eaux résiduaires urbaines (ERUs), la législation relative aux rejets industriels et agricoles est écartée de cette étude.

La Figure I.1 retrace chronologiquement les principaux actes et lois à propos des ERUs et des (micro)polluants.



**Figure I.1.** Repères historiques clés pour la réglementation internationale, européenne et française des polluants dans l'eau (d'après (Zgheib, 2009) ;(Besnault et Martin, 2011))

A l'échelle internationale, la convention de Stockholm (2001) vise à interdire l'usage de nombreux polluants (aldrine, chlordane, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, mirex, toxaphène, polychloro-biphényles) et restreint certaines utilisations (DDT, ...). Signée le 22 mai 2001, elle est entrée en vigueur le 17 mai 2004.

A l'échelle européenne, la directive 91/271/CEE du 21 mai 1991 légifère sur le traitement global des ERUs. Elle concerne la collecte, le traitement et le rejet des ERUs et de certaines eaux résiduaires industrielles (ERIs), afin de protéger l'environnement. Elle définit des obligations de collecte et d'assainissement des ERUs pour les collectivités locales et agglomérations de plus de 2000 équivalents-habitants. Elle est transcrite en droit français par le décret du 3 janvier 1994.

Depuis 2000, la Directive Cadre Eau (DCE, 2000/60/CE) et ses directives filles imposent la réduction des émissions dans l'environnement de certaines substances (33 substances dites « prioritaires », SP) voire leur suppression (8 substances dites « prioritaires dangereuses », SPD), et ce d'ici à 2015. Des reports de réalisation de l'objectif peuvent être considérés pour 2021 voire 2027 comme dernière échéance.

La liste de ces composés a été mise à jour plusieurs fois depuis (Tableau I.1) et des Normes de Qualité Environnementale (NQE) ont été établies en 2008 (DCE, 2008/105/CE). Ce sont les « concentrations maximales en polluant ou groupe de polluants dans l'eau qui ne doivent

## Chapitre I : Etude bibliographique

pas être dépassées, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». Les NQE sont à atteindre dans les milieux naturels en 2015.

Une nouvelle révision a eu lieu en janvier 2013, qui a établi une liste de 45 substances prioritaires dont 21 prioritaires dangereuses. La liste doit être révisée tous les 4 ans afin d'inclure des substances dites émergentes, i.e. jusque-là non incluses dans les réglementations, mais dont la présence dans l'environnement est confirmée comme préoccupante.

Les principes et objectifs de la Directive Cadre Européenne ainsi que ses directives filles sont décrits dans le Tableau I.1.

**Tableau I.1.** *Principes et objectifs de la Directive Cadre Européenne 2000/60/CE et de ses principales directives filles*

<b>Noms</b>	<b>Principes et objectifs</b>
<b>Directive Cadre Eau (DCE, 2000/60/CE)</b> 23 octobre 2000 (Water framework directive, WFD en anglais)	Cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau => Atteindre en 2015 un bon état de l'eau (écologique/ chimique) 50% réduction pour SPD en 2015, totale d'ici 2021 30% en 2015 pour SP (dérogation 2021 ou 2027 avec justification) Préservation/restauration de l'état des eaux superficielles (eaux douces, eaux côtières) et souterraines.
<b>Décision 2455/2001/CE</b> du parlement européen et du Conseil	Etablit la liste des substances prioritaires et prioritaires dangereuses dans le domaine de l'eau : 33 substances Modifie la directive 2000/60/CE
<b>Directive Européenne 2006/7/CE – 15/02/06</b>	Gestion de la qualité des eaux de baignade et abroge la directive 76/1460/CEE
<b>Directive Européenne (DCE, 2006/118/CE)</b> 12 décembre 2006	Protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration
<b>Directive Européenne (DCE, 2008/105/CE)</b> 16 décembre 2008	Etablit des normes de qualité environnementales (NQE) dans le domaine de l'eau pour les 33 substances prioritaires recensées et 8 autres polluants déjà règlementés par l'UE Modifie et abroge les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE, modifie la directive 2000/60/CE
Proposition de directive 2012 - 31 janvier 2012	15 nouvelles substances prioritaires, dont 6 dangereuses. Modifie les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE
<b>Directive européenne (DCE, 2013/39/UE)</b> - 12 août 2013	Modifie les directives 2000 /60/CE et 2008/105/CE pour les substances prioritaires (Ajout de trois substances sur la liste de vigilance : diclofénac, 17- $\alpha$ -éthynylestradiol (EE2), 17- $\beta$ -estradiol (E2))
<b>Directive n° 2014/101/UE</b> <b>30 octobre 2014</b>	Modifie la directive 2000/60/CE établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau
<b>Décision d'exécution n° 2015/495/UE</b> - 20 mars 2015	Liste de substances soumises à surveillance (Antibiotiques macrolides : Erythromicine, Clarithromycine, Azithromycine)

## Chapitre I : Etude bibliographique

Trois lois sur l'eau sont en vigueur à l'échelle nationale :

- La loi sur l'eau du 16 décembre 1964 a organisé la gestion décentralisée de l'eau par bassin versant. De cette loi découle la création des agences de l'eau et des comités de bassin. Elle instaure aussi le principe du pollueur-payeur.

- La loi sur l'eau du 3 janvier 1992 consacre l'eau en tant que « patrimoine commun de la nation ». Elle a permis de renforcer l'impératif de protection de la qualité et de la quantité des ressources en eau et a en particulier rendu obligatoire en 2005 la collecte et le traitement des eaux usées domestiques, transcrivant en droit français la directive européenne de mai 1991 sur les eaux résiduaires urbaines. Elle a aussi permis de mettre en place les Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) et les Schémas d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) pour une planification globale de la ressource en eaux.

- La LEMA, Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques, a été adoptée le 30 décembre 2006. Elle découle des directives européennes, notamment de la directive cadre sur l'eau qui a été transposée en droit français par la loi du 21 avril 2004. Elle permet notamment d'organiser la gestion de l'eau en France.

Les SDAGE incluent la surveillance des rejets de micropolluants dans le Plan Micropolluants 2010-2013 reconduit pour 2014-2018, et le Plan Résidus de Médicaments dans les Eaux 2011. Une circulaire ministérielle (29/09/2010) impose ainsi un suivi des émissions d'une centaine de micropolluants pour les STEP's de plus de 10000 équivalents habitants. Une autre circulaire (5/01/2009) s'applique aux installations classées (ICPEs). Les quotas prévisionnels consistent en une réduction des rejets en eaux de surface, de 50% pour les substances prioritaires dangereuses en 2015, de 30% pour les substances prioritaires, de 10% pour les substances pertinentes à l'échelle nationale (86 plus les pesticides).

Par ailleurs, d'autres substances préoccupantes dites « émergentes » sont à l'étude. Elles ne sont généralement pas encore réglementées par manque d'informations, tels les médicaments, les hormones, les nouveaux pesticides, les cosmétiques. La plupart de ces substances sont résumées au Tableau I.2.

Différents projets nationaux et européens ont été développés ces dernières années, afin de quantifier ces micropolluants lors du traitement de l'eau, en particulier le projet Européen POSEIDON (EU-Project POSEIDON, 2001-2004), « Stratégie Micropoll » (OFEV, 2006), AMPERES (2006-2009), ARMISTIQ (2010-2013). L'OPUR (Observatoire des Polluants Urbains) analyse les rejets urbains depuis 1994 au sein du bassin parisien afin de comprendre la production et le transfert de la pollution ainsi que l'efficacité des systèmes de gestion. Diverses études scientifiques ont aussi démontré la contamination des eaux naturelles et la présence de micropolluants en sortie de STEP's, et leurs impacts néfastes sur les écosystèmes aquatiques (Dulio et Morin, 2008; Halling-Sørensen et al., 1998; Jjemba, 2002; Muñoz et al., 2010; Sarmah et al., 2006; Ternes, 1998; Webb et al., 2003; Wick, 2011).

Trois stratégies peuvent alors découler de ces constats pour les micropolluants persistants qui représentent environ 15% des substances prioritaires :

- réduire les usages par des actions de réduction à la source
- améliorer les traitements existants
- compléter le traitement des eaux usées par une étape de traitement dédiée

Pour mieux adapter les stratégies de diminution des rejets de micropolluants organiques persistants, il est nécessaire de bien comprendre la variété de micropolluants présents dans les ERUs.

### **I.1.2. Les micropolluants organiques persistants**

Les micropolluants sont les substances susceptibles d'engendrer des effets néfastes sur les organismes vivants, à des concentrations infimes, dans un milieu donné (dizaine de nanogrammes par litre). Le développement de techniques analytiques depuis les années 2000 a permis de constater leur présence et leur diversité dans les eaux naturelles. Leur impact sur les organismes aquatiques (algues, lentilles d'eau, mollusques, poissons, ..) est avéré même à l'état de traces. Cependant, de nombreux aspects sont encore inconnus et discutés par la communauté scientifique (niveaux d'exposition, impacts à long terme sur les écosystèmes et la santé humaine, processus de dégradation, synergie entre ces composés) (Luo et al., 2014).

Les principaux micropolluants organiques persistants sont classés dans la bibliographie selon différentes familles: composés organiques volatils (COV), alkylphénols, diphenyléthers bromés, organochlorés, chloro et bromophénols, Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques (HAP), pesticides, phtalates, produits phytosanitaires, biocides, produits chimiques industriels, produits de combustion, et quelques composés isolés (tributylphosphate, benzothiazole). Un point particulier est fait sur les produits pharmaceutiques (bétabloquants, ...) qui ont été classés séparément dans la suite de cette étude.

Une sélection de 103 micropolluants organiques réglementés et/ou problématiques (Tableau I.2 et Tableau I.3) a été réalisée lors de cet état de l'art d'après les projets précédemment cités et d'autres études spécifiques :

- le projet européen POSEIDON (EU-Project POSEIDON, 2004), (Ternes 2002)
- l'action nationale sur le rejet de substances dangereuses dans l'environnement ((RSDE 2003-2007), INERIS, 2008) menée sur 167 STEPs et 106 composés organiques et inorganiques
- le projet AMPERES (2006-2009) sur 21 STEPs biologiques et 128 polluants
- le projet ARMISTIQ (2010-2013) (Besnault et Martin, 2011) mené pour 5 technologies complémentaires aux STEPs conventionnelles
- le rapport du Commissariat général au développement durable (2007-2009) présentant des résultats sur les eaux françaises superficielles et souterraines
- les analyses de l'observatoire OPUR (Rousselot et Rocher, 2012) dans le bassin parisien

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.2. Familles de micropolluants organiques persistants

Familles de micropolluants	Substances prioritaires dangereuses (CE, 2012)	Substances prioritaires (CE, 2012)	Polluants directive NQE (CE, 2008)	Autres micropolluants
Composés organiques volatils (COVs)		- Benzène - 1,2-dichloroéthane - Dichlorométhane - Trichlorométhane	-Tétrachlorure de carbone -Trichloroéthylène -Tétrachloroéthylène	
Alkylphénols	4-NP	4-t-OP		- 4-tert-butylphénol - 4-NP1EO, - 4-NP2EO - 4-NP1EC
Diphényléthers bromés	Pentabromodiphényléther			- tri-, tétra-, hexa-, octa-, décabromodiphényl éther
Organochlorés	- C10-13 chloroalcanes - Hexachlorobutadiène - Hexachlorobenzène - Pentachlorobenzène	- Trichlorobenzène - Pentachlorophénol		
Chloro et bromophénols				- mono-, di-, tri-, tétrachlorophénols - 2-bromophénol - 2,4-dibromophénol - 2,4,6-tribromophénol
Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs)	- Benzo(a)pyrène - Benzo(b)fluoranthène - Benzo(g,h,i)pérylène - Benzo(k)fluoranthène - Indéno(1,2,3-cd)pyrène - Anthracène	-Fluoranthène -Naphthalène		- Phénantrène
Pesticides	- Endosulfan - Trifluraline - Hexachlorocyclohexane - Tributylétain - Dicofol - Heptachlore - Quinoxifène	- Alachlore - Atrazine - Simazine - Diuron - Isoproturon - Chlorfenvinphos - Chlorpyrifos - Aclofinène - Bifenox - Cyperméthrine - Terbutryne - Cybutryne - Dichlorvos	- DDT - Aldrine - Dieldrine - Endrine - Isodrine	- Dibutylétain - Monobutylétain - Glyphosate - AMPA - Triclosan
Phtalates	- DEHP			- Bisphénol A
Autres	- PFOS - HBCDD - Dioxines			- Tributylphosphate - Benzothiazole - Linear Alkylbenzene Sulfonate

Légende : 4-NP : 4-nonylphénol, 4-t-OP : 4-tert-octylphénol, 4-NP1EO, 4-NP2EO : nonylphénols polyéthoxylates, 4-NP1EC : acide 4-nonylphénoxyacétique, AMPA : acideaménométhyl phosphonique, DEHP: Di(2-éthylhexyl)phtalate, Endosulfan, alpha et beta: a/b=70/30, PFOS : acide perfluorooctanesulfonique, HBCDD hexabromocyclododécane



L'étude spécifique des substances pharmaceutiques est détaillée au paragraphe suivant afin de comprendre l'ampleur et la variété des composés concernés.

### I.1.3. Occurrence des substances pharmaceutiques

Les dépenses de santé de la France représentent 10,9% de son PIB, et la France se place au 6<sup>ème</sup> rang mondial en 2013 (Statistiques sur la santé de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), 2013). En 2011, la France est le 18<sup>ème</sup> consommateur mondial de médicaments contre l'hypertension, le 15<sup>ème</sup> en termes d'antidépresseurs, le 14<sup>ème</sup> pour les anticholestérols et le 8<sup>ème</sup> pour les médicaments antidiabétiques (Statistiques sur la santé de l'OCDE, 2013). Près de 3000 produits pharmaceutiques à usage humain et 300 à usage vétérinaire sont disponibles sur le marché français. Ces molécules, utilisées pour leurs effets biologiques, ont une très grande diversité de structures chimiques.

Après administration, ces composés sont partiellement métabolisés et sont rejetés sous leur forme initiale, mais aussi sous forme de métabolites (formes conjuguées plus solubles) et d'hormones naturelles au travers des urines et des fèces jusqu'au réseau d'assainissement et les stations d'épuration (Wick, 2011). Ce chemin est détaillé Figure I.2.

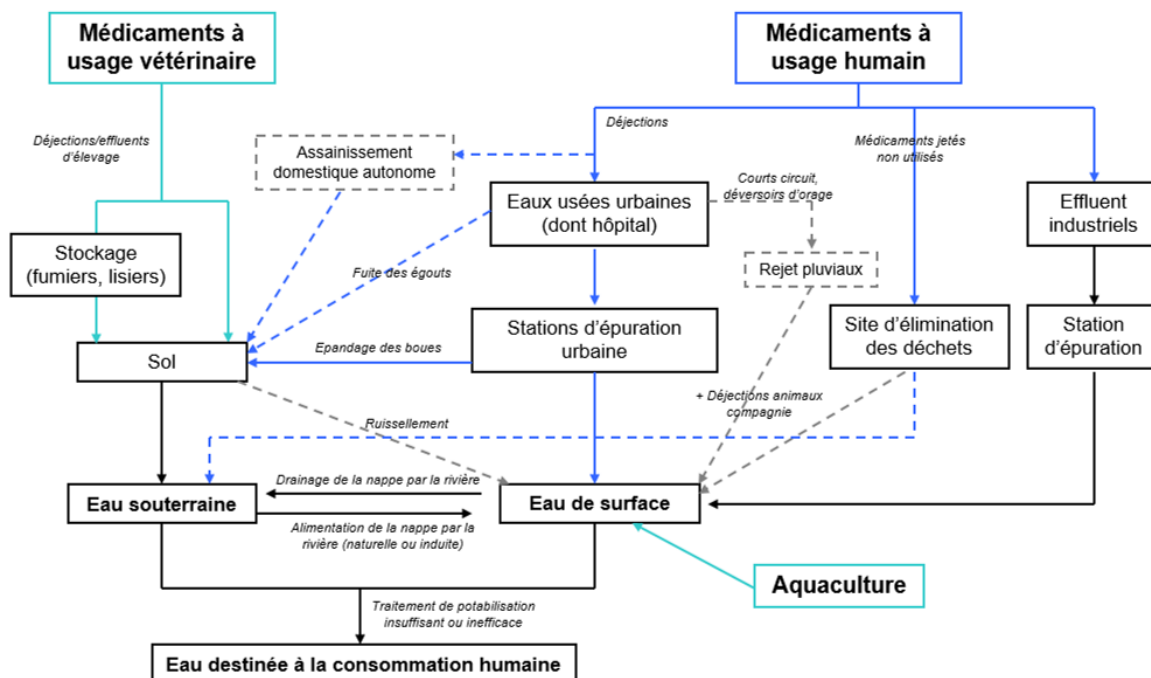


Figure I.2. Devenir des composés médicamenteux dans le cycle de l'eau (Casellas et al., 2010)

Cependant, certains composés pharmaceutiques ne sont pas entièrement traités lors du passage en STEP et se retrouvent alors dans les eaux de surface et souterraines, et par conséquent peuvent se retrouver dans les eaux destinées à la consommation humaine (Halling-Sørensen et al., 1998; Sarmah et al., 2006; Ternes, 1998).

## Chapitre I : Etude bibliographique

Les effets néfastes des produits pharmaceutiques dans l'environnement peuvent s'exprimer sous la forme d'une toxicité aquatique, un développement résistant de bactéries pathogènes, une génotoxicité, et des effets endocriniens. De plus, la synergie entre différents médicaments peut avoir des effets encore plus néfastes (Webb et al., 2003). Il paraît donc crucial d'éliminer les produits pharmaceutiques en sortie de STEP.

Au niveau des réglementations françaises et européennes de qualité des eaux, il n'était pas initialement prévu de recherche de résidus médicamenteux dans les différents compartiments aquatiques, mais la dernière révision de la DCE concerne maintenant le diclofénac, ainsi que le 17  $\beta$ -oestradiol et le 17  $\alpha$ -éthinyloestradiol. Des campagnes de mesure ont été effectuées par différentes structures : Agence française de sécurité sanitaire des aliments (AFSSA), Agences de l'eau, CEMAGREF, BRGM, DRASS, laboratoires universitaires, syndicats de distributeurs d'eau et de gestion de l'assainissement, etc... (Casellas et al., 2010). Ces études aboutissent toutes à la conclusion que tous les résidus médicamenteux ne sont pas éliminés par les traitements en STEPs.

Le Tableau I.3 résume les principaux composés pharmaceutiques retrouvés dans les ERUs et certains après traitement dans les STEPs (Projet Ampères) :

**Tableau I.3.** Les familles de micropolluants médicamenteux étudiées  
Bleu : Substances prioritaires

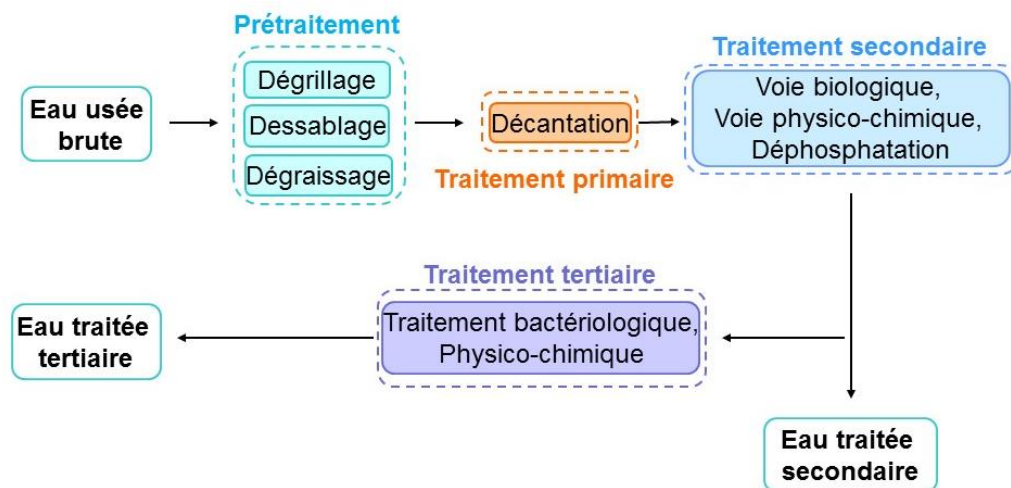
Bêtabloquants	- Oxprénolol	- Bétaxolol	Anti-inflammatoires Analgésiques	- Ibuprofène	- Naproxène
	- Métoprolol	- Bisoprolol		- Paracétamol	- Aspirine
	- Timolol	- Acébutolol		- Kétoprofène	- <b>Diclofénac</b>
	- Propranolol	- Aténolol	Autres	- Caféine	
	- Nadolol	- Sotalol		- Théophylline	
Antibiotiques	- Sulfaméthoxazole		Bronchodilatateurs	- Clenbutérol	
	- Roxithromycine			- Salbutamol	
	- <b>Erythromicine</b>		Hypolipémiant	- Terbutaline	
	- <b>Clarithromycine</b>			- Gemfibrozil	
	- <b>Azithromycine</b>				
Antidépresseurs	- Carbamazépine		Hormones	- Oestrone	
	- Diazépam			- 17 alpha-oestradiol	
	- Nordiazépam			- <b>17 <math>\beta</math>-oestradiol</b>	
	- Amitriptyline			- Oestriol	
	- Doxépine		- <b>17 <math>\alpha</math>-éthinyloestradiol</b>		
	- Imipramine		Produits de contraste	- Acide iotalamique	
	- Alprazolam			- Iohexol	
- Bromazépam		- Ioméprol			
	- Fluoxétine		- Iopamidol		
			- Iopromide		

## **I.1.4. Devenir des micropolluants organiques persistants dans les STEP**

### **I.1.4.1. Fonctionnement d'une station d'épuration**

Les ERUs sont majoritairement d'origine domestique et sont caractérisées par des paramètres spécifiques comme les Matières En Suspension (MES), la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et la Demande Biologique en Oxygène (DBO). Le rapport DCO/DBO des ERUs est normalement compris entre 2 et 2,8 pour une population donnée (Degrémont, 2005), ce qui exprime une bonne biodégradabilité et la DCO en sortie de station d'épuration est inférieure à  $60 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ . C'est pour cela que la majorité des STEP utilise un traitement biologique comme traitement principal.

Les STEP n'ont cependant pas été conçues pour traiter les micropolluants. Elles sont les principales sources émettrices de micropolluants vers les milieux aquatiques. La Figure I.3 montre les étapes possibles de fonctionnement d'une station d'épuration (Tchobanoglous et al., 2003). Une station d'épuration classique n'effectue ces étapes que jusqu'au traitement secondaire par voie biologique.



*Figure I.3. Principe du traitement des eaux usées dans une station d'épuration  
(Traitement tertiaire et déphosphatation optionnels)*

L'effluent d'eau résiduaire urbaine passe tout d'abord au sein d'un traitement préliminaire :

- Dégrillage pour les déchets insolubles tels que les branches et plastiques
- Dessablage : décantation pour enlever les sables mélangés dans les eaux
- Dégraissage : élimination des huiles par injection de bulles d'air ou par coalescence.

Une **décantation primaire** permet ensuite de supprimer la majeure partie des matières en suspension.

Le traitement secondaire a principalement lieu par voie biologique (traitement par boues activées dans la plupart des stations d'épuration : élimination du carbone, nitrification, dénitrification). Il peut être associé à des traitements physico-chimiques (aération, brassage, coagulation, floculation, décantation secondaire..) souvent couplés à un traitement de déphosphatation (STEP > 10000 équivalent habitant). La plupart des stations d'épuration n'effectuent qu'un traitement secondaire par voie biologique.

Un traitement tertiaire complémentaire peut consister en un traitement de désinfection et/ou physico-chimique (chloration, ozonation, traitement UV, neutralisation des métaux en solution dans l'eau par variations de pH...) dans le cas de zones spécifiques (zones de baignade, captage d'eau potable, zone conchylicole).

L'effluent traité est alors rejeté dans l'environnement ou réutilisé.

D'après le projet ARMISTIQ, une grande part des micropolluants quantifiés en entrée de STEP est transférée dans les boues. Environ 60% des 127 substances prioritaires et émergentes analysées dans le cadre du projet Amperes ont été quantifiées dans les échantillons de boues, dont 40% à une concentration supérieure à  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  de matière sèche (Coquery et al. 2011). En particulier, la sorption des HAPs lourds peut être problématique, leurs propriétés caractéristiques provoquant un transfert élevé dans les boues.

### **I.1.4.2. Les micropolluants organiques persistants dans les STEPs**

Les résultats du projet AMPERES (Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles) permettent de couvrir un grand panel de mesure de micropolluants dans les STEPs au niveau national, à l'aide de résultats provenant de 19 stations d'épuration différentes (Martin-Ruel et al., 2010 ; Martin-Ruel et al., 2011 ; Martin-Ruel et al., 2012 ; Miège et al., 2009 ; Soulier et al., 2011). Les concentrations mesurées fluctuent selon les précipitations, et subissent ainsi des variations journalières. Les concentrations moyennes sont prises en compte, et peuvent fortement varier entre différentes campagnes de mesures.

Ces résultats sont ensuite comparés à ceux trouvés dans d'autres sources de la bibliographie en France et en Europe.

#### **I.1.4.2.1. Les eaux brutes (ERUs)**

Les familles les plus fréquemment quantifiées sont les composés organiques volatils (COV), les alkylphénols, les pesticides et certains HAPs légers (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène).

Les substances prioritaires ayant la plus grande fréquence de quantification dans les ERUs étudiées du projet Amperes (Martin-Ruel et al., 2012) sont résumées Tableau I.4.

## Chapitre I : Etude bibliographique

**Tableau I.4.** Pourcentages de quantification des micropolluants dans les eaux primaires

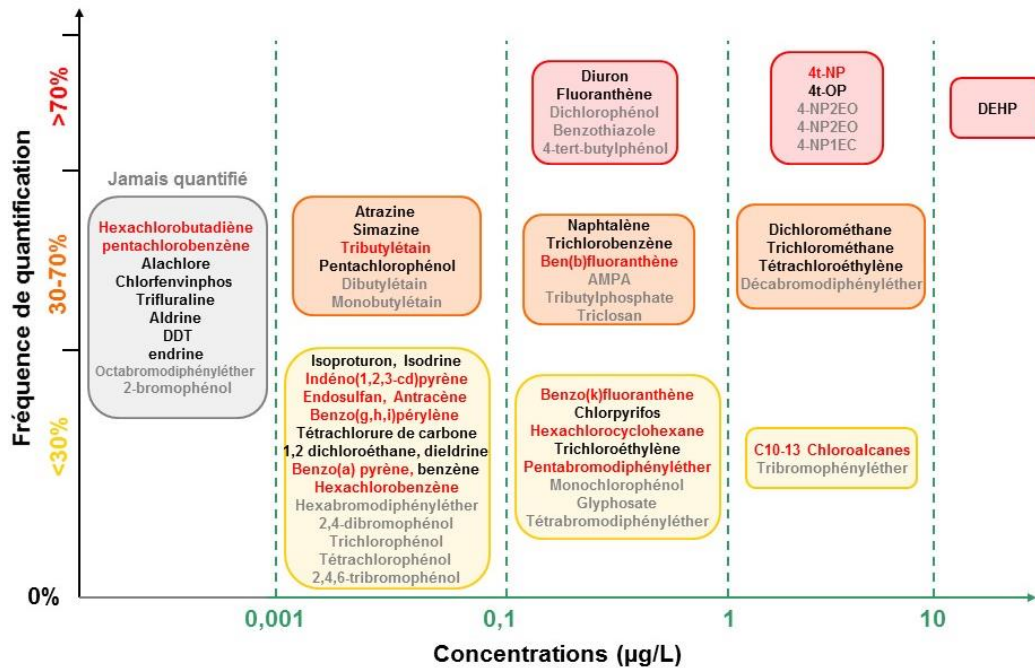
	Substances	% quantification
<b>Substances prioritaires 2013/39/UE</b>	4-NP, DEHP	97-100%
	Diuron, fluoranthène, 4-t-OP	81%
	Naphtalène	66%
	atrazine	59%
<b>Autres substances organiques</b>	4-NP1EO, 4-NP2EO, 4-NP1EC, benzothiazole	94-100%
	4-tert-butylphénol	81%
	dichlorophénol	78%
	tributylphosphate	66%
	AMPA	53%

Les concentrations moyennes détectées aux valeurs les plus élevées ( $> 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) sont présentées Tableau I.5.

**Tableau I.5.** Concentrations notables des substances prioritaires dans les eaux primaires

Substances	Concentration ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
DEHP	67
Di-, tri-chlorométhane, tétrachloroéthylène	1,4-2,9
Déca-, tri- bromodiphényléther	1,6- 2,6
C10-C13 chloroalcanes	5,5
Triclosan	49
Alkylphénols	2,0-9,7

La totalité des résultats est résumée Figure I.4.



**Figure I.4.** Quantification et concentration de micropolluants dans les ERUs françaises (projet Amperes, 2009)

Légende: rouge : SPD, noir: SP, gris: autres substances organiques

**Produits pharmaceutiques**

D’après Ternes (Ternes, 2001; Ternes et al., 2002), les premières occurrences de produits pharmaceutiques dans l’environnement ont été rapportées par Garrison et son équipe (1976), qui détecta de l’acide clofibrique dans les eaux usées aux Etats-Unis, à l’échelle du microgramme par litre. En 1981, c’est en Grande-Bretagne que des composés pharmaceutiques sont retrouvés dans les rivières à 1 µg.L<sup>-1</sup>. Sur l’île d’Iona à Vancouver, Rogers (1996) a identifié de l’ibuprofène et du naproxène dans les eaux usées.

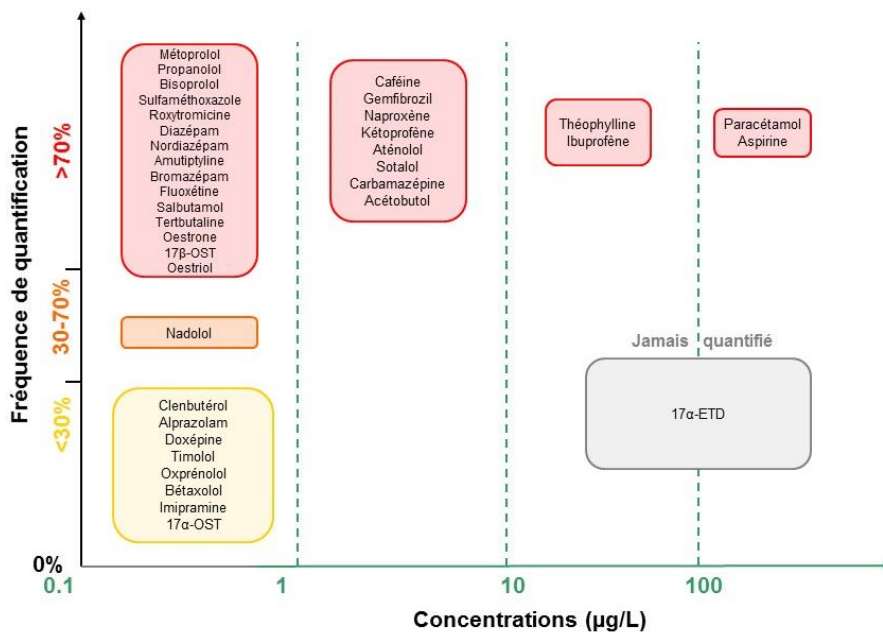
Des investigations plus récentes ont montré la présence dans les rivières de nombreux composés pharmaceutiques provenant de classes médicinales variées.

En entrée de STEP, trois groupes de substances médicamenteuses peuvent être distingués et sont présentés Tableau I.6.

**Tableau I.6.** Répartition des composés médicamenteux en entrée de STEP

Concentrations	Composés médicamenteux
$C < \mu\text{g.L}^{-1}$	60% des composés à l’étude
$1 \mu\text{g.L}^{-1} < C < 10 \mu\text{g.L}^{-1}$	Acébutolol, aténolol, sotalol, sulfaméthoxazole, roxithromycine, caféine, carbamazépine, ibuprofène, kétoprofène, naproxène, diclofénac, gemfibrozil, théophylline
$C \sim 100 \mu\text{g.L}^{-1}$	Paracétamol et aspirine

Ces niveaux de concentrations sont relativement bien corrélés aux quantités de médicaments consommées en France selon les informations trouvées dans la bibliographie (Figure I.5).



**Figure I.5.** Quantification et concentration des médicaments dans les ERUs françaises (projet Amperes, 2009)

Légende: rouge : SPD, noir: SP, gris: autres substances organiques

## Chapitre I : Etude bibliographique

Pour Martin-Ruel (2012), les substances les plus fréquemment mesurées à forte concentration (concentration moyenne  $> 1\mu\text{g.L}^{-1}$ ) sont des HAPs légers, plusieurs solvants et chlorophénols (dont le pentachlorophénol), quelques pesticides (dont le triclosan), le plastifiant DEHP, les détergents de type alkylphénols (4-NP et 4-t-OP et dérivés), et le tributylphosphate.

Lors des campagnes de mesures entre mars et décembre 2009 dans les émissaires des stations Seine Centre et Seine Amont (Rousselot et Rocher, 2012), 39 polluants sont fréquemment détectés sur 88 recherchés, avec des concentrations fluctuant entre 0,005 et une vingtaine de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . 18 font partie de composés de la DCE. Le DEHP est détecté à des concentrations de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , puis le nonylphénol et certains COVs dans des concentrations de 0,5 à 6  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (tétrachloroéthylène). Les HAPs, pesticides, l'octylphénol et le tributylétain sont détectés à des concentrations moins importantes, entre 0,002 et 0,3  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Dans les déversoirs parisiens, le DEHP est trouvé à 22  $\mu\text{g.L}^{-1}$  et le diuron à 1,4  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Une distinction est faite entre eaux domestiques et eaux fluviales.

Concernant les substances émergentes, on retrouve le sulfaméthoxazole, le paracétamol, le kétoprofène, la carbamazépine, le métoprolol, le sotalol, l'acide acétylsalicylique, la ciprofloxacine, l'ibuprofène, le diclofénac, à des concentrations variant entre 20 et 130  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Au niveau européen, les composés régulés suivants ont été retrouvés dans les eaux usées de 15 STEP municipales autrichiennes (Clara et al., 2012) :

- Concentration maximale supérieure aux NQE/2 : diphényléthers pentabrominés, chlorpyrifos, DEHP, diuron, nonylphénol, octylphénol, trichlorométhane, tributylétain, dichlorométhane, indéno(1,2,3-cd)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène.
- Concentration maximale inférieure à NQE/2 : atrazine, benzène, isoproturon, simazine, C10–13 chloroalcanes

D'après Margot (2011) dans la STEP de Vidy en Suisse, sur les 58 substances analysées (36 produits pharmaceutiques, 13 biocides/pesticides, 7 substances à effet hormonal, 2 inhibiteurs de corrosion), 47 composés sont régulièrement retrouvés dans les ERUs, dont principalement le paracétamol, l'ibuprofène, quatre produits de contraste radiographiques, le nonylphénol et un antiépileptique (gabapentine).

L'équipe de recherche de Ternes (1998) a détecté dans les eaux usées allemandes 32 médicaments : l'aspirine, le bézafibrate, l'ibuprofène, le propranolol et le métoprolol sont trouvés dans les plus grandes concentrations.

#### **I.1.4.2.2. Les eaux traitées secondaires**

Les stations d'épuration à boues activées sont principalement étudiées. Elles sont responsables d'une réduction globale des concentrations en polluants par rapport aux eaux usées brutes. Cependant, certaines molécules sont fréquemment quantifiées : environ 15% des substances prioritaires sont encore présentes en sortie de STEP à des concentrations significatives ( $> 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Martin-Ruel et al., 2012).

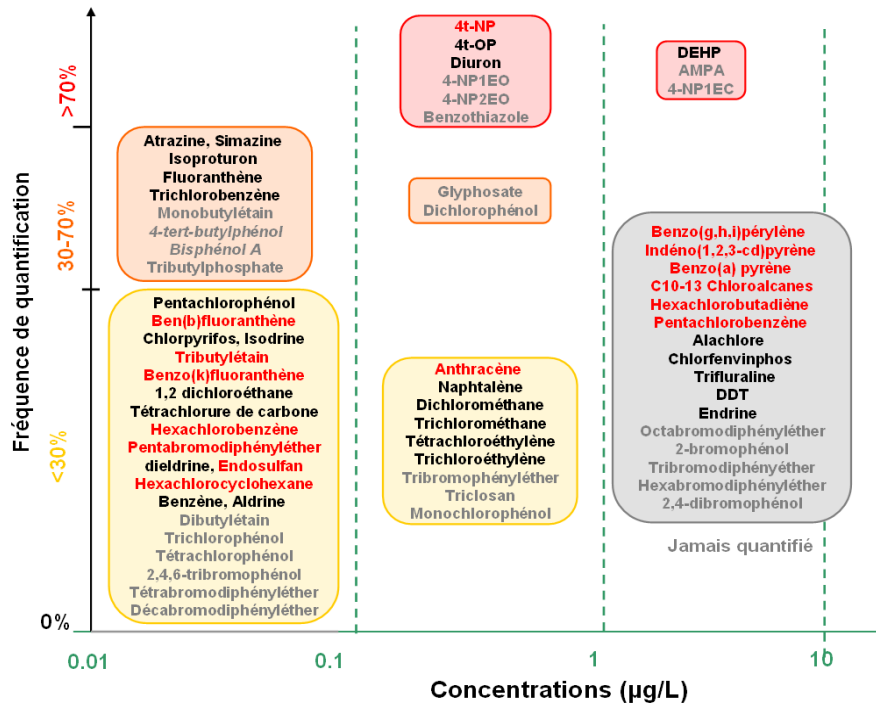
Les composés concernés sont :

- le DEHP, le 4-NP1EC, le benzothiazole, l'AMPA : leur fréquence de quantification est supérieure à 70% sur la gamme des effluents considérés avec des concentrations moyennes supérieures au  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . L'AMPA provient probablement de la dégradation du glyphosate.
- les Alkylphénols : les composés de cette famille sont quantifiés dans 100 % des cas, sauf le 4-t-OP (73%), à des concentrations moyennes inférieures au  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , i.e. globalement plus faibles qu'en entrée de STEP. A contrario, le 4-NP1EC est quantifié à des concentrations plus fortes en sortie de STEP (moyenne :  $2,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) car il est formé par dégradation aérobie des alkyl-phénols.

D'après l'étude menée par l'INERIS (Dulio et Morin, 2008), les substances les plus fréquemment quantifiées sont généralement les mêmes que dans le projet Ampères (Martin-Ruel et al., 2012). Les substances prioritaires détectées sont le diuron, le DEHP, le 4t-NP, le 4t-OP, et le fluoranthène. Les autres substances organiques observées sont le tributylphosphate et le 4-tert-butylphénol.

Les quantifications et concentrations moyennes des micropolluants dans les eaux traitées secondaires sont résumées Figure I.6.





**Figure 1.6.** Quantification et concentration de micropolluants dans les eaux traitées secondaires françaises (projet Amperes, 2009)

Légende : rouge : SPD, noir : SP, gris : autres composés organiques

Les substances pharmaceutiques sont fréquemment retrouvées dans les eaux secondaires, à des concentrations inférieures à  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , hormis le sulfaméthoxazole, et la carbamazépine (environ  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Martin-Ruel et al., 2010; Soulier et al., 2011).

Les bêtabloquants sont retrouvés à des concentrations allant jusqu'à  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour l'aténolol (Kasprzyk-Hordern et al., 2009). Le métoprolol, propranolol, sotalol sont également quantifiés dans les eaux traitées mais à des concentrations inférieures à  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

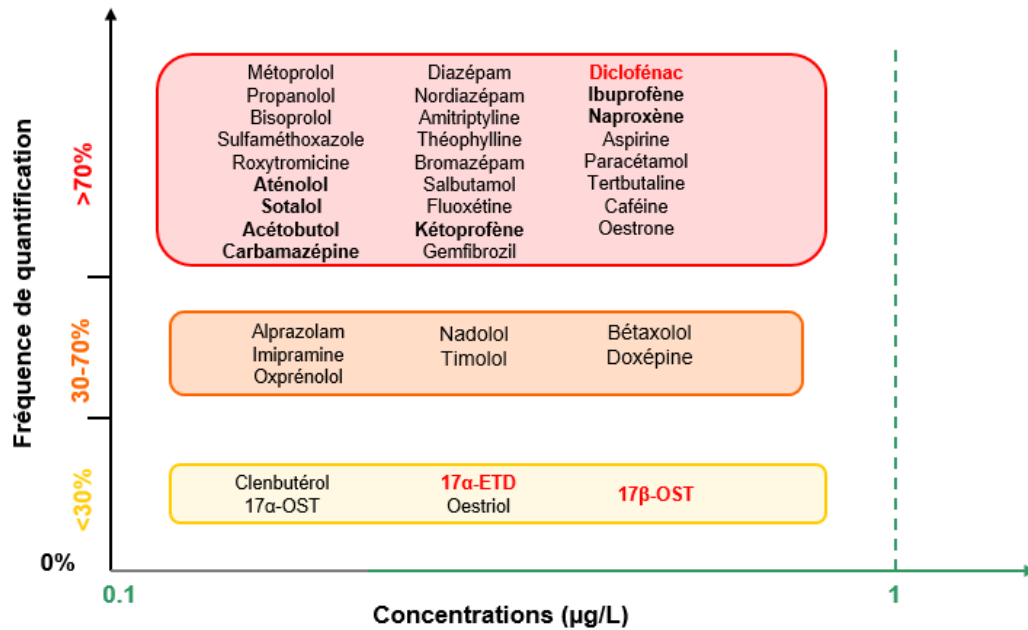
Pour les hormones, l'œstrone est la molécule la plus fréquemment quantifiée (94% des ERUs et eaux traitées secondaires, 69% des eaux traitées tertiaires), puis le  $17 \beta$ -œstradiol, l'oestriol et le  $17 \alpha$ -œstradiol. L'éthinylestradiol n'est jamais quantifié dans les eaux brutes, mais il l'est dans 10% dans les eaux secondaires.

En aval de traitement secondaire, seulement deux groupes de substances pharmaceutiques sont distingués par le projet Amperes (Soulier et al., 2011) :

- 66% des composés sont quantifiés à des concentrations inférieures au  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .
- L'acébutolol, l'aténolol, le sotalol, le sulfaméthoxazole, la roxithromycine, la caféine, la carbamazépine, l'ibuprofène, le kétoprofène, le naproxène, le diclofénac, la théophylline sont quantifiés entre quelques dixièmes de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  à quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

## Chapitre I : Etude bibliographique

Le traitement secondaire permet ainsi une élimination efficace des substances pharmaceutiques (Figure I.7).



**Figure I.7.** Quantification et concentration des médicaments dans les eaux traitées secondaires (projet Amperes, 2009)

Légende : rouge : substances prioritaires DCE

Lors des campagnes de mesures entre mars et décembre 2009 dans les émissaires des stations Seine Centre et Seine Amont (Rousselot et Rocher, 2012), 20 polluants sont encore détectés après traitement secondaire : le DEHP est quantifié entre 2 et 3  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , le nonylphénol et l'AMPA entre 0,1 et 2  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , les HAPs entre 0,01 et 0,003  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , le diuron, l'atrazine, l'isoproturon, la métaldéhyde, la déséthylatrazine entre 0,02 et 0,05  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Dans la STEP de Vidy en Suisse, Margot et al. (2011) ont évalué que sur les 39 substances analysées, il en reste 30 après traitement biologique, et certaines substances se retrouvent à une concentration plus élevée en sortie des traitements qu'en entrée comme le diclofenac, la carbendazime, le diazinon et la clindamycine avec une augmentation de plus de 20% dans le traitement biologique. Cette augmentation peut être due à une contamination lors de l'échantillonnage ou lors des analyses, à des incertitudes liées à la méthodologie d'analyse, à une désorption des molécules présentes sur les matières en suspension (pour les substances plutôt hydrophobes comme le nonylphénol), à une transformation de molécules conjuguées ou de métabolites (Joss et al., 2005).

Le paracétamol, la norfloxacine, l'ibuprofène, le bisphénol A et les nonylphénols sont très bien réduits (60-100% d'abattement). Le diclofénac, métoprolol, diuron, iopamidol, atrazine, ioméprol, iohexol acide diatrizoïque, carbamazépine et sulfaméthoxazole, sotalol, triclosan sont peu abattus (entre 0% et 20%).

D'après le rapport de l'OFEV (Office Fédéral de l'environnement) (Abegglen et Siegrist, 2012), les micropolluants le plus souvent retrouvés en Suisse dans les eaux secondaires sont le benzotriazole (inhibiteur de corrosion entrant dans la composition des produits de rinçage pour lave-vaisselle), la carbamazépine, le diclofénac, le mécoprop (produit phytosanitaire et agent de protection des matériaux), le sulfaméthoxazole. Les STEP avec et sans nitrification ne les éliminent qu'insuffisamment : Benzotriazole : 10%, 2-18%, CBZ : 0-2%, 10%, DCF : 2-10%, 8% ; Mécoprop 5-18%, SMZ : 20-45%, 35-44%, ibuprofène : 2-60%, 100%. Pour 41 micropolluants étudiés, il y a en général sans nitrification une élimination de 22%, et avec nitrification de 42%.

D'après Ternes (1998), 80% des médicaments à l'étude sont détectés dans au moins un effluent en sortie de STEP près de Francfort (312000 EH), avec des niveaux de concentrations jusqu'à  $6,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  (carbamazépine). 20 médicaments différents et 4 métabolites correspondants ont été mesurés dans les rivières et les ruisseaux. Ce sont principalement des régulateurs de lipides comme le bézafibrate, le gemfibrozil, des antiphlogiques tels le diclofénac, l'ibuprofène, l'indométacine, le naproxène, le phénazone et les métabolites acide clofibrique, fenofibrique, salicylique, ainsi que les médicaments neutres ou faiblement basiques comme les bêtabloquants, métoprolol et propranolol et l'antiépileptique carbamazépine, présents à l'échelle du  $\text{ng.L}^{-1}$ . Des concentrations maximum de l'ordre de  $3,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  et des valeurs moyennes de  $0,35 \mu\text{g.L}^{-1}$  (bézafibrate) ont été trouvées. Les produits de contraste ont aussi une concentration élevée.

Le rôle d'un antibiotique est de détruire et / ou bloquer la croissance de bactéries. Le fonctionnement même du traitement secondaire par boues activées peut être ainsi dérangé par leur présence. De plus, la présence d'antibiotiques tels le sulfaméthoxazole, la roxythromycine, l'érythromicine, la ciprofloxacine en sortie de station d'épuration peut aboutir au développement de germes et micro-organismes antibiorésistants dans l'environnement. Ils sont quantifiés dans les eaux de surface entre  $40\text{-}100 \text{ ng.L}^{-1}$  (Tamtam et al., 2007), et dans les eaux provenant d'hôpitaux entre  $10 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Lindberg et al., 2005).

La présence de ces composés variés même après traitement tertiaire de STEP est problématique et les procédés d'oxydation avancée paraissent une alternative prometteuse.

## **I.2. Procédés d'oxydation avancée et ozonation catalytique : une solution pour le traitement de la matière organique persistante ?**

### **I.2.1. Les procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les procédés d'oxydation avancée (Advanced Oxidation Processes) sont les technologies de traitement d'eau fonctionnant à température et pression proches des conditions ambiantes et qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire (Glaze et al., 1987).

Ces oxydants secondaires consistent principalement en des intermédiaires radicalaires très réactifs, comme les radicaux hydroxyles ( $^{\circ}\text{OH}$ ), dont les réactions sont beaucoup moins sélectives et plus rapides (Tableau I.7).

*Tableau I.7. Potentiels standards de réduction de quelques oxydants en milieux aqueux (Merle, 2009)*

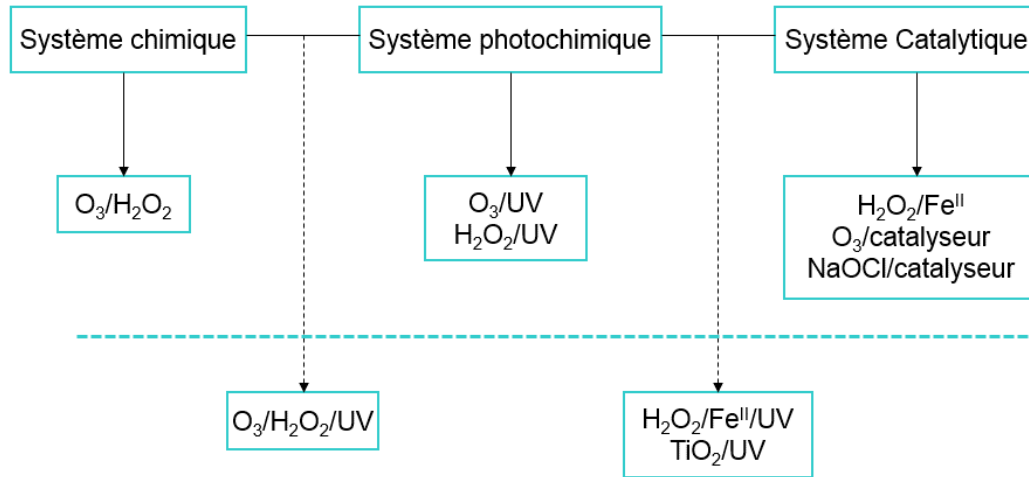
<b>Oxydant</b>	<b>Potentiel standard d'oxydation (V/ESH)</b>
$^{\circ}\text{OH}$	2,80
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{HO}_2^{\circ}$	1,7
$\text{MnO}_4^-$	1,67
$\text{ClO}_2$	1,5
$\text{ClO}^-$	1,49
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{O}_2$	1,23

Les procédés d'oxydation avancée peuvent impliquer différents processus générateurs de radicaux hydroxydes, et sont classés ci-après selon le type d'activation impliqué (Degrémont, 2005) :

- Activation chimique : couple  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (peroxyde d'hydrogène)
- Activation photochimique : irradiation UV couplée aux oxydants  $\text{O}_3$  et/ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou impliquant un photocatalyseur de type semi-conducteur tel que le dioxyde de titane
- Activation catalytique : système Fenton (Fer ferreux/ peroxyde d'hydrogène), procédé d'ozonation catalytique, procédé catalytique à base d'hypochlorite. Les catalyseurs peuvent être de type homogène ou hétérogène.

Les POA les plus étudiés sont présentés Figure I.8.

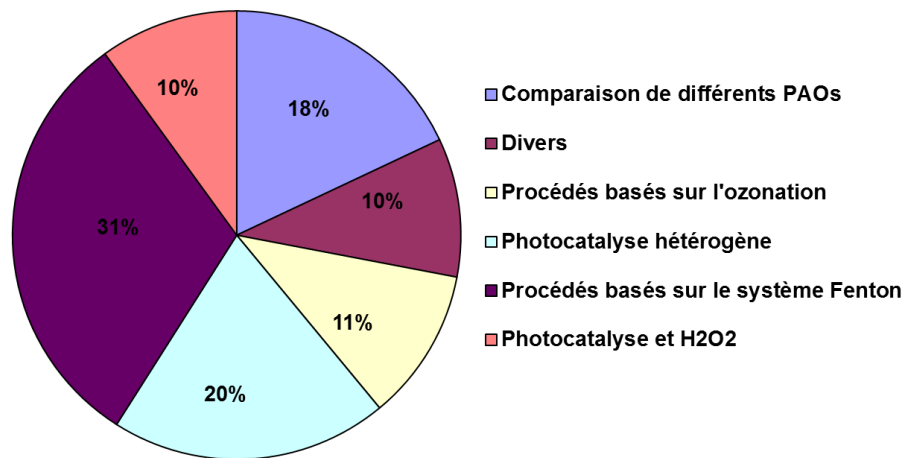
## Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I.8.** Principaux systèmes d'oxydation avancée

(Trait plein : systèmes les plus étudiés, pointillés : systèmes matures plus rares)

D'autres systèmes comme la sonolyse, la décharge plasma et le bombardement électronique sont actuellement en cours de développement. De nombreuses solutions sont actuellement étudiées et leur fréquence est résumée Figure I.9 pour une application en phase aqueuse. (Ribeiro et al., 2015)



**Figure I.9.** Distribution des publications effectuées sur les POA pour traiter les substances prioritaires dans le cadre de la DCE

Réalisée à partir des données de Scopus utilisant comme mot clef le nom de chaque composé organique de la Directive 2013/39/EU et les POAs : seules les publications depuis 2004 ont été considérées (Ribeiro et al., 2015)

Les POA sont des alternatives prometteuses d'amélioration des performances du traitement des eaux usées urbaines mais leur emploi est limité par leur coût et leur application à grande échelle. L'ozonation catalytique fait partie de ces procédés et allie les phénomènes d'ozonation et d'adsorption permettant à la fois une régénération in-situ de l'adsorbant, un effet catalytique et l'amélioration globale de la sélectivité et de la cinétique du traitement (Merle et al., 2009; Reungoat, 2007). Pour continuer l'étude il est d'abord nécessaire d'expliquer séparément les

deux phénomènes physico-chimiques couplés lors du processus d'ozonation catalytique: l'adsorption et l'ozonation, qui sont deux procédés largement utilisés dans le domaine du traitement de l'eau.

## **I.2.2. Adsorption**

L'adsorption est un phénomène de transfert de matière d'une phase fluide (gaz ou liquide) vers une surface solide. Les molécules contenues dans la phase fluide, appelées adsorbat, vont se fixer sur la surface du solide, appelé adsorbant. Les sites de fixation des molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs.

Il existe deux processus d'adsorption, l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption (Sun et Meunier, 2003).

L'adsorption est un processus exothermique qui peut conduire à un échauffement du solide, ainsi qu'à une réduction des quantités adsorbées. L'étape de libération de l'adsorbat, appelé désorption est quant à elle endothermique.

### **I.2.2.1. Adsorption physique**

Les molécules d'adsorbat sont essentiellement retenues à la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire de forces de type Van Der Waals. Elles sont dues aux interactions intermoléculaires d'attraction entre les particules solides et les substances adsorbées. Ces interactions adsorbant-adsorbat sont de faibles niveaux d'énergie (entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Quatre types de forces peuvent être distingués :

- les forces de dispersion de London pour les molécules possédant des dipôles fluctuant instantanément
- les forces de Keesom pour les molécules possédant des dipôles permanents
- les forces d'induction de Debye qui s'exercent entre une molécule avec un dipôle permanent et une molécule avec un dipôle induit par la première molécule
- les forces de répulsion entre les nuages électroniques des molécules (seulement à courte distance)

Des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation peuvent aussi être impliquées lorsque l'adsorbant possède une structure ionique (zéolithes).

La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire. Elle est donc réversible et la désorption des molécules peut être totale (en diminuant la pression ou augmentant la température). Ce phénomène est rapide, peut s'effectuer en monocouche ou

multicouche et n'est généralement limité que par des phénomènes de diffusion (Merle et al., 2009).

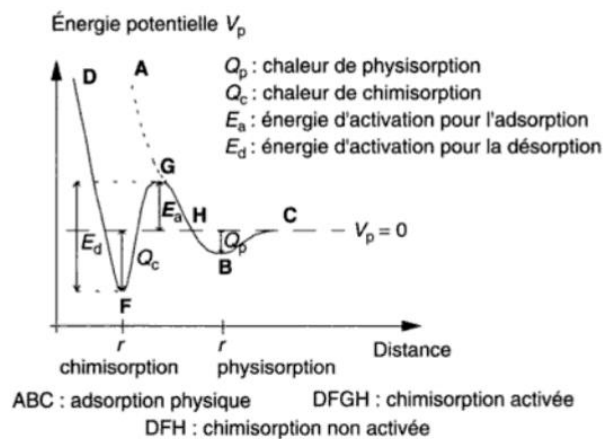
### I.2.2.2. Adsorption chimique

La chimisorption correspond à la combinaison des molécules d'adsorbât avec la surface d'adsorbant via des liaisons chimiques, grâce à un transfert d'électrons entre adsorbant et les substances adsorbées.

La chimisorption est spécifique des fonctions compatibles adsorbât/ adsorbant et les interactions sont fortes, avec une énergie supérieure à  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . C'est donc un phénomène activé (Lynch, 2001). Elle est caractérisée par des vitesses d'adsorption lentes et une désorption difficile voire irréversible à cause des fortes énergies générées.

Contrairement à la physisorption, les molécules peuvent seulement être fixées en monocouche à cause des liaisons de valence entre les molécules d'adsorbât et les sites actifs de surface de l'adsorbant, limitant ainsi la capacité maximale d'adsorption du matériau.

Le diagramme de Lennard-Jones de la Figure I.10 illustre les différents domaines correspondant à l'adsorption physique et chimique.



**Figure I.10.** Diagramme énergétique du phénomène d'adsorption (Lynch, 2001)

Ce diagramme montre la forte énergie nécessaire lors de la chimisorption ( $Q_c$ ), plus faible pour la réalisation du phénomène de physisorption ( $Q_p$ ). Ceci confirme la non-réversibilité de la chimisorption (gap d'énergie trop élevé) et la potentielle réversibilité de la physisorption.

### I.2.2.3. Caractéristiques des adsorbants

Un bon adsorbant doit posséder une importante capacité d'adsorption : un réseau poreux très développé et une surface spécifique importante (surface par unité de masse) (McKay, 1996; Sun et Berg, 2003). La composition chimique de l'adsorbant est aussi importante car elle

## Chapitre I : Etude bibliographique

conditionne l'affinité adsorbant/adsorbat, qui est le phénomène prépondérant dans l'adsorption (Crini, 2006). La sélectivité et la capacité d'adsorption sont des propriétés importantes dans le choix des adsorbants ainsi que la capacité à désorber pour la régénération.

Un pore est une cavité profonde et étroite présente dans un grain de matière. Le volume poreux d'un solide, est le volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire à la saturation de tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide (i.e. débouchant obligatoirement à la surface du grain et accessible au fluide). Il est exprimé en  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  de solide. La porosité d'un solide, notée  $\varepsilon$ , est définie par le rapport du volume poreux total (porosité ouverte, fermée, intergranulaire) au volume total occupé par le solide.

La porosité de lit correspond au volume vide dû à l'espace interstitiel séparant les grains et le volume total apparent occupé par le solide.

Selon la classification de l'IUPAC, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes (Everett, 1971).

- les macropores, dont la largeur est supérieure à 50 nm
- les mésopores : pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm
- les micropores dont la largeur est inférieure à 2 nm

Les macropores permettent l'accès du fluide au grain, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores constituent la majorité des sites d'adsorption.

La surface spécifique d'un adsorbant correspond à une surface par unité de masse, généralement exprimée en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Elle représente l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules sur la totalité des pores. Elle regroupe les surfaces externe et interne.

La surface externe correspond à la surface des mésopores et des macropores, en plus de la surface non poreuse. La surface interne correspond à celle des parois des micropores.

L'adsorption en monocouche se produit essentiellement sur la surface interne car la petite taille des micropores ne leur permet pas d'accumuler des molécules, alors qu'une adsorption multicouche est possible sur la surface externe du matériau.

Les adsorbants peuvent se présenter sous deux structures :

- Homogène : structure poreuse monobloc, constitué d'un seul matériau (charbons actifs...)
- Hétérogène : adsorbant constitué de microparticules agglomérées grâce à un liant souvent inerte et de composition différente de celle de l'adsorbant (zéolithes commerciales)



Le choix d'un adsorbant se fait selon différents critères : la porosité, la surface spécifique, le coût, le type de granulation, la distribution des tailles, la charge de surface (propriété acide/base), la présence de sites actifs d'adsorption, les propriétés mécaniques, l'efficacité, la possibilité de régénération, l'espérance de vie.

Les charbons actifs, les résines échangeuses d'ions, les alumines activées, les gels de silice, et les zéolithes sont les principaux adsorbants retrouvés dans la bibliographie. Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau I.8.

**Tableau I.8.** Principales caractéristiques des adsorbants industriels ; (Crini et Badot, 2010; Sun et Meunier, 2003)

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille moyenne des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg.m <sup>-3</sup> )
Charbons actifs	400-2000	1-4	0,4-0,8	300-600
Zéolithes	400-800	0,3-0,8	0,3-0,4	600-750
Gels de silice	600-800	2-5	0,4-0,5	700-800
Alumines activées	200-400	1-6	0,3-0,6	800-950

Dans le traitement des eaux usées, les charbons actifs sont principalement utilisés comme adsorbants, on les trouve généralement après traitement secondaire, afin d'affiner la qualité de l'eau.

Les principaux inconvénients de ce procédé sont :

- La différence d'affinité du matériau selon la molécule à traiter, dépendant de leur type et de leur taille
- La régénération nécessaire du catalyseur lorsque la capacité d'adsorption maximale est atteinte, procédé souvent coûteux (traitement thermique,...)

L'application du charbon actif dans le traitement des eaux est très répandue dans la bibliographie (Boehler et al., 2012; Margot et al., 2013). Elle est principalement dédiée à l'élimination des micropolluants et souffre de l'adsorption compétitive de la matière organique (Zietzschmann et al., 2015). Les composés pharmaceutiques tels la sulfaméthazine, le triméthoprim, et le carbatox sont éliminés de manière efficace (81–98%) avec du charbon actif en poudre (CAP) dans les travaux de Nam et al. (2014). Westerhoff et al. (2005) ont cependant montré une efficacité très variée du CAP pour les micropolluants tels l'acétaminophène, la caféine, le diclofénac, le naproxène, le sulfaméthoxazole, et l'atrazine. Snyder et al. (2007) éliminent 30% à 78% des pharmaceutiques dans des échantillons d'eaux de rivières. Le rapport final du projet ARMISTIQ (Besnault et al., 2014) fait état de l'effet de l'application de charbon actif aux micropolluants après filtre à sable et ozonation pour la désinfection. Le charbon actif en grain a été efficace (rendement >70%) au cours des six mois de fonctionnement en continu avec un rétrolovage par semaine, en particulier dans le cas des médicaments, pesticides urées et triazines.

L'adsorption seule, bien que relativement efficace, présente plusieurs désavantages. Elle est tout d'abord sélective quant aux composés à traiter (sélection par type et taille), et lorsqu'un polluant est adsorbé à la surface de l'adsorbant, celui-ci reste à la surface du catalyseur et n'est donc pas complètement éliminé. Ce phénomène peut se dérouler jusqu'à ce que la capacité d'adsorption maximale du matériau soit atteinte. Il est alors nécessaire de remplacer ou régénérer l'adsorbant et cette étape se révèle souvent coûteuse.

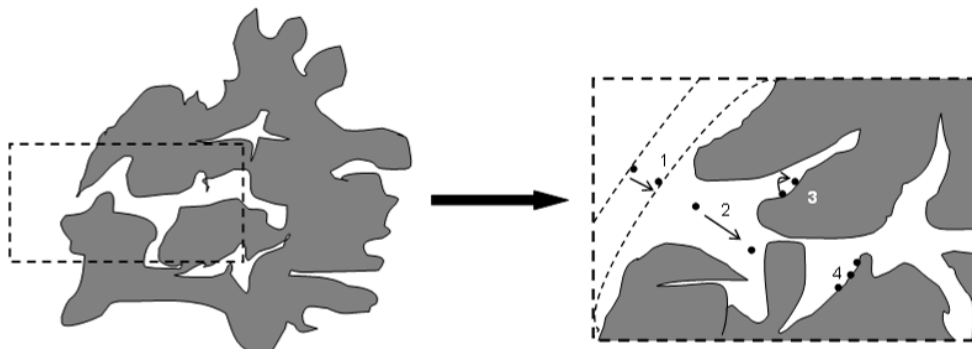
#### **I.2.2.4. Cinétique d'adsorption et diffusion**

Lors de la mise en contact de molécules organiques avec un matériau adsorbant en phase liquide, trois chemins s'offrent à elles : rester en solution dans le liquide, se fixer en périphérie d'un grain adsorbant, ou migrer à l'intérieur du réseau poreux du grain puis s'adsorber.

La vitesse d'adsorption globale peut alors être limitée par 4 étapes (Figure I.11):

- **Etape 1 : Transfert de matière externe** (résistances de surface): diffusion de l'adsorbat dans la couche limite entourant le grain d'adsorbant
- **Etape 2 : Transfert de matière interne macroporeux** : diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores du grain d'adsorbant, de sa surface jusqu'à l'entrée des micropores
- **Etape 3 : Transfert de matière interne microporeux** : diffusion de l'adsorbat dans les micropores
- **Etape 4 : Réaction de surface** : Adsorption de l'adsorbat sur un site actif de surface à l'intérieur des pores de l'adsorbant par physisorption ou chimisorption

La vitesse globale d'adsorption est le plus souvent contrôlée par la résistance au transfert de matière au cours du processus de diffusion externe et/ou intra-particulaire (caractérisé par des vitesses très rapides).



**Figure I.11.** *Etapes schématisques de l'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant*  
Légende : 1 Transfert de matière externe, 2 Transfert de matière interne macroporeux, 3 Transfert de matière interne microporeux, 4 Réaction de surface (Sun et Meunier, 2003)

#### I.2.2.4.1. Modèles cinétiques d'adsorption

Un adsorbant idéal doit posséder une bonne capacité d'adsorption mais aussi atteindre l'équilibre d'adsorption rapidement. Le taux de rendement d'adsorption est donc un facteur important pour la sélection d'un matériau, et les cinétiques d'adsorption doivent être prises en compte car elles expliquent la rapidité de la réaction chimique et fournissent des informations sur des facteurs qui influencent le rendement de réaction.

Les modèles les plus utilisés pour décrire les lois cinétiques d'adsorption (Crini et Badot, 2010) sont : les équations de Lagergren (pseudo-premier ordre), le modèle de Ho et McKay (pseudo-second ordre), le modèle de Weber et Morris, et les équations d'Elovich (Ho et McKay, 1998; 1999; Lagergren, 1898; Weber et Morris, 1963). Ce sont des modèles adsorption-transport simplifiés et souvent empiriques.

Dans la présentation des modèles qui suit, les notations adoptées seront :

$q_t$ ,  $q_e$ , quantités adsorbées à l'instant  $t$  et à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$t$  le temps de réaction (min)

##### *Modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren*

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Equation 1}$$

Avec  $k_1$  la constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Après linéarisation l'équation intégrée devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad \text{Equation 2}$$

Ce modèle est jugé approprié pour les premières 20 à 30 minutes d'adsorption (Crini et Badot, 2010). La constante  $k_1$  peut être évaluée en traçant  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps.

##### *Modèle cinétique de pseudo-second ordre de Ho et McKay*

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equation 3}$$

Avec  $k_2$  la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Après linéarisation, l'équation intégrée se transforme en :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equation 4}$$

Ce modèle est valable pour une plus large gamme d'adsorption. Ce modèle suppose que le processus d'adsorption consiste à la fois en une fixation rapide des polluants sur les sites actifs les plus réactifs du catalyseur et une fixation lente sur les sites possédant l'énergie la plus faible. La constante  $k_2$  peut alors être évaluée en traçant  $t/q_t$  en fonction du temps.

### ***Modèle cinétique d'Elovitch***

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \quad \text{Equation 5}$$

Avec  $\alpha$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $\beta$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) les constantes d'Elovich pour l'adsorption et la désorption respectivement.

Après intégration et linéarisation,

$$q_t = \frac{\ln(\alpha \cdot \beta)}{\beta} + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \quad \text{Equation 6}$$

Ce modèle cinétique est basé sur un modèle d'adsorption multicouche, avec une croissance exponentielle du nombre de sites d'adsorption en fonction de l'adsorption.

### **I.2.2.4.2. Diffusion**

#### ***Transfert de matière externe***

Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

L'adsorbat diffuse au travers de la couche limite de fluide qui entoure le grain de d'adsorbant par diffusion moléculaire. La concentration en adsorbat étant supérieure dans la phase fluide à celle à la surface du grain d'adsorbant, il y a donc diffusion des molécules d'adsorbat.

La vitesse de transfert est représentée par le coefficient de diffusion externe  $k_{\text{ext}}$  qui intervient dans la formule suivante (Belaid et Kacha, 2011) :

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_t \cdot \frac{A}{V_{tot}} \cdot (C_t - C_e) \quad \text{Equation 7}$$

Qui se décline après intégration sous la forme suivante:

$$\ln \frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e} = k_t \cdot \frac{A}{V_{tot}} \cdot t = k_{ext} \cdot t \quad \text{Equation 8}$$

Avec  $C_t$ ,  $C_{eq}$ ,  $C_0$  concentration de soluté en solution respectivement à l'instant  $t$ , à l'équilibre et à  $t=0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$A$  l'aire de l'interface solide/liquide ( $\text{m}^2$ )

$V_{tot}$  le volume de la solution ( $\text{m}^3$ )

$k_{ext}$  le coefficient de diffusion externe ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_t$  le coefficient de transfert de matière à travers la couche de liquide entourant la particule ( $\text{m.min}^{-1}$ )

Le tracé de  $\ln \frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e}$  en fonction du temps de réaction permet d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction. L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant, l'étape de diffusion externe est rarement déterminante lorsque le système expérimental est bien agité. La cinétique de transfert dépend aussi de la surface externe des grains d'adsorbant et donc de leur diamètre.

### ***Transfert de matière intra-particulaire***

Weber et Morris (1963) ont développé un modèle empirique pour l'adsorption de composés aromatiques sur charbon actif. Ce modèle est très répandu dans la bibliographie :

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C_{wm} \quad \text{Equation 9}$$

Avec :

$k_i$  la constante de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ )

$C_{wm}$  un paramètre de Weber et Morris ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

En traçant la courbe  $q_t = f(t^{1/2})$ , différents mécanismes d'adsorption peuvent être déduits :

Si la courbe est une droite passant par l'origine, i.e.  $C_{wm} = 0$ , l'adsorption est uniquement régie par un phénomène de diffusion intra-particulaire. La pente est assimilée à la constante de diffusion  $k_i$ .

Si  $C_{wm}$  est différent de 0, les mécanismes impliqués sont plus complexes et il y a plusieurs résistances à la diffusion (Crini et Badot, 2010). Dans le cas d'adsorbant avec une double porosité,  $q_t = f(t^{1/2})$ , la courbe présente souvent plusieurs segments linéaires, qui représentent selon certains auteurs la diffusion progressive dans les macropores/mésopores puis dans les micropores (Crini et Badot, 2010).

L'épaisseur de la couche limite autour du grain d'adsorbant peut être de plus évaluée par la valeur de  $C_{wm}$  : une valeur de  $C_{wm}$  importante implique une large couche limite (Renault et al., 2008; Sun et Meunier, 2003; Tan et Hameed, 2010).

La constante de diffusion intraparticulaire peut de plus être caractérisée grâce à un coefficient de diffusion effectif avec l'équation 10.

$$k_i = 6 \cdot \frac{q_e}{R} \cdot \sqrt{D_{\text{eff}} \pi} \quad \text{Equation 10}$$

Avec :

$D_{\text{eff}}$  le coefficient de diffusion effectif ( $\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ )

R le rayon moyen des particules (m)

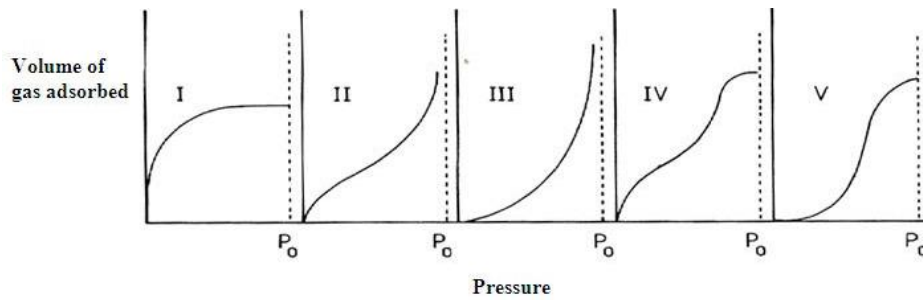
### **I.2.2.5. Equilibres d'adsorption et modèles**

La capacité d'adsorption des adsorbants est primordiale dans l'évaluation des performances d'un procédé d'adsorption. La connaissance des propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant est essentielle pour la conception et le dimensionnement des procédés d'adsorption.

Lors de la mise en contact d'un adsorbat avec un adsorbant, il apparaît un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe représentant, à l'équilibre et à température constante, la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de cette même molécule en phase liquide. Les mécanismes mis en jeu peuvent alors être déduit de ces modèles.

Cinq types d'isothermes sont classifiés par l'IUPAC (l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) pour l'adsorption en phase gaz, présentés Figure I.12 (Sing, 1985). Des modèles d'adsorption en phase liquide ont été déduits de ces isothermes. Les plus communs étant le type I et II, modélisés principalement par les modèles de type Langmuir et Freundlich (Freundlich, 1906; Langmuir, 1918, 1916).

## Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I.12.** Isothermes d'équilibre d'adsorption pour les systèmes gazeux

L'isotherme type I traduit une grande affinité adsorbant-adsorbé. Elle correspond généralement à un adsorbant microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents. Le plateau est caractéristique de l'absence de formation de multicouches et donc de la saturation de l'adsorbant. La modélisation se fait grâce au modèle de Langmuir pour la totalité de l'isotherme et par l'isotherme de Freundlich sur la première partie de la courbe.

Les isothermes type II et III correspondent à des adsorbants qui possèdent une porosité hétérogène et un volume macroporeux élevé. L'adsorption s'effectue d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à la condensation capillaire due à l'existence d'interactions intermoléculaires plus fortes que les interactions molécules/solide. Le type II illustre l'adsorption de type BET (Brunauer, Emmett et Teller) qui est une extension de la théorie de Langmuir monocouche pour une répartition sur plusieurs couches, sans interaction entre chaque couche d'adsorption. Le type III correspond à une adsorption, dite défavorable, où les quantités adsorbées sont faibles aux basses pressions partielles. L'augmentation aux hautes pressions est due à la condensation capillaire dans les mésopores.

Les isothermes type IV sont associés aux adsorbants mésoporeux. Les deux paliers sont dus à la formation de deux couches successives d'adsorbé à la surface du solide. Lorsque les interactions adsorbé/surface sont plus fortes que les interactions adsorbé/adsorbé, les sites d'adsorption de la seconde couche ne se remplissent que lorsque la première couche est totalement saturée.

Les isothermes type V correspondent à des adsorbants microporeux pour lesquels la formation de multicouches est observée dès les faibles concentrations. Ce comportement est caractéristique d'interactions adsorbé/adsorbé plus fortes que les interactions adsorbé/adsorbant.

Les principaux modèles appliqués à la phase liquide sont résumés dans le Tableau I.9.

Chapitre I : Etude bibliographique

**Tableau I.9.** Formulation mathématique des modèles d'adsorption (Sun et Meunier, 2003; Brunauer et al., 1938; Freundlich, 1906; Langmuir, 1918, 1916)

Modèle	Equation	Hypothèses
<b>Langmuir</b>	$q_e = q_{\max} \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$ <p>Equation 11</p> <p><math>b</math> : constante d'affinité de Langmuir (<math>L \cdot mg^{-1}</math>),  <math>b = b_0 \cdot e^{-E_a/RT}</math> (relation de Van't Hoff)  <math>E_a</math> énergie d'activation de l'adsorption</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sites d'adsorption énergétiquement équivalents et en nombre fini</li> <li>Adsorption monocouche (type I)</li> <li>Une seule molécule adsorbée par site</li> <li>Pas d'interactions entre molécules adsorbées</li> <li>Energie adsorption indépendante du taux de recouvrement</li> <li>Equilibre entre molécules libres et adsorbées</li> </ul>
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}}$ <p>Equation 12</p> <p><math>n_F</math> : constante de Freundlich, <math>n_F &gt; 1</math>  <math>K_F</math> coefficient de Freundlich (<math>mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}</math>)  <math>n_F, K</math> fonctions de la température</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Semi-empirique : Chimisorption+Physisorption</li> <li>Surface d'adsorbant hétérogène</li> <li>Valable pour des faibles concentrations : pas de quantité maximale d'adsorption prévue</li> <li>Chaleur adsorption exponentiellement décroissante si croissance du taux de recouvrement</li> </ul>
<b>Langmuir - Freundlich généralisé</b>	$q_e = \frac{q_{\max} (b \cdot C_e)^{\frac{1}{n_{LF}}}}{1 + (b \cdot C_e)^{\frac{1}{n_{LF}}}}$ <p>Equation 13</p> <p><math>n_{LF}</math> constante de Langmuir- Freundlich généralisé</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Surface hétérogène</li> <li>Adsorption monocouche</li> <li>Adsorption compétitive éventuelle</li> </ul>
<b>Toth</b>	$q_e = \frac{q_{\max} (b \cdot C_e)}{(1 + (b \cdot C_e)^{n_T})^{\frac{1}{n_T}}}$ <p>Equation 14</p> <p><math>n_T</math> constante de Toth</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Proche de Langmuir</li> <li>Hétérogénéité des sites d'adsorption</li> <li>Capacité maximale d'adsorption</li> </ul>
<b>Frumkin - Temkin</b>	$q_e = \frac{q_{\max}}{a_{FT} \cdot \ln K_{FT} \cdot P}$ <p>Equation 15</p> <p><math>a_{FT}, K_{FT}</math> constantes d'adsorption fonction de la température</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>a_{FT}</math> et <math>K_{FT}</math> dépendent de la chaleur d'adsorption à faible taux de recouvrement</li> </ul>
<b>Brunauer - Emmet - Teller (BET)</b>	$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_{BET} \cdot P}{(1 - \frac{P}{P_S}) \cdot (1 - \frac{P}{P_S} + K_{BET} \cdot P)}$ <p>Equation 16</p> <p>Pour un nombre infini de couches  <math>K_{BET}</math> : pente initiale</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Adsorption multicouche</li> <li>Solide non poreux ou macroporeux</li> <li>Uniformité de la surface</li> <li>Non-interaction latérale entre molécules adsorbées</li> <li>Excès d'adsorption jusqu'à ce que la condensation soit atteinte : possibilité de multicouches</li> <li>Chacune des couches obéit à la théorie de Langmuir</li> </ul>

$q_{\max}$  : capacité maximale d'adsorption ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $P_S$  : pression de vapeur saturante (Pa),  $P$  : pression (Pa)



D'autres modèles plus complexes ont été développés afin de décrire les interactions adsorbant/adsorbat (Quinones et Guichon, 1996) mais la plupart sont empiriques et leur utilisation est plus délicate.

L'adsorption de plusieurs constituants simultanément, plus complexe, peut être décrite par le modèle de Langmuir généralisé, qui possède des hypothèses assez réductrices, ou par l'IASST (Ideal Adsorbed Solution Theory (Myers et Prausnitz, 1965)).

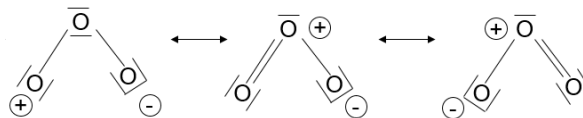
La température a également une influence sur l'adsorption d'un constituant. La quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la température à pression relative constante.

### **I.2.3. Ozonation**

L'ozonation est une des principales techniques d'oxydation utilisée pour réduire la pollution organique persistante dans les eaux potables et les eaux usées, mais aussi pour la purification de l'air car l'ozone possède un fort pouvoir oxydant. Dans le cas du traitement de l'eau, il permet de ne pas produire de boues (et donc de ne pas avoir de traitement supplémentaire), une flexibilité de dosage et une simplicité d'installation.

#### **I.2.3.1. Caractéristiques de l'ozone**

L'ozone est une molécule polaire (moment dipolaire 0,53 D) constituée de 3 atomes d'oxygène, qui possède trois formes mésomères détaillées Figure I.13.



**Figure I.13.** Formes mésomères de l'ozone (Bailey et al., 1978)

L'ozone peut donc soit réagir comme un **dipôle**, un agent **électrophile** ou **nucléophile**.

L'ozone se présente sous la forme d'un **gaz incolore ou bleu pâle** à température ordinaire, **peu soluble dans l'eau**, condense en un liquide bleu foncé à  $-110,5^{\circ}\text{C}$  et se solidifie à  $-192,5^{\circ}\text{C}$  en un solide pourpre (Baig et Mouchet, 2010). L'ozone est soluble dans certains solvants organiques (acétate d'éthyle, ...) et sa solubilité croît avec la pression partielle du gaz en ozone et décroît avec la température. L'ozone est **d'odeur piquante caractéristique**, décelable dès 0,01 ppm par l'odorat humain.

C'est un composé naturellement présent dans l'atmosphère dans de faibles concentrations (0,005-0,05 ppm). Il joue, dans la stratosphère, le rôle d'un filtre protecteur entre 13 et 40 km, qui absorbe les radiations UV nuisibles de longueur d'onde comprise entre 200 et 300 nm. C'est

un polluant dans les basses strates de l'atmosphère (troposphère), car il agresse le système respiratoire des animaux (mucus, tissus respiratoires), il peut brûler certains végétaux et peut être responsable de corrosion. L'ozone est ainsi très irritant : l'exposition à 0,2 à 2 mg.m<sup>-3</sup> d'ozone peut provoquer maux de tête, brûlures des yeux, et irritation des voies respiratoires. Les valeurs limites d'exposition professionnelle sont fixées à 0,2 mg.m<sup>-3</sup> dans l'air pour 8 heures d'exposition quotidienne selon l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité).

Ce gaz est très instable à température ordinaire et se décompose en oxygène. Sa réactivité dépend de la température, de l'humidité de l'air, de la présence de catalyseurs ou du contact avec une surface solide. A cause de son instabilité, l'ozone est produit industriellement sur le site d'utilisation, à l'aide de générateurs transformant de l'oxygène de l'air (ou de l'air enrichi en O<sub>2</sub> ou de l'O<sub>2</sub> pur), par irradiation UV et par décharge électrique haute tension de type couronne (effet corona) (Baig et Mouchet, 2010).

Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont détaillées dans le Tableau I.10.

**Tableau I.10.** Propriétés physico-chimiques de l'ozone (Merle, 2009)

Propriétés physico-chimiques	Valeur
Masse molaire	47,998 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique (CNPT)	2,15 g.L <sup>-1</sup>
T fusion	-192,7 °C
T ébullition	- 110,5°C
T critique	- 12,1 °C
P critique	55,3.10 <sup>5</sup> Pa
Enthalpie de formation à partir d'O <sub>2</sub>	142,1 kJ.mol <sup>-1</sup>
Limite d'explosivité	>10% Ozone

### **I.2.3.2.Solubilité de l'ozone dans l'eau**

Afin de réagir avec les espèces en solution aqueuse, l'ozone est transféré de la phase gaz à la phase liquide. Lorsqu'un gaz chargé en ozone entre en contact avec un liquide, un équilibre thermodynamique tend à s'établir entre la quantité d'ozone présente dans la phase gazeuse et celle dissoute dans la phase aqueuse.

Sous conditions normales, i.e. pression modérée et température supérieure à la température critique soit -12,15 °C, la dissolution de l'ozone dans l'eau répond à la loi de Henry développée à l'Equation 17.

$$y_{O_3} \cdot P = x_{O_3}^* \cdot \gamma_{O_3} \cdot H_{O_3} \quad \text{Equation 17}$$

y<sub>O<sub>3</sub></sub> : fraction molaire en ozone dans la phase gaz

P : pression totale (Pa)

## Chapitre I : Etude bibliographique

$x_{O_3}^*$  : fraction molaire en ozone dans la phase aqueuse dans les conditions d'équilibre

$\gamma_{O_3}$  : coefficient d'activité pour la solubilité de l'ozone dans l'eau

$H_{O_3}$  : constante de Henry (Pa)

En raison de la faible solubilité de l'ozone dans l'eau, le coefficient d'activité vaut 1 et les concentrations sont proportionnelles aux fractions molaires. La solubilité de l'ozone dans l'eau est donc souvent exprimée au travers d'un coefficient de partage  $m$  (Foussard et Debellefontaine, 2000) tel que :

$$[O_3]_L^* = m.[O_3]_G \quad \text{Equation 18}$$

$[O_3]_G$  : concentration en ozone dans le gaz ( $g.m^{-3}$ )

$[O_3]_L^*$  : concentration en ozone dans le liquide dans les conditions de l'équilibre ( $g.m^{-3}$ )

$m$  : coefficient de partage

Les solutions aqueuses d'ozone sont instables et le temps de demi-vie de l'ozone varie de quelques secondes à quelques minutes et dépend du pH, de la température du liquide ainsi que de la concentration des composés organiques et inorganiques contenus dans l'eau susceptibles de consommer l'ozone.

### ***Influence de la température***

D'après Masschelein, la température a une réelle influence sur la concentration de l'ozone dans l'eau : les températures élevées impliquent une concentration moins élevée de l'ozone dans l'eau. (Foussard et Debellefontaine, 2000) ; (Masschelein, 1991).

### ***Influence du pH***

Le pH de la solution est essentiel dans les procédés d'ozonation. Roth et Sullivan (1981) modélisent la constante apparente de Henry en fonction du pH, de la température et de la concentration en ions hydroxyde.

$$H = 3,84.10^7 [OH^-]^{0,035} . e^{-2428/T} \quad \text{Equation 19}$$

Avec  $H$  la constante apparente de Henry en atm,  $T$  la température en K,  $[OH^-]$  en  $mol.L^{-1}$ .

Par ailleurs, d'après Foussard et Debellefontaine (2000), l'influence du pH sur la solubilité de l'ozone dans l'eau serait à prendre en compte comme la participation des espèces  $HO^-$  et  $H_3O^+$  comme des électrolytes sur le coefficient d'activité.

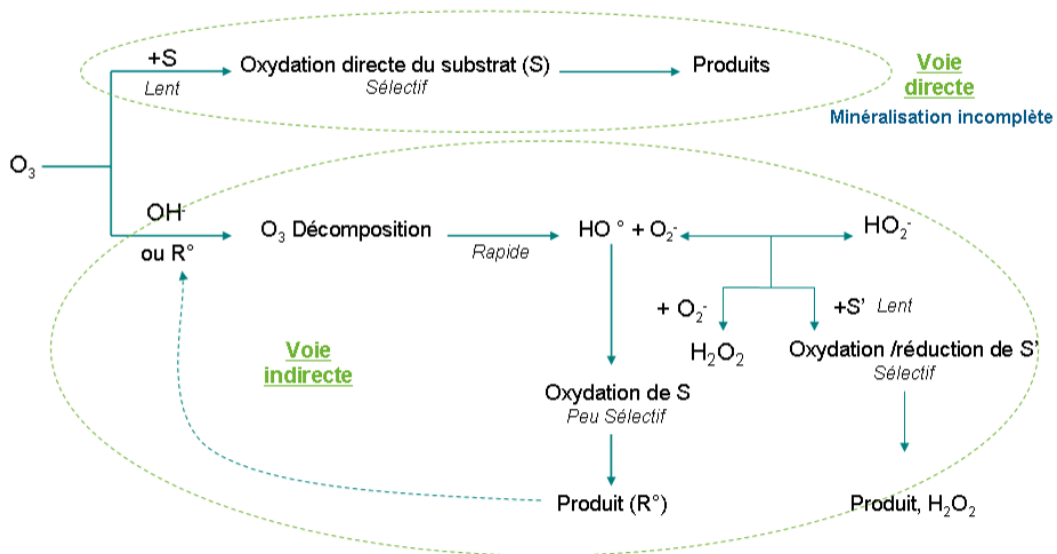
Cette modélisation illustre que le phénomène de décomposition de l’ozone en phase liquide est accru lors de l’augmentation du pH.

***Influence de la composition chimique de la solution***

L’augmentation de la force ionique d’une solution a un effet direct sur l’augmentation du coefficient d’activité. La solubilité de l’ozone diminue par conséquent avec la présence d’ions dans le milieu. D’après Rischbieter et al. (2000), seules les solutions avec une salinité supérieure à 5 g.L<sup>-1</sup> conduisent à une variation significative du coefficient d’activité.

**I.2.3.3. Réactivité de l’ozone en solution aqueuse vis-à-vis de composés organiques**

En solution aqueuse, l’ozone peut se décomposer ou non avant de réagir avec le substrat organique, aboutissant à la formations d’espèces plus réactives (Figure I.14). Ceci implique deux chemins réactionnels possibles de l’ozone en solution aqueuse avec un substrat (Hoigné et al., 1976, 1978). L’ozone est assez instable dans l’eau à cause de sa haute réactivité.



**Figure I.14.** Différents modes d’interaction de l’ozone en solution aqueuse (Hoigné et al., 1976, 1978)

Légende : S, S' : Substrat, R<sup>•</sup> : produit radicalaire

L’oxydation d’un substrat par l’ozone en solution aqueuse peut ainsi suivre deux chemins réactionnels:

- **Action directe** : l’ozone moléculaire oxyde directement le substrat (cycloaddition, attaque électrophile,...). L’**ozonation directe** ne permet souvent **pas une totale minéralisation**, car elle mène à la formation d’aldéhydes et d’acides carboxyliques qui ne réagissent pas avec l’ozone. Les réactions directes sont assez **lentes** (particulièrement en phase gaz) et sélectives.
- **Action indirecte** : l’ozone se **décompose** avant de réagir avec le substrat, et génère des **espèces radicalaires** plus réactives comme le radical hydroxyle ( $^{\circ}\text{OH}$ ). L’ion  $\text{OH}^-$  est alors initiateur et la décomposition de l’ozone a lieu au-dessus d’un seuil critique de pH. Les réactions sont **rapides** et **non-sélectives**.

A  $\text{pH} < 3$ , les radicaux hydroxyles n’influencent pas la décomposition de l’ozone, à  $7 < \text{pH} < 10$ , le temps de demi-vie de l’ozone varie entre 15-25 min, à pH basique, la décomposition de l’ $\text{O}_3$  est augmentée ((Masschelein, 1991) ; (Fontanier, 2003)).

La stabilité de l’ozone dissous dans l’eau dépend du **pH**, de la lumière **UV**, de la **concentration en ozone** dans le gaz, de la présence d’inhibiteurs, propagateurs ou initiateurs de radicaux libres en solution. La température joue un rôle mineur entre  $15^{\circ}\text{C}$  et  $35^{\circ}\text{C}$ .

#### **I.2.3.3.1. Réaction directe de l’ozone**

De par la configuration électronique présentée Figure I.13, la molécule d’ozone peut réagir de trois façons différentes : réaction d’oxydo-réduction, cycloaddition, substitution électrophile.

##### ***Réaction d’oxydo-réduction***

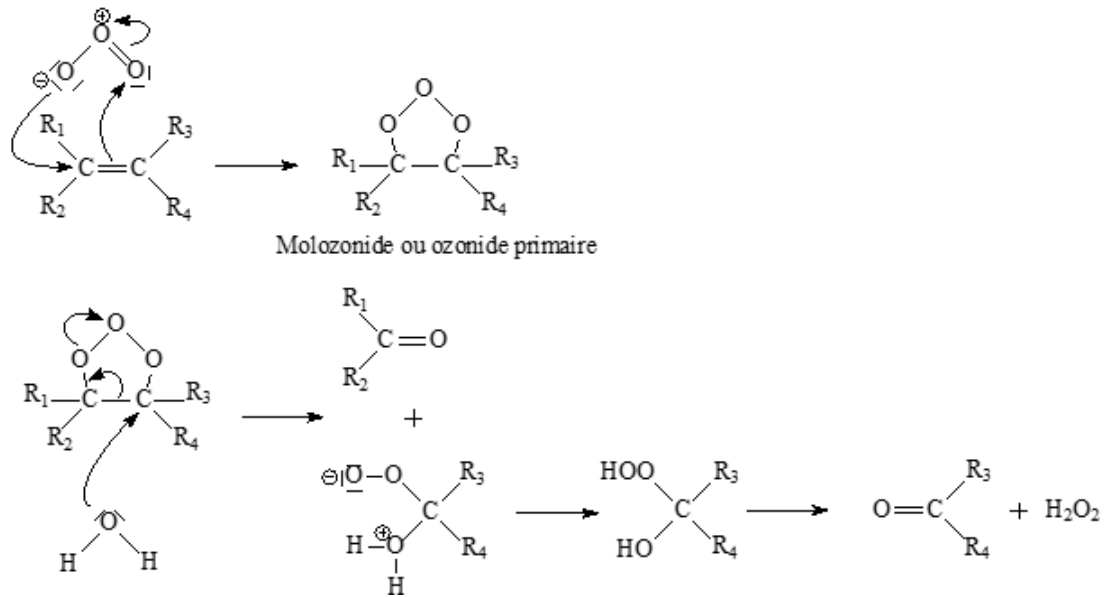
C’est un transfert d’électrons entre un oxydant, ici l’ozone très réactif, et un réducteur. La réactivité est particulièrement élevée pour les composés inorganiques (ion ferreux, iode), par exemple pour l’ion  $\text{Fe(II)}$  :  $\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2$

##### ***Cycloaddition (mécanisme de Criegee)***

Du fait de sa nature dipolaire, l’ozone est sélectif vis-à-vis des liaisons insaturées et des liaisons C-H activées ou non (Bailey, 1978) i.e. avec un état de transition qui est fortement stabilisé par un groupe donneur d’électrons comme les groupes hydroxyles, alkoxy ou amine. Ce sont par exemple les alcools, éthers, amines et aldéhydes.

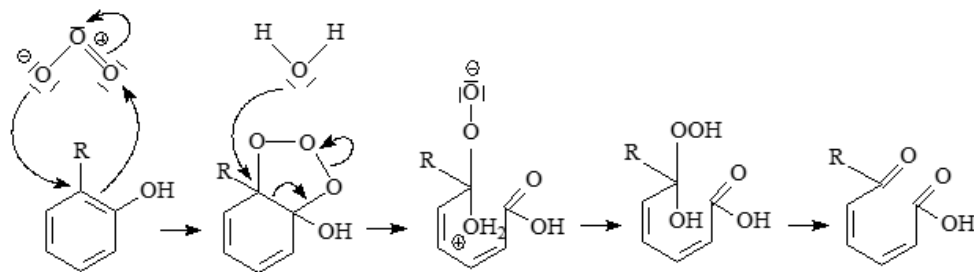
Un mécanisme de cycloaddition 1,3-dipolaire peut alors être observé pour :

- Les **liaisons éthyléniques** qui mènent à la formation d'un ozonide primaire instable, qui se décompose ensuite en aldéhydes et/ou en cétones, et en peroxyde d'hydrogène



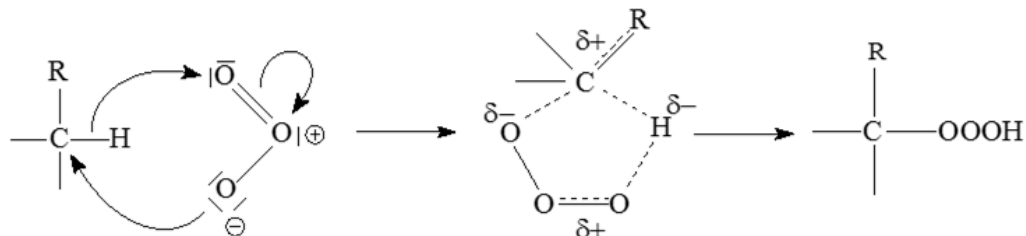
**Figure I.15.** Cycloaddition 1-3 dipolaire sur une liaison éthylénique (Bailey, 1978)

- Les liaisons insaturées des **noyaux benzéniques**, conduisant à l'ouverture des cycles aromatiques (Figure I.16)



**Figure I.16.** Cycloaddition 1-3 dipolaire sur un cycle aromatique (Bailey, 1978)

- Les liaisons **C—H en α** d'un **groupe fonctionnel** à effet électrodonneur, avec un mécanisme d'insertion 1,3-dipolaire (Figure I.17)



**Figure I.17.** Mécanisme général d'insertion 1-3 dipolaire dans une liaison C-H (Bailey, 1982)

Les produits de l'ozonation obtenus par cycloaddition sont résumés dans le Tableau I.11 (Bailey, 1978).

**Tableau I.11.** *Produits de l'ozonation par cycloaddition sur des composés organiques*

<b>Composés organiques</b>	<b>Produits majoritaires cycloaddition</b>
Alcènes	Aldéhyde, cétones, peroxyde d'hydrogène
Aromatiques	Phénols, quinones, acides aliphatiques, CO <sub>2</sub>
Alcools primaires	Acides carboxyliques, Aldéhydes
Alcools secondaires	Cétones
Aldéhydes	Acides carboxyliques
Alcanes	Aldéhydes (C tertiaire) Cétones (C secondaire), peroxyde d'hydrogène

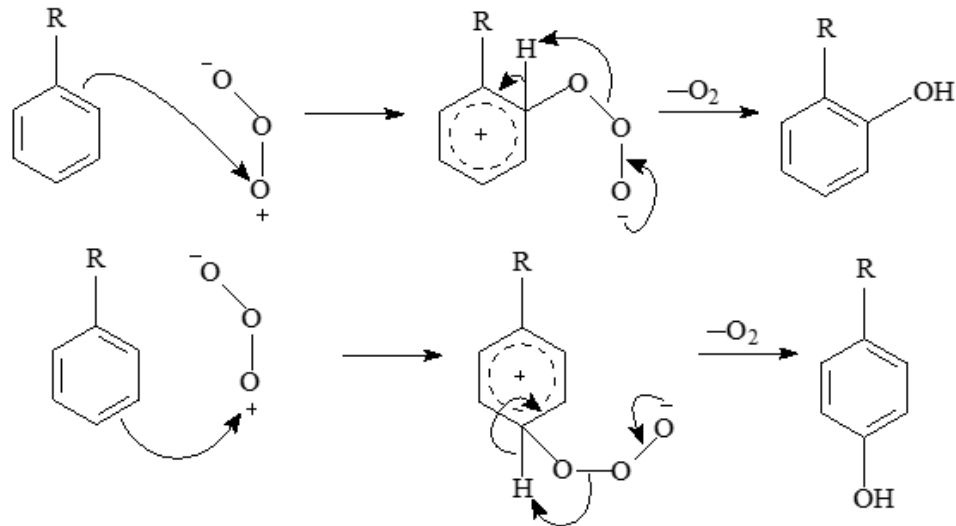
Les alcanes n'ont pas de liaisons C—H activées. Leur réactivité décroît telle que : C tertiaire > C secondaire > C primaire.

Les liaisons C—H en  $\alpha$  de groupements électroattracteurs ne sont pas réactives pour l'insertion 1,3-dipolaire (sulfones, cétones, acides carboxyliques). Les acides carboxyliques sont quasiment inertes vis-à-vis de l'ozone, les cétones montrent majoritairement une ozonolyse de la double liaison de la forme énol, favorisée en milieu acide ou basique (Baig et Mouchet, 2010).

### ***Attaque électrophile***

Les molécules à site de forte densité électronique sont principalement concernées tels les composés aromatiques possédant un substituant électrodonneur (—OH, —NH<sub>2</sub>, —OCH<sub>3</sub>...), ainsi que les amines et les composés soufrés (mercaptans).

Pour les cycles aromatiques, les atomes de carbone en position ortho et para des substituants électrodonneurs subissent une substitution électrophile. Des composés hydroxylés et quinoniques très réactifs sont formés, qui par ouverture du cycle aromatique due à une deuxième ozonation, aboutissent à des aldéhydes et/ou des cétones, et des acides carboxyliques (Bailey, 1982) (Figure I.18).



**Figure 1.18.** Substitution électrophile en série aromatique (Bailey, 1982 ; Decoret et al., 1984)

L'attaque électrophile sur les amines primaires produit un intermédiaire stable, qui évolue (Baig et Mouchet, 2010) :

- soit par oxydations successives sur l'atome d'azote, suivies d'une déshydratation, oxydation de l'imine avec libération de nitrate et de l'acide carboxylique
- soit par oxydation intramoléculaire sur l'atome de carbone situé en  $\alpha$ , pour conduire après perte d'oxygène, désamination et oxydation ou après déshydratation et oxydation à la formation d'acide carboxylique ou d'ammoniac.

L'attaque électrophile d'une amine secondaire ou tertiaire conduit à une amine monohydroxylée qui peut évoluer soit en aldéhyde, soit en amide, avec libération d'azote ammoniacal et au final l'acide carboxylique.

L'attaque de l'ozone sur les mercaptans permet d'obtenir des sulfones ou des acides carboxyliques du même nombre d'atomes que le mercaptan et du sulfate.

### **Réaction nucléophile**

Ce mécanisme est assez rare dans les réactions d'ozonation. Cette réaction a lieu lorsque la molécule cible possède une double ou triple liaison entre deux atomes ayant une électronégativité différente, en particulier pour la dégradation des imines par l'ozone.

La réaction de l'ozone avec chacun des composés est caractérisée par une loi de vitesse de réaction. Des constantes d'oxydation sont définies pour chacune des réactivités de l'ozone avec les composés cibles :



- $k_{O_3}$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ) pour la **réaction directe** de l'ozone sur le substrat.
- $k_{OH^\bullet}$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ) pour la **réaction indirecte** de l'ozone avec activation du radical hydroxyle.

La vitesse de réaction de l'ozone par voie directe avec les composés organiques est représentée par une expression d'ordre 1 par rapport au substrat et 1 par rapport à l'ozone dissous (Equation 20).

$$r_{O_3/S} = k_{O_3} \cdot [O_3]_L \cdot [S]_L \quad \text{Equation 20}$$

Avec :

$r_{O_3/S}$  la vitesse de réaction directe ( $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ )

$k_{O_3}$  : constante de vitesse de réaction directe ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ )

$[O_3]_L$  : concentration en ozone dissous ( $mol \cdot L^{-1}$ )

$[S]_L$  : concentration en substrat ( $mol \cdot L^{-1}$ )

D'après Fontanier (2003) et Kasprzyk (2003), deux classes de composés peuvent être référencés selon leur réactivité à l'ozone :

***Les composés très réactifs à l'ozonation simple:***

Ce sont des composés présentant une **insaturation** ou des **sites de forte densité électronique**, susceptibles de subir une attaque électrophile: amines (libres et acides aminés : glycine), composés soufrés, acide formique, glyoxilique, maleïque, composés phénoliques, alcools primaires et secondaires, aldéhydes, mercaptan.

***Les composés peu réactifs à l'ozonation simple:***

Ce sont les acides carboxyliques, les cétones, les alcools tertiaires, les carbohydrates (glucose, galactose, arbinose, xylose, mannose), les aromatiques chlorés/nitrés composés et les composés sans liaison C-H.

**I.2.3.3.2. Réaction indirecte de l'ozone**

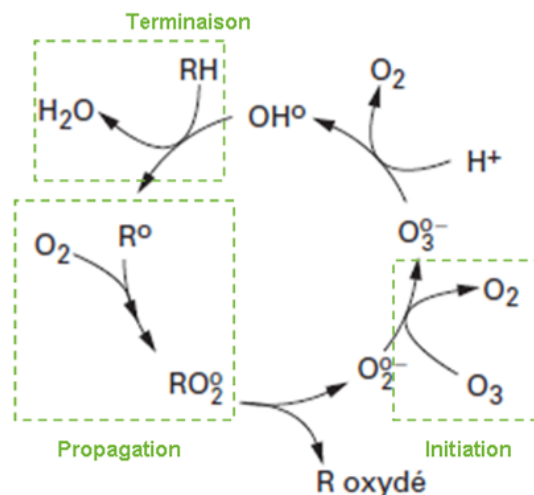
La réaction indirecte est liée à la décomposition de l'ozone dans le milieu aqueux en espèces radicalaires plus réactives, majoritairement les radicaux hydroxyles.

De nombreux paramètres influencent la décomposition radicalaire de l'ozone (Fontanier, 2003) :

- Les initiateurs : capables d'induire la formation de l'ion superoxyde  $O_2^{\circ-}$  à partir d'une molécule d'ozone. Ce sont principalement l'acide formique et les acides humiques.
- Les promoteurs : capables de régénérer l'ion superoxyde  $O_2^{\circ-}$  à partir du radical hydroxyle. Ce sont des composés comportant un groupement aryle, l'acide formique, l'acide glyoxylique, les alcools primaires et secondaires, les ions phosphate à forte concentration.
- Les inhibiteurs : capables de réagir avec le radical hydroxyle sans régénérer l'ion superoxyde  $O_2^{\circ-}$ . Ce sont principalement l'acide acétique, les ions carbonate et bicarbonate, les ions phosphate à grande concentration, les groupements alkyle, les alcools tertiaires (tertio-butanol).

Les différentes voies de génération des radicaux hydroxyles sont développées et exploitées par certains des procédés d'oxydation avancée (POA).

Les radicaux hydroxyles sont très réactifs et peu sélectifs. Ils agissent principalement par abstraction d'un atome d'hydrogène sur un substrat de type R-H. Ils sont capable d'initier un cycle de réactions radicalaires pouvant entrainer l'oxydation de la plupart des polluants organiques jusqu'à minéralisation complète en  $CO_2$  et  $H_2O$ , avec une vitesse beaucoup plus élevée que celle de l'ozone moléculaire (Figure I.19).



**Figure I.19.** Oxydation radicalaire par l'ozone des substrats organiques (substrat de type R-H) (Baig et Mouchet, 2010)

La cinétique de la voie radicalaire est d'ordre 1 par rapport aux radicaux hydroxyles et d'ordre 1 par rapport à la molécule organique. Les radicaux hydroxyles réagissent avec la plupart des substrats organiques, avec des constantes de vitesse élevées (entre  $10^6$  et  $10^{10}$   $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ )

(Andreozzi, 1999). Ils attaquent ainsi les acides carboxyliques et les cétones, résistants à l'ozone.

Les différentes constantes de vitesse par la voie directe et indirecte sur les familles de composés organiques sont résumées dans le Tableau I.12.

**Tableau I.12.** Constantes de vitesses de réaction directe  $k_{O_3}$  et indirecte  $k_{OH^\circ}$  d'ozonation de composés organiques (Merle, 2009)

Classe de composés	$k_{O_3}$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_{OH^\circ}$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Alcènes	1 – 450.10 <sup>3</sup>	10 <sup>9</sup> -10 <sup>11</sup>
Organosoufrés	1,6 – 10.10 <sup>3</sup>	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>
Phénols	10 <sup>3</sup>	10 <sup>9</sup>
Organonitrés	10 - 10 <sup>2</sup>	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>10</sup>
Aromatiques	1 - 10 <sup>2</sup>	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>10</sup>
Alcynes	50	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>
Aldéhydes	10	10 <sup>9</sup>
Cétones	1	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>
Alcools	10 <sup>-2</sup> -1	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>
Alcanes	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>9</sup>
Acides carboxyliques	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup>	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>9</sup>

Les résultats de ce tableau sont à nuancer car les concentrations en radicaux sont faibles (10<sup>-13</sup> mol.L<sup>-1</sup>) comparées à celle de l'ozone. En comparant les valeurs des produits  $k_{O_3} \cdot [O_3]$  et  $k_{OH^\circ} \cdot [OH^\circ]$ , von Gunten et Laplanche (von Gunten et Laplanche, 2000) concluent que :

- Si  $k_{O_3} < 50 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , alors il faut privilégier la voie radicalaire (en augmentant le pH ou en utilisant des POAs).
- Si  $50 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} < k_{O_3} < 1000 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , la contribution des deux mécanismes est comparable.
- Si  $k_{O_3} > 1000 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , l'ozonation simple peut être une bonne solution d'oxydation.

La voie radicalaire peut néanmoins être inhibée par la présence de composés piègeurs de radicaux en solution tels que le tertio-butanol et l'acétate de sodium sous forme dissociée, et les sels minéraux. Ces composés vont réagir avec les radicaux hydroxyles sans générer de produits entretenant la réaction radicalaire en chaîne.

#### **I.2.3.4.L'ozonation simple utilisée comme traitement tertiaire des eaux**

Depuis quelques années, l'ozonation a été largement appliquée comme une technologie avancée pour le traitement des eaux, de l'échelle du laboratoire à des études à l'échelle industrielle (après traitement secondaire des STEPs). L'ozonation est présentée comme une méthode utile et

économiquement viable (dose entre 3 et 8 mgO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>) afin d'améliorer la qualité des eaux résiduaires urbaines (Flyborg et al., 2010; Gerrity et al., 2012, 2011; Hollender et al., 2009; Huber et al., 2005; Lee et al., 2013; Margot et al., 2013; Nakada et al., 2007; von Sonntag et von Gunten, 2012; Zimmermann et al., 2011).

L'ozone permet principalement de décolorer et de désinfecter, ou d'abattre significativement la DCO en vue du rejet de l'effluent en zone sensible ou pour sa réutilisation. Un abattement significatif d'une grande partie des micropolluants organiques ainsi que l'inactivation de bactéries et virus est opéré à des doses spécifiques d'ozone raisonnables (i.e. de l'ordre de 0,5-1 gO<sub>3</sub>/gDCO).

D'après Ternes et al. (2003), après application de 10-15 mg.L<sup>-1</sup> d'ozone pour un temps de contact de 18 min, les composés pharmaceutiques (5 antibiotiques et 5 bêtabloquants, 4 antiphlogistiques, deux métabolites régulateurs de lipides, la carbamazépine) et les fragrances (HHCb, AHTN) testés ainsi que l'œstrone ne sont plus détectés. Cependant, les produits de contraste sont encore présents à des concentrations significatives.

Les travaux d'Ikehata et al. (2006) sont révélateurs de l'effet de l'ozonation sur les médicaments. Certains sont très réactifs à la molécule d'ozone, comme des antibiotiques, la carbamazépine, le diclofénac et le 17β-œstradiol. Certains composés pharmaceutiques sont résistants tels que l'acide clofibrigue, le diazépam et l'ibuprofène. Les composés de contraste, biologiquement stables, sont particulièrement réfractaires à l'ozonation.

Margot et al. (2011) a montré lors d'une étude pilote à la STEP de Vidy que le degré d'élimination de certaines substances est fortement amélioré par l'application d'un traitement ozonation/filtre à sable comparé à l'effet du traitement biologique seul. Sur les 39 substances détectées avec une concentration supérieure à 100 ng.L<sup>-1</sup> en entrée de STEP, 80% des substances organiques étudiées sont totalement éliminées avec une dose moyenne d'environ 5,5 mgO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> (équivalent à environ 0,9 gO<sub>3</sub>/gCOD) pour des temps de contact de 45 minutes. Lors d'un travail plus récent (Margot et al., 2013) sur la station épuration de Lausanne en Suisse, les micropolluants sont éliminés à plus de 80% avec une dose moyenne d'ozone de 5,7 mgO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> lors d'une ozonation simple.

Lors de l'étude pilote réalisée à la STEP de Wüeri, à Regensdorf (Hollender et al, 2009 ; projet Neptune), une dose d'ozone de 0,47 gO<sub>3</sub>/g COD est suffisante pour éliminer les composés avec des fonctions aromatiques activées, des fonctions amines ou des liaisons doubles comme le sulfaméthoxazole, le diclofénac ou la carbamazépine. Les composés avec une fonction amide se montrent cependant réfractaires à l'ozone. L'ozonation permet de baisser la toxicité globale.

Lors de l'application d'une dose d'ozone de 5 - 10 mgO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> pour un temps de contact de 5 minutes, le projet Armistiq rapporte le comportement suivant pour une majorité de familles de molécules (Besnault et Martin, 2011) :

- les hormones et composés pharmaceutiques sont très rapidement éliminés (90-100% d'élimination)
- les composés pharmaceutiques bêtabloquants et hypolipémiants sont assez bien éliminés (70-90% d'élimination)
- les composés pharmaceutiques Anti Inflammatoires Non Stéroïdiens (AINS) sont en partie éliminés (variation selon les molécules)
- les pesticides, certains produits pharmaceutiques, et les produits de contraste sont peu éliminés (0-30% d'élimination) (Martin-Ruel et al., 2011)

La plupart des produits pharmaceutiques et des pesticides sont donc éliminés à des concentrations en dessous de 0,1 µg.L<sup>-1</sup> par l'ozonation. Cependant, certains groupes de substances (comme les produits de contraste radiographiques, le gabapentine, et les inhibiteurs de corrosion) sont très mal éliminés et restent en concentrations élevées (>1 µg.L<sup>-1</sup>). Au cours de l'ozonation, les concentrations en nonylphénol et en diazinon ont également augmenté de plus de 20%.

### *Sous-produits de l'ozonation simple des effluents*

L'ozonation simple peut cependant être responsable de la formation de sous-produits inconnus lors de l'oxydation partielle des composés et de l'interaction de l'ozone avec les composés contenus dans la matrice des ERUs tels que la matière organique, le nitrite et d'autres composés inorganiques (von Gunten, 2003). La formation de sous-produits toxiques tels les nitrosamines mutagènes et cancérigènes type N-nitrosodiméthylamine (NDMA) (observés jusqu'à une concentration de 21 ng.L<sup>-1</sup>), de bromate cancérigène BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> à partir de bromure Br<sup>-</sup> est observée (Abegglen et Siegrist, 2012; Hollender et al., 2009; Margot et al., 2011). La formation de bromate augmente avec le pH, la température et la turbidité (Driedger et al. 2001). Pour un traitement efficace, il est préférable d'avoir de faibles concentrations en COD et en nitrite (Besnault et Martin, 2011).

De nombreux autres sous-produits sont formés au cours de l'ozonation : des aldéhydes (formaldéhyde (cancérigène), acétaldéhyde, glyoxal, etc.), des acides carboxyliques (formate, oxalate, acétate, etc.) et des cétones. Ces substances peuvent avoir des effets toxiques sur les organismes aquatiques mais elles sont généralement éliminées en grande partie lors de la filtration biologique (von Gunten, 2003).

Les sous-produits pouvant être plus toxiques que la molécule mère, le contrôle de la toxicité après ozonation est très important. Cette toxicité peut être partiellement réduite en plaçant un filtre à sable ou une filtration biologique après ozonation (Hollender et al., 2009).

D'après Andreozzi et al. (2003), le paracétamol est éliminé à 100% par ozonation à pH 2 et pH 7 à 25°C, mais seulement minéralisé à 30% à pH 2 et 45% à pH 7. Les sous-produits organiques alors formés sont les acides oxalique, glyoxilique, cétomalonique, formique. On trouve de même des taux d'élimination élevés et de minéralisation faible pour l'acide clofibrique, le bézafibrate et de nombreux composés pharmaceutiques (carbamazépine,...), avec par conséquent de nombreux sous-produits formés. Il faut alors faire attention à la toxicité de ces derniers.

La dégradation par l'ozone se montre donc très sélective pour certains groupes fonctionnels, à l'inverse du groupement hydroxyle qui réagit avec une large gamme de fonctions chimiques (Huber et al., 2005). Cependant, la voie indirecte souffre de la faible quantité de radicaux hydroxyles habituellement générés dans des conditions classiques. Les procédés d'oxydation avancée, comme l'ozonation catalytique, semblent être une voie prometteuse pour promouvoir cette génération de radicaux hydroxyles et pour l'amélioration de l'oxydation dans le traitement de l'eau. Leur emploi reste cependant limité pour des raisons de coût et de développement à grande échelle.

### **I.2.4. Ozonation catalytique**

L'ozonation catalytique fait partie des procédés d'oxydation avancée, et permet une dégradation rapide des polluants organiques, ainsi qu'une minéralisation plus efficace pour les micropolluants et la matière organique.

En comparaison avec l'ozonation seule, l'ozonation catalytique utilise des catalyseurs. Un catalyseur permet d'accélérer et d'orienter une réaction chimique thermodynamiquement possible, et se retrouve inaltéré en fin de réaction, ne modifiant pas l'équilibre thermodynamique.

Combinant les avantages de l'ozonation et de l'adsorption, elle permet de régénérer directement l'adsorbant, d'utiliser l'effet catalytique de l'adsorbant sur l'ozone et de modifier la vitesse d'oxydation en augmentant la surface d'échange grâce à un matériau poreux (Baig et Mouchet, 2010).

La bibliographie fait état de deux types de procédés d'ozonation catalytique (Beltrán, 2004; Kasprzyk-Hordern, 2003; Legube, 1999) :

- l'ozonation catalytique homogène :

La décomposition de l'ozone est catalysée par des ions de métaux de transition présents dans la solution

- l'ozonation catalytique hétérogène :

La décomposition de l'ozone est catalysée par des catalyseurs solides. La réaction se produit entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Ce type de procédé est apparu dans les années 1990.

Les composés organiques choisis dans les différentes études sont souvent ceux qui ne peuvent être dégradés que par des mécanismes radicalaires, comme les acides oxalique, pyruvique, p-chlorobenzoïque et 1,3,6-naphtalènesulfonique, ainsi que les composés aromatiques nitrés et chlorés (Nawrocki et Kasprzyk-Hordern, 2010).

#### **I.2.4.1. Activation d'ozone par un métal**

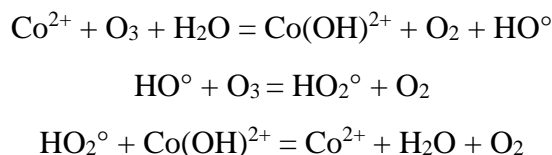
La présence d'un métal de transition permet d'accélérer la réaction d'oxydation de l'ozone sur le composé.

D'après l'étude de Pan et ses collaborateurs (Pan et al., 1984) sur le blanchiment de la pâte à papier à l'ozone, la présence d'ions métalliques a un effet sur la stabilité de l'ozone en solution aqueuse. Tous les métaux de transition, à l'exception du nickel, contribuent ainsi à la décomposition de l'ozone suivant cet ordre d'efficacité:

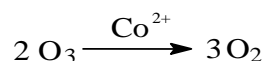


Un mécanisme catalytique est mis en évidence car la consommation d'ozone est largement supérieure à la quantité nécessaire pour oxyder les ions métalliques.

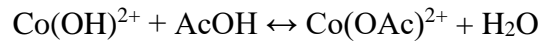
Hill (1948) retient aussi le cobalt pour la décomposition de l'ozone à la concentration de  $9 \mu\text{mol.L}^{-1}$  suivant le schéma proposé par:



Le cobalt est ainsi totalement régénéré et le bilan de la réaction peut alors s'écrire :



L'acide acétique est dans ce cas un inhibiteur à la décomposition de l'ozone à cause de son effet piègeur de radicaux (Pan et al., 1984). Concernant le Cobalt, un équilibre entre l'hydroxyle de cobalt et l'acétate correspondant apparaît :



La réduction de l'acétate de cobalt par le radical  $\text{HO}_2^\circ$  serait plus lente que celle de l'hydroxyde, créant alors un effet inhibiteur.

Les effets d'autres ions métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$  (Pan et al., 1984),  $\text{Mn}^{2+}$  (Andreozzi et al., 1992) en solution ainsi que des métaux (Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, Ir, Au, Pt, Rh) fixés sur différents supports (Charbon actif, zeolithe,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) sont aussi étudiés dans la bibliographie pour la décomposition de l'ozone (Lin et al., 2002).

Deux cas sont donc possibles : l'ozone s'adsorbe ou non sur le catalyseur. Il est donc nécessaire de prendre en compte la capacité du catalyseur à adsorber l'ozone, le décomposer, le désorber ainsi que l'activité de l'ozone sur la surface pour l'évaluation de l'efficacité du catalyseur

Les mécanismes induits par les systèmes ozone/métal ne sont pas entièrement compris dans la bibliographie, certaines études considérant que les radicaux  $\text{OH}^\circ$  ne sont produits qu'en présence de substrat organique en solution (Fontanier, 2003).

### **1.2.4.2. Ozonation catalytique en phase homogène**

L'ozonation catalytique en phase homogène est basée sur l'activation de l'ozone par des ions métalliques présents dans la solution aqueuse.

Elle consiste en deux mécanismes majeurs :

- La décomposition de l'ozone par des ions métalliques menant à la génération de radicaux libres (Piera et al., 2000)
- La formation de complexes entre les molécules organiques et le catalyseur puis oxydation de ce complexe (Beltrán et al., 2002)

Le pH de la solution et la concentration des réactifs ont une influence importante sur l'efficacité et le mécanisme de l'ozonation catalytique homogène.

Plusieurs ions métalliques semblent être des catalyseurs efficaces :  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ . La nature du métal de transition détermine le taux de réactivité, la sélectivité et la consommation en ozone (Piera et al., 2000).

Les performances de l'ozonation par les ions métalliques dépendent de la nature du substrat à oxyder : pour Duguet (1981), les ions  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  n'ont aucun effet pour la



dégradation du phénol, et Fe(II), Cr(III), Ni(II) ont un effet inhibiteur. Zn(II) et Mn(II) sont eux actifs avec une activité catalytique faible.

Pour Andreozzi et ses collaborateurs (1996, 1992), le système métal substrat Mn(II)-acide oxalique est source de radicaux  $\text{OH}^\circ$  capable d'initier le mécanisme d'oxydation radicalaire de l'acide oxalique, notamment dans des conditions de pH acide. Ce système permet aussi d'augmenter les rendements d'oxydation de la pyrazine, de la pyridine et de l'acide phtalique par rapport à l'ozonation seule.

Pour Beltrán et ses collaborateurs (2003a), les sels de cobalt permettent la minéralisation quasi-complète de l'acide oxalique.

Gracia et ses associés (1996) ont étudié les effets catalytiques de Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Zn(II), Co(II) et le sulfate de Cd(II), Ag(I), Cr(III) sur l'ozonation des substances humiques dans l'eau. Pour de forts taux d'ozone,  $4,5 \text{ gO}_3/\text{gCOT}^{-1}$  l'ozonation seule atteint  $\Delta\text{COT}=33\%$  seulement. L'ajout d'ions métalliques permet une meilleure dégradation :  $\Delta\text{COT}_{\text{Mn(II)}} = 62,3\%$ ,  $\Delta\text{COT}_{\text{Ag(I)}} = 61\%$ ,  $\Delta\text{COT}_{\text{Fe(III)}} = 51\%$ ,  $\Delta\text{COT}_{\text{Cu(III)}} = 55,1\%$ ,  $\Delta\text{COT}_{\text{Zn(III)}} = 52,2\%$ . La consommation en  $\text{O}_3$  est alors réduite par rapport à l'ozonation seule, particulièrement avec Mn(II). Le seul effet inhibiteur est observé pour Co(II) :  $\Delta\text{COT}_{\text{Co(II)}} = 30,6\%$ .

D'après Cortés et al. (2000), les ions Mn(II) et Fe(II) sont des catalyseurs efficaces pour le traitement par ozonation catalytique des dérivés du chlorobenzène, utilisant des doses d'ozone entre  $0-1,5 \text{ gO}_3/\text{gCOT}$ . L'ozonation simple à pH élevé (8,14) aboutit à une dégradation  $\Delta\text{DCO} = 18\%$  et  $\Delta\text{COT} = 8\%$  au bout de 20 min, et est améliorée par la présence de catalyseur : le système  $\text{O}_3/\text{Fe(II)}$  mène à  $\Delta\text{DCO} = 55\%$ , le système  $\text{O}_3/\text{Mn(III)}$  à  $\Delta\text{DCO} = 66\%$ . L'ozonation en présence de Fe(II) et Mn(II) réduit le COT à plus de 40%. Les composés organochlorés atteignent des taux de dégradation plus élevés en présence de catalyseur (88% vs. 60% pour les dérivés du chlorobenzène).

Pour la dégradation de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, Piera et al. (2000) ont montré que les systèmes Fe(II)/ $\text{O}_3$  et Fe(II)/UV permettent une meilleure dégradation, qui n'est complète que dans le cas d'un système UV/ $\text{O}_3/\text{Fe(II)}$  couplé, de même pour l'aniline et le 2,4-chlorophénol.

Pour Xiao et al. (2008a), la présence des ions Mn(II) seuls ou d'acide oxalique seul ne montre pas d'effet catalytique sur l'ozonation du dinitrotoluène. Cependant, l'addition couplée des deux (acide oxalique et ions  $\text{Mn}^{2+}$ ) accélère l'ozonation du dinitrotoluène.  $\text{Mn}^{2+}$  permet la

décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles et est oxydé en  $MnO_2$ , qui à son tour est réduit en  $Mn^{2+}$  par l'acide oxalique.

De même, dans une seconde étude Xiao et al. (2008b), la présence de  $Mn^{2+}$  accélère la minéralisation du 2,4 dichlorophénol, et la concentration d'ozone dissous restant basse dans le procédé, cela montre que  $Mn^{2+}$  catalyse la décomposition de l'ozone, avec la formation de radicaux  $OH^\circ$ .

#### **I.2.4.3. Ozonation catalytique en phase hétérogène**

Elle se fait en la présence des catalyseurs suivants (Nawrocki et Kasprzyk-Hordern, 2010) :

- Oxydes métalliques ( $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeOOH$ ,  $CeO_2$ )
- Métaux (Cu, Ru, Pt, Co, Pd, Zn...) fixés sur des supports ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ , charbons actifs)
- Zéolithes modifiées avec des métaux
- Charbons actifs

L'activité catalytique est basée sur l'adsorption et la décomposition de l'ozone avec la génération de radicaux hydroxyles et/ou sur l'adsorption des molécules organiques à la surface du catalyseur (Nawrocki et Kasprzyk-Hordern, 2010).

L'efficacité de l'ozonation catalytique dépend principalement :

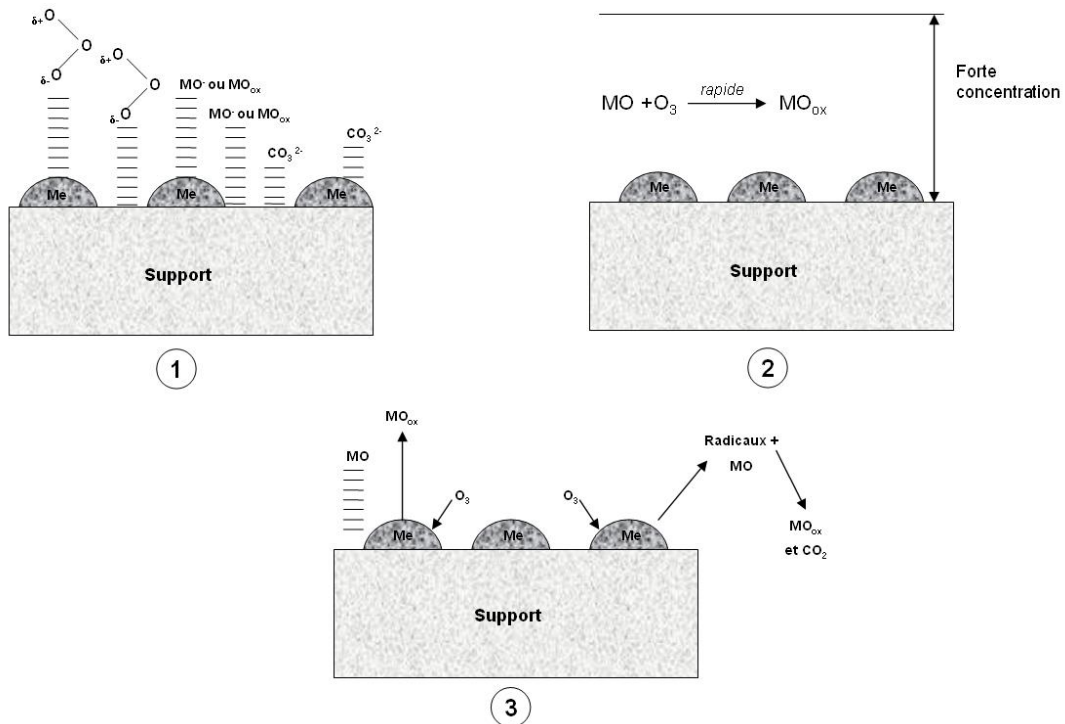
- du catalyseur et des propriétés de surface des sites actifs (capacité du catalyseur à adsorber l'ozone, à décomposer l'ozone, de l'activité de l'oxygène à la surface du catalyseur, de la capacité du catalyseur à désorber l'oxygène)
- des réactions de décomposition de l'ozone en solution aqueuse et du pH de surface

Plusieurs mécanismes sont proposés Figure I.20 (Karpel Vel Leitner et al., 1999) :

- Adsorption de la matière organique et/ou de l'ozone à la surface du catalyseur, suivie d'une oxydation puissante par l'ozone ou par les autres oxydants générés comme suit :
  - 1 : Chimisorption de l'ozone sur la surface du catalyseur impliquant la formation d'espèces réactives :
    - ⇒ sur la forme oxydée/réduite du métal déposé à la surface du support solide
    - ⇒ sur les centres de Lewis des oxydes métalliques
    - ⇒ sur un groupe hydroxyle d'oxydes métalliques non dissocié
    - ⇒ pour les charbons actifs, sur les centres basiques du catalyseur.

## Chapitre I : Etude bibliographique

- 2 : Chimisorption de la molécule organique sur la surface du catalyseur puis réaction avec l'ozone gaz ou liquide
  - 3 : Chimisorption de l'ozone et des molécules organiques, puis interaction entre les espèces chimisorbées
- Concentrations de la matière organique et de l'ozone à l'interface liquide/solide qui augmentent le taux d'oxydation.
- Oxydation de la matière organique adsorbée par l'ozone, avec régénération du catalyseur ou interaction de l'ozone avec le catalyseur, suivie de la formation de radicaux réagissant avec la matière organique



**Figure I.20.** Mécanismes possibles de l'ozonation catalytique pour un catalyseur métallique sur support (Karpel Vel Leitner et al., 1999)  
Légende : MO : matière organique, Me : Métal

Divers travaux ont été effectués sur les catalyseurs hétérogènes pour les polluants organiques. Les plus communément rencontrés sont résumés Tableau I.13.

**Tableau I.13.** Résumé des études principales utilisant l'ozonation catalytique avec catalyseur hétérogène pour la dégradation des composés organiques

	Type	Composé	Référence bibliographique
<b>Oxydes métalliques</b> MnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO	MnO <sub>2</sub>	Atrazine Acide oxalique Acide pyruvique N-méthylp-aminophenol Acide sulfosalicylique/ propionique	(Ma et Graham, 1999) (Andreozzi et al., 1996), (Andreozzi et al., 2001, 1998) (Andreozzi et al., 2000) (Tong et al., 2003)
	TiO <sub>2</sub>	Pesticides - acide fulvique Acide oxalique salicylique, succinique Naproxène, Carbamazépine	(Allemane et al., 1993), (Beltrán et al., 2002), (Rosal et al., 2008)
	Oxydes de cérium, manganèse et cobalt		(Faria et al., 2009)
<b>Oxydes métalliques supportés</b> TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Toluene	(Sekiguchi et al., 2003)
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	acide pyruvique	(Álvarez et al., 2007)
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	acide oxalique	(Beltrán et al., 2003b)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	acide oxalique	(Beltrán et al., 2005)
	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	acide fulvique	(Volk et al., 1997)
	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	diclofenac, sulfaméthoxazole, 17 α-éthynylestradiol	(Pocostales et al., 2011)
	MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO <sub>x</sub> /SBA <sub>15</sub>	atrazine – linuron	(Rosal et al., 2010)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> sur charbon actif	Sulfaméthoxazole	(Akhtar et al., 2011)
	Fe(III)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	composés aromatiques	(Al-Hayek et al., 1989)
PdO/CeO <sub>2</sub>	acide pyruvique	(Li et al., 2012)	

## Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Métaux nobles et de transition supportés</b> (Cu–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu–TiO <sub>2</sub> , Co–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru–CeO <sub>2</sub> )	Catalyseur à base de Co supporté		(Fontanier et al., 2005)
	Co sur alumine	acide pyruvique	(Alvárez et al., 2006)
	Co sur $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	acide 2,4dichlorophénoxyacétique, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, phénazone	(Lv et al., 2010)
	Ru/CeO <sub>2</sub>	acides succinique et salicylique	(Delanoë et al., 2001)
	Ce/CuO	Oxalate	(Zhang et al., 2012)
<b><u>Charbon actif</u></b>		acide oxalique	(Beltrán et al., 2002)
		Diclofenac	(Beltrán et al., 2009a)
		acide 1,3,6-naphatalène trisulfonique	(Rivera-Utrilla et Sánchez-Polo, 2002),
		effluents alimentaires secondaires, sulfaméthoxazole	(Pocostales et al., 2012, 2010),
		2,4-dichlorophénol, nitrobenzène, effluents industriels.	(Merle et al., 2010),
<b><u>Zéolithes modifiés avec des métaux</u></b>	Faujasite	2,4-dichlorophénol, nitrobenzène, effluents industriels	(Merle et al., 2009)
	faujasite bêta, silicalite, mordenite	Nitrobenzène	(Aboussaoud, 2014; Reungoat, 2007)
		trichloroéthylène	(Fujita et al., 2004)
		méthylisobornéol	(Lin et al., 2002; Sagehashi et al., 2005).

De très nombreux travaux ont été effectués sur les catalyseurs hétérogènes pour les polluants organiques des eaux naturelles ou usées (principalement constituées de substances humiques, i.e. d'acides fulviques et humiques). Le Tableau I.14 résume les différentes études utilisant l'ozonation catalytique sur les substances prioritaires et prioritaires dangereuses d'après la Directive Cadre 2013, ainsi que certaines substances émergentes :

### *Les pesticides*

- Ma et Graham (1997) montrent une meilleure oxydation de l'**atrazine** par ozonation catalytique avec l'ion Mn(II) qu'en présence de MnO<sub>2</sub> qui se révèle inefficace et de Mn(IV) qui a un effet modéré. Les mécanismes induits sont radicalaires.

Ces auteurs ont ensuite travaillé sur des effluents synthétiques dopés en **atrazine** et substances humiques, montrant les effets promoteurs et inhibiteurs des substances humiques lors de la catalyse par Mn<sup>II</sup> et Mn<sup>IV</sup>, ainsi que l'effet promoteur des petites concentrations et inhibiteur des grandes concentrations en substrat (Ma et Graham, 1999).

- Fan et ses collaborateurs (2014) étudient l'ozonation catalytique de l'**atrazine** avec des nanotubes de carbone multiparois (100 mg/700 mL de solution), qui induisent une meilleure minéralisation, accompagnée d'une baisse de la toxicité.

- Derrouiche et al. (2013) montrent que la minéralisation de l'**atrazine**, du nonylphénol, du bézafibrate, de l'érythromycine, et du métolachlore est meilleure dans le cas de filtres alvéolaires en céramique couverts de nanofibres de carbone couplés à l'ozone.

- L'élimination de l'**alachlore** est étudiée par Li et al. (2013) et Qu et al. (2004) par ozonation simple et couplée avec un catalyseur type Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-fibre alvéolaire. Les sous-produits obtenus lors de l'ozonation simple sont l'acide acétique, propionique ou oxalique. Le catalyseur améliore l'élimination du COT et engendre moins de sous-produits.

- Rosal et al. (2010) détaillent l'ozonation catalytique de l'**atrazine** et du **linuron** avec des catalyseurs type MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>x</sub>/SBA-15. Les deux catalyseurs diminuent le rapport consommation O<sub>3</sub>/ mole COT avec la formation de radicaux et les résultats les plus probants ont été trouvés avec MnO<sub>x</sub>/SBA-15.

- L'ozonation catalytique de l'**atrazine** est étudiée par Yang et al. (2014) avec du TiO<sub>2</sub> (rutil), 0,1 g.L<sup>-1</sup>. 5 produits de transformation ont été détectés, Les tests de toxicité montrent l'efficacité de la catalyse par rapport à l'ozonation simple.

- Guzman-Perez et al. (2011) étudient l'ozonation catalytique de l'**atrazine** avec du charbon actif commercial (0,5 ; 1 g L<sup>-1</sup>). Les mécanismes radicalaires induits par le procédé catalytique montrent une amélioration de l'élimination. Le pH et la dose de charbon actif sont montrés comme des inhibiteurs radicalaires.

### *Les composés pharmaceutiques*

- Le **sulfaméthoxazole** est ainsi mis en présence du système d'un charbon actif chargé en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> (MOPAC) avec de l'ozone par rapport à un système charbon actif en poudre avec

O<sub>3</sub>. Il n'y a pas de différence observée sur l'évolution du sulfaméthoxazole mais le MOPAC montre de meilleurs rendements pour l'élimination du COT (Akhtar et al., 2011).

Goncalves et ses collaborateurs (2012) montrent que le système O<sub>3</sub>/nanotubes de carbone permet de convertir totalement le sulfaméthoxazole et de réduire la toxicité.

- Le **naproxène** et la **carbamazépine** sont le sujet d'étude de Rosal et al. (2008) pour l'ozonation catalytique en présence de TiO<sub>2</sub> Degussa P<sub>25</sub> 1 g.L<sup>-1</sup>. La consommation est complète après 10-20 minutes. De meilleurs résultats sont obtenus en conditions acides.

- Le **diclofénac**, le **sulfaméthoxazole**, l'**éthynyloestradiol** sont mis en présence d'ozone et de  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisés (Pocostales et al., 2011). Une amélioration de l'élimination du DCO et du COT est observée en présence de catalyseur.

- Beltrán et al. (2009b) montrent que le **diclofénac** atteint de meilleurs taux de dégradation de COT et de toxicité lors du couplage de l'ozone en présence de charbon actif (P110 Hydractive). La présence de sous-produits est alors évitée. Une étude sur le sulfaméthoxazole est aussi effectuée par le même auteur (Beltrán et al., 2009a).

- Sui et al. (2012) observent une meilleure élimination de la **ciprofloxacine** avec le système O<sub>3</sub>/MnOx/MWCNT.

#### *Autres polluants spécifiques*

L'élimination des **détergents** PFOS et PFOA a été le sujet d'étude de Schröder et al. (2010) qui utilisent le TiO<sub>2</sub>, la céélite, et le GAC comme catalyseurs. Ils comparent le procédé d'ozonation catalytique avec différents procédés d'oxydation avancée et l'ozone avec couplage UV et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Yunrhui et al. (2007) étudient la dégradation du **diméthylphthalate** par ozonation catalytique avec Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 g.L<sup>-1</sup>), avec une amélioration par rapport à l'ozonation seule.

L'ozonation catalytique de divers **COVs** (Cumène, 1,2-dichlorobenzène 1,2,4-trichlorobenzène et de l'**ibuprofène**) est faite avec différents zéolithes (variation de ratios SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui améliorent leur dégradation (Ikhtlaq et al., 2014). La meilleure activité vis-à-vis des COVs est trouvée pour des rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés et pour des rapports faibles pour l'ibuprofène. L'optimum de dégradation est trouvé à pH acide.

#### *La matrice globale des ERUs et de larges panels de micropolluants*

- Wang et al. (2011) étudient le couplage TiO<sub>2</sub>/Zéolithe et Ozonation sur l'**eau de la rivière Songhua** avec l'analyse de 50 polluants. L'ozonation simple permet de réduire à 36 micropolluants et l'ozonation catalytique à 20 micropolluants.

- **Un panel varié de micropolluants** est étudié par Ormad et al. (2008, 2010) avec différents procédés : (Charbon actif en poudre, O<sub>3</sub> catalytique (O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). L'échelle d'élimination établie est la suivante: DDTs et pesticides organophosphorés > endosulfane ;

triazines > HCHs. Seul le couplage O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> engendre une élimination meilleure que l'ozonation simple.

- Kasprzyk-Hordern et al. (2006) étudient une **eau du robinet** enrichie en substances humiques en présence du système O<sub>3</sub>/alumine. L'alumine double l'efficacité de l'élimination de la matière organique comparé à l'ozonation seule.

- Une solution synthétique **d'acides fulviques** est utilisée par Volk et al. (1997). La matière biodégradable est le mieux dégradé par ozonation catalytique qui induit une baisse des sous-produits transformés en CO<sub>2</sub>.

- Gracia travaille sur de **l'eau de rivière** au travers de l'élimination du COT et de la couleur et du suivi des sous-produits en catalyse homogène au moyen de [MnSO<sub>4</sub>]=6.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>. L'étude de l'action d'ions métalliques variés montre que Mn<sup>2+</sup> est le plus efficace pour l'élimination du COT. Les études de Gracia et al. (2000, 1998) sur les substances humiques par ozonation catalytique hétérogène (TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) montrent une meilleure élimination en présence de catalyseur.

- Allemane et al. (1993) ont travaillé sur l'application du procédé d'ozonation catalytique CATAZONE® (catalyseur type TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur des composés variés (Atrazine, Simazine, Aldicarbe, Isoproturon, Lindane, Acide oxalique, NTA, Pyromellitique, Albumine, Cellobiose, Acide fulvique) et comparé les résultats avec un système O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- Karpel Vel Leitner et al. (1999) étudient l'ozonation catalytique en continu et semi continu de **l'acide salicylique** en présence de substances humiques et de Peptides, au moyen de catalyseur type Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/métal, TiO<sub>2</sub>/métal, attapulgate/métal.

De manière globale, il n'y a pas de changement majeur dans l'observation de l'élimination du composé donné s'il est déjà sensible à l'ozonation. L'utilisation d'un catalyseur couplé à l'ozone permet cependant d'améliorer la minéralisation d'un polluant donné. Dans le cas d'un polluant réfractaire à l'ozone simple, les seuils de dégradation atteints sont meilleurs avec l'ajout d'un catalyseur.

L'addition d'un catalyseur en présence d'ozone aboutit à des mécanismes radicalaires qui permettent d'atteindre une minéralisation plus élevée.

Les conditions opératoires telles le pH, l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la température, l'addition de composés piègeurs de radicaux, semblent déterminantes sur l'efficacité du procédé.

La plupart des études ont lieu sur des effluents dopés en micropolluant, avec des concentrations de l'ordre du mg.L<sup>-1</sup>. L'étude des polluants en conditions réelles pour des concentrations de l'ordre du ng.L<sup>-1</sup>- µg.L<sup>-1</sup> semble nécessaire pour connaître le comportement des micropolluants en conditions réelles. L'étude de la toxicité de potentiels sous-produits et de la stabilité des catalyseurs semblent nécessaire.

Enfin, l'ozonation catalytique peut être considéré couplée à d'autres procédés comme l'UV et semble alors être une alternative prometteuse.





## Chapitre I : Etude bibliographique

Résumé des études utilisant les procédés basés sur l'ozonation catalytique pour la dégradation des composés inclus dans la Directive 2013/39/EU et quelques composés émergent dans les effluents aqueux et la matrice aqueuse. (Fontanier, 2003, Ribeiro et al, 2015 ; Vallejo 2015 ; Luo, 2014)

Acide humique	[COT] = 11 mg.L <sup>-1</sup>	[Mn <sup>+</sup> ] = 6.10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> Mn <sup>2+</sup> Ag <sup>+</sup> Fe <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> Co <sup>2+</sup>	7	mgO <sub>3</sub> .mgΔCOT <sup>-1</sup> 7,2 mgO <sub>3</sub> .mg <sup>-1</sup> 6,6 mgO <sub>3</sub> .mg <sup>-1</sup> 7,7 mgO <sub>3</sub> .mg <sup>-1</sup> 6,8 mgO <sub>3</sub> .mg <sup>-1</sup> 7,1 mgO <sub>3</sub> .mg <sup>-1</sup> 7,2 mgO <sub>3</sub> .mg <sup>-1</sup> 10,1 mgO <sub>3</sub> .mg <sup>-1</sup>	(O <sub>3</sub> simple: ΔCOT = 32,6 %) ΔCOT = 62,3 % ΔCOT = 61,0 % ΔCOT = 57,3 % ΔCOT = 55,1 % ΔCOT = 52,2 % ΔCOT = 51,0 % ΔCOT = 30,6 %	Action de Mn <sup>2+</sup> est la plus efficace pour l'élimination du COT.  Etude des produits d'ozonation des substances humiques.	(Gracia et al., 1996)
Substances humiques	[COT] = 6,5 mg.L <sup>-1</sup>	TiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,5 g.L <sup>-1</sup>	7,6	gO <sub>3</sub> .gCOT <sup>-1</sup> ≈ 10	ΔCOT ≈ 47 %	L'élimination du COT par ozonation catalytique hétérogène montre une bonne efficacité. Etude de la stabilité du catalyseur	(Gracia, 2000, 1998)
Endosulfane	[S] = 8,58 μg.L <sup>-1</sup> [S] = 8,58 μg.L <sup>-1</sup>	TiO <sub>2</sub> 10 g.L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,3 8,3	4 mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> 4 mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	ΔS = 28 % (O <sub>3</sub> : 26 %) ΔS > 99,4 % (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 34 %)	Etude des systèmes O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Le couplage avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> montre de meilleurs rendements	(Prados et al., 1995)
Alachlore	[S] = 100 mg L <sup>-1</sup> -10 mg.L <sup>-1</sup>	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -fibre alvéolaire	6,3 9	12,2 mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> 40 mL.min <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> seule : ΔS: 95% pour 30 min de t <sub>c</sub> ΔCOT: 20% pour 180 min de t <sub>c</sub>  O <sub>3</sub> catalytique : ΔCOT: 75,3% pour 180 min de t <sub>c</sub>	Les sous-produits obtenus lors de l'ozonation simple sont l'acide acétique, propionique ou oxalique. Catalyseur améliore l'élimination du COT et engendre moins de sous-produits. Lorsque le pH augmente: meilleure efficacité	(Li et al., 2013)
Alachlore	[S] = 100 mg.L <sup>-1</sup>	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - fibre alvéolaire	6,5	0,488 mgO <sub>3</sub> .min <sup>-1</sup>	180 min de t <sub>c</sub> , O <sub>3</sub> seule : ΔCOT = 20% ΔCOT 60% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /O <sub>3</sub> : ΔCOT 1% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; ΔS=95%	Les sous-produits obtenus lors de l'ozonation simple sont l'acide acétique, propionique ou oxalique.  Le catalyseur améliore l'élimination du COT et engendre moins de sous-produits.	(Qu et al., 2004)
Alachlore, aldrine, atrazine, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, pp'-DDD, op'-DDE, op'-DDT, pp'-DDT, dicofol, dieldrine, diuron, endrine, α-HCH, β-HCH, lindane (γ-HCH), δ-HCH, heptachlore, dieldrine,	[S] = 500 ng.L <sup>-1</sup>	Charbon actif en poudre 10 mg.L <sup>-1</sup>	8	3 mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> seule : ΔS= 70 %  Couplage O <sub>3</sub> / charbon : ΔS=90 %	Comparaison O <sub>3</sub> simple avec : -Couplage charbon actif +O <sub>3</sub> -Chloration avec NaClO/ adsorption sur charbon actif avec pré-ozonation -Coagulation/floculation/décantation avec Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> couplé O <sub>3</sub> et chloration	(Ormad et al., 2008)
	[S] = 500 ng.L <sup>-1</sup>	1 g.L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> catalytique (O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	8	3 mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> 1,5 mg.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> simple: ΔS=23 %  O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> élimination plus faible que l'ozonation simple	- Echelles d'élimination établies: DDTs et pesticides organophosphorés > endosulphane ; triazines > HCHs  Seul le couplage O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> montre une élimination meilleure que l'ozonation simple.	(Ormad et al., 2010)

## Chapitre I : Etude bibliographique

isoproturon, simazine, terbutryne, trifluraline					O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> : ΔS= 36 %		
Atrazine Sous-produit atrazine	[S] = 10 mg.L <sup>-1</sup>	Nanotubes de carbone multiparois (100 mg/700 mL de solution)	5,2 5	50 g(O <sub>3</sub> ) m <sup>3</sup> (STP) 150 cm <sup>3</sup> (STP) min <sup>1</sup>	48% ATZ by adsorption 100% sinon (O <sub>3</sub> simple et catalytique)	- Minéralisation plus efficace avec catalyseur - Baisse de la toxicité avec le catalyseur - Effet inhibiteur du Tertio-butanol	(Fan et al., 2014)
Atrazine Nonylphénol Bezafibrate, Erythromycine, Metolachlore	[S] = 1 µg.L <sup>-1</sup> (eau réelle) [S] = 10 mg.L <sup>-1</sup> (eau ultrapure) [S] = 0,5 µg.L <sup>-1</sup>	Filtre alvéolaire en céramique couverts de nanofibres de carbone				- Test échelle pilote, laboratoire, eaux réelles - O <sub>3</sub> catalytique efficace pour la dégradation des cinq micropolluants étudiés	(Derrouiche et al., 2013)
PFOS	45 mg.L <sup>-1</sup>	Ozonation pH basique	11	O <sub>3</sub> : 3 g h <sup>-1</sup>		Pas de dégradation observée du PFOS	(Yang et al., 2013)
PFOS PFOA	0,1 mg.L <sup>-1</sup> Perméat d'une membrane de bioréacteur utilisée pour doper les expériences de POA	TiO <sub>2</sub> , Célite, GAC O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV (photo-Fenton), O <sub>3</sub> /catalyseur, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /catalyseur, O <sub>3</sub> /catalyseur/UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /catalyseur/UV		Ajout de solution de O <sub>3</sub> (400 mL)	O <sub>3</sub> seule: PFOS ΔS: 25% PFOA ΔS: 15% O <sub>3</sub> /Ce: PFOS ΔS: 55% PFOA ΔS: 15% O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> : PFOS ΔS: 40% PFOA ΔS: 20%	O <sub>3</sub> avec : -couplage UV ou H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10 % Elimination (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV), 50 % (O <sub>3</sub> /UV) -catalyseurs hétérogènes TiO <sub>2</sub> ou Célite  Meilleure performance avec le procédé Fenton et photo-Fenton : 70 % d'élimination	(Schröder et al., 2010)
DCF, SMF, ETOL	DCF : 30 mg.L <sup>-1</sup> Eau ultrapure et Effluent secondaire de STEP dopés en composés : 10 mg.L <sup>-1</sup>	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> synthétisé	5 - 9	500 mg.h <sup>-1</sup>	Effluent dopé: ΔCOT O <sub>3</sub> S: 32%, ΔCOT γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 37% ΔCOT Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 45% Solution de DCF: ΔCOT γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 65% ΔCOT Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 80%	L'adsorption seule montre de mauvais taux d'élimination Apparition d'une cinétique rapide avec O <sub>3</sub> (élimination totale en moins de 10 mins) Amélioration de l'élimination DCO et COT en présence de catalyseur Stabilité du catalyseur observée	(Pocostales et al., 2011)
Sulphaméthoxazole	50 mg.L <sup>-1</sup> 700 mL	MWCNTs Charbon actif	4,8	150 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> 50 g.m <sup>-3</sup>	ΔS =100% pour tous les cas  O <sub>3</sub> simple/ O <sub>3</sub> MWCNTs: ΔCOT =35%  O <sub>3</sub> /PAC : ΔCOT =45%	Meilleure performance catalytique MWCNT que GAC : SMX totalement converti 3-Amino-5-méthylisoxazole, p-benzoquinone sont les produits primaires de l'O <sub>3</sub> simple et catalytique Acides oxamique, oxalique, pyruvique, maléique sont les produit finaux réfractaires Mécanisme radicalaire observé ; La toxicité réduite en présence de catalyseur	(Gonçalves et al., 2012)
Naproxène, carbamazépine	15 mg.L <sup>-1</sup> Naproxène 6,51.10 <sup>5</sup> mol.L <sup>-1</sup> ; CBZ 6,35 10 <sup>5</sup> mol.L <sup>-1</sup>	TiO <sub>2</sub> Degussa P25 1 g.L <sup>-1</sup>	3-7	0,2 Nm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> , 95% pureté	ΔS : 100% O <sub>3</sub> simple ou catalytique  O <sub>3</sub> simple : ΔCOT 50%	Consommation complète après quelques minutes 10-20 minutes Meilleurs résultats en conditions acides : les intermédiaires réactionnels s'adsorbent sur les sites	(Rosal et al., 2008)

## Chapitre I : Etude bibliographique

					O <sub>3</sub> catalytique : ΔCOT 75%	acides de Lewis. Modèle cinétique du second ordre pour la dégradation des composés organique/O <sub>3</sub>	
Atrazine Linuron	Atrazine 4,5 mg.L <sup>-1</sup> (20,9 mmol.L <sup>-1</sup> ) Linuron 5 mg.L <sup>-1</sup> (20,1 μmol.L <sup>-1</sup> )  0,6–1,6 mL.min <sup>-1</sup>	MnOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnOx/SBA-15	6,5	5,0–10,0 mg.L <sup>-1</sup> 2,0–4,5 mL.min <sup>-1</sup>	MnOx/SBA-15 k <sub>O3</sub> : 0,123 ± 0,004 L.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>  MnOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> k <sub>O3</sub> : 0,0155 ± 0,0015 L.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	Adsorption des composés pas importante Réaction non-catalytique dans la phase homogène Amélioration de la production de OH° avec les catalyseurs mais augmentation du taux décomposition ozone Consommation O <sub>3</sub> / mole COT diminuée, et meilleurs résultats avec MnOx/SBA-15	(Rosal et al., 2010)
Dimethyl phthalate (DMP)	COT <sub>ini</sub> : 4,03 mg.L <sup>-1</sup> 6 mg l <sup>-1</sup>	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 g.L <sup>-1</sup>	6,6	T 15°C Dose O <sub>3</sub> : 116 mg.h <sup>-1</sup> 100 à 400 ml min <sup>-1</sup> 118 mg O <sub>3</sub> h <sup>-1</sup>	120 min de t <sub>c</sub> ΔCOT: 24% O <sub>3</sub> simple ΔCOT: 72% O <sub>3</sub> catalytique	Amélioration par rapport à l'ozonation seule Observation d'une bonne résistance du catalyseur mais lixiviation Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Yunrui et al., 2007)
Sulfamethoxazole	100 mg.L <sup>-1</sup> COT: 20,40,70 mg.L <sup>-1</sup>	Charbon actif commercial (PAC) et Chargé en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (MOPAC) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> 2 g.L <sup>-1</sup>	3 ; 7,5	48 mg.min <sup>-1</sup> 15 min  T <sub>c</sub> : 50 min	pH 3 ΔS <sub>PAC</sub> =80% ΔS <sub>MOPAC</sub> =90% pH 7,5 ΔS <sub>PAC</sub> =100% ΔS <sub>MOPAC</sub> =100% COT 20 mg.L <sup>-1</sup> ΔCOT <sub>MOPAC</sub> =86% ΔCOT <sub>PAC</sub> =78% ΔCOT <sub>O3s</sub> =37%	Modèle pseudo second-ordre et isotherme Langmuir développés  A pH faible, l'élimination du SMX est plus grande en présence de MOPAC/O <sub>3</sub> par rapport au PAC/O <sub>3</sub> pH neutre: pas de différence  Influence sur COT: MOPAC montre de meilleurs rendements, COT à 20 mg.L <sup>-1</sup> optimal	(Akhtar et al., 2011)
Diclofenac	DCF: 30 mg.L <sup>-1</sup> COT : 15 mg.L <sup>-1</sup>	Charbons actifs Darco GMI200 P110 Hydraffine	7	500 mg.h <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> simple ΔS=100% ΔCOT=40%  O <sub>3</sub> +charbon actif ΔS=100% mais meilleur taux ΔCOT <sub>Darco</sub> =90% ΔCOT <sub>P110</sub> =85% ΔCOT <sub>GMI</sub>	Meilleurs taux dégradation COT/ toxicité avec charbon actif, pas d'influence notable sur DCF  Charbon actif le plus efficace : P110 Hydraffine  pH pas grande influence  Présence de sous-produits si O <sub>3</sub> simple seulement	(Beltrán et al., 2009b)
Ciprofloxacine	30,2 μmol.L <sup>-1</sup> , 500 mL	Oxydes de manganèse Oxydes supportés sur des nanotubes de carbone (MnOx/MWCNT)	6,5,	7,2400 mL.min <sup>-1</sup> 0,40 mg.min <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> seule ΔS=25%, ΔCOT=10% MnOx/MWCNT/O <sub>3</sub> ou MnOx/O <sub>3</sub> ΔS=90%, ΔCOT=35%	MnOx/MWCNT: meilleure élimination et efficacité O <sub>3</sub> sur CP, action antibactérienne Mécanisme radicalaire OH° induit Etude de l'effet de matrice: eau potable et eau usée	(Sui et al., 2012)
Sulfamethoxazole	5 × 10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> 100 mg.L <sup>-1</sup> COT: 15 mg.L <sup>-1</sup>	Charbon actif en poudre : Darco 12–20 Hydraffine P110 GMI 2000 LaTi0.15Co0.85OCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaTi0.15Cu0.85O3 γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; γ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co (1%)	7	200- 500 mg.h <sup>-1</sup> 250 mg.L <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> simple ΔS=100% ΔCOT=40%  O <sub>3</sub> +Darco ΔS=100% ΔCOT <sub>Darco</sub> =90%	O <sub>3</sub> seule Présence d'intermédiaires: peroxyde d'hydrogène et acides carboxyliques saturés  O <sub>3</sub> catalytique : meilleur rendement en COT	(Beltrán et al., 2009b)

## Chapitre I : Etude bibliographique

						L'étude cinétique pour le système O <sub>3</sub> /charbon actif désigne la diffusion externe comme le processus limitant	
COVs : Cumène 1,2-dichlorobenzène 1,2,4-trichlorobenzène Ibuprofène Acide acétique	19,1 ± 0,5 mg.L <sup>-1</sup> 3,5 ± 0,3 mg.L <sup>-1</sup> 0,5 ± 0,1 mg.L <sup>-1</sup> 15 mg.L <sup>-1</sup> 15 mg.L <sup>-1</sup>	Zéolithes type ZSM-5 H-ZSM-5 Na-ZSM-5 avec différents ratios SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Z <sub>1000</sub> H:SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1000 Z <sub>900</sub> Na:SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =900 Z <sub>25</sub> H:SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 25 Z <sub>25</sub> Na:SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 25 5 g de catalyseur	3 7,2 13	Continu 0,1 mg.min <sup>-1</sup> : COVs 0,5 mg.min <sup>-1</sup> : ibuprofène / acide)	pH 3 IBP ΔS=10% adsorption ΔS=15% O <sub>3</sub> simple ΔS= 45% O <sub>3</sub> catalytique  pH 7,2 IBP ΔS=10% adsorption ΔS=38% O <sub>3</sub> simple ΔS= 70% O <sub>3</sub> catalytique	O <sub>3</sub> catalytique Amélioration dégradation COVs/ IBP Adsorption processus clé  Zéolithes avec rapport SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> élevés: meilleure activité pour élimination COVs Zéolithes avec rapport SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> faibles: meilleure activité pour élimination IBP Impact du pH: optimum de dégradation à pH acide	(Ikhlaiq et al., 2014)
Atrazine	10 μmol.L <sup>-1</sup>	TiO <sub>2</sub> (rutile) 0,1 g.L <sup>-1</sup>	2, 4,6 8, 10	2 L.min <sup>-1</sup> 5 mg.L <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> catalytique ΔS= 100% ΔCOT= 56%	Etude de l'impact de la dose de catalyseur, de la dose en O <sub>3</sub> , et des concentrations en atrazine 5 produits transformation ont été détectés Les tests de toxicité montrent l'efficacité de la catalyse par rapport à l'O <sub>3</sub> simple	(Yang et al., 2014)
Atrazine	4,64 × 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> (10 mg.L <sup>-1</sup> )	Charbon actif commercial 1 g L <sup>-1</sup> 0,5 g L <sup>-1</sup>	3; 5; 7	Ozone dissous: 1.042 × 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> (5 mg L <sup>-1</sup> ) tc 30 mins	ΔS=20% adsorption ΔS=55% O <sub>3</sub> simple O <sub>3</sub> catalytique ΔS= 80% k <sub>D</sub> : 2,43.10 <sup>-4</sup> -7,0. 10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	Le pH et la dose de GAC sont des inhibiteurs radicalaires. Les mécanismes radicalaires induits par le procédé catalytique montrent une amélioration de l'élimination	(Guzman-Perez et al., 2011)
Eau de la rivière Songhua – analyse de 50 polluants		TiO <sub>2</sub> /Zeolithe		28 mg L <sup>-1</sup> - 46,6 mg.L <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> simple ΔS=23,5% ΔCOT= 38%  O <sub>3</sub> catalytique ΔS=62,5% ΔCOT= 65%	Ozonation : réduction de 50 à 36 micropolluants Ozonation catalytique : réduction de 50 à 20 micropolluants Les hydrocarbures sont très bien éliminés par l'ozonation et l'ozonation catalytique Amélioration particulière pour les composé avec des groupements carboxyle, hydroxyle et carbonyle	(Wang et al., 2011)
Eau du robinet enrichie en substances humiques	28,61 mg.L <sup>-1</sup>	Alumine 30 g	8,1 7	20°C 0,4 mg.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> 3h	O <sub>3</sub> simple ΔCOD= 12-24%  O <sub>3</sub> catalytique ΔCOD= 28-56%	Bonne activité de l'alumine sur une longue période. L'alumine double l'efficacité de l'élimination de la matière organique comparé à l'ozonation seule. Les sous-produits sont aussi réduits en carbone organique biodégradable.	(Kasprzik-Hordern et al., 2006)
Solution synthétique d'acides fulviques	2,84-0,23 mg.L <sup>-1</sup>				O <sub>3</sub> simple ΔCOD= 15%  O <sub>3</sub> catalytique ΔCOD= 24%	L'ozonation catalytique induit une baisse des sous-produits transformés en CO <sub>2</sub> . La matière biodégradable est le mieux dégradé par ozonation catalytique	(Volk et al., 1997)

*Diclofénac, DCF, sulfamethoxazole, SMX, 17-ethynylstradiol, ETOL, ibuprofène: IBP, Ciprofloxacine CP, nanotubes de carbone multi-parois MWCN, PFOS, acide perfluorooctane sulfonique et ses dérivés; COT, Carbone organique total; UV, ultraviolet, COV : composés organiques volatils*

Les **procédés et brevets industriels** suivants ont été développés pour le **traitement des eaux résiduaires, industrielles et naturelles** avec des systèmes d'ozonation catalytique, dont les principaux sont :

- **ECOCLEAR®** en 1990 pour Eco Purification Systems (Campen et al., 2002) (Pays-Bas), permettant une ozonation activée par irradiation UV ou un catalyseur solide type charbon actif,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou silice, éventuellement dopé par un métal de transition.
- **CATAZONE®** (Paillard et Bigot, 1994) pour le groupe Anjou Recherche (France), fonctionnant avec un support adsorbant permettant de concentrer la matière organique, facilitant une future oxydation (selon les cas : charbon actif,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ )
- En 1997, Pak et ses collaborateurs (1997) développent un procédé de traitement d'eaux usées par oxydation catalytique ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , air) en présence d'un catalyseur hétérogène comprenant un élément sélectionné dans le groupe Ru, Co, Fe, Cu, Mn, Li ou un mélange et supporté par un oxyde de métal sélectionné dans le groupe  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  ou un mélange.
- **CHEMOX-CAT®** est un brevet publié en 1997 par Armor, Barrat, Magnotta, Xiong pour la société Air Products and Chemicals, Inc. (US), permettant une ozonation directe ou catalysée ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  solide) (Barrat et al., 1997).
- En 1998, Bradley J. (Bradley et Mva Inc., 1998) développe un procédé d'oxydation de HAPs dans les sols, boues, liquides, sables, goudrons, couplant ozone, oxydants, surfactants avec catalyseurs. Les catalyseurs peuvent être des métaux finement divisés (Fe, Ti), des alliages, des oxydes métalliques comme le  $\text{TiO}_2$ , ou des combinaisons.
- **TOCCATA®** (Baig et al., 1999), avec un catalyseur à base de cobalt (0,1-20% en masse) sur silice ou  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ , développé ci-après.
- Procédé et installation développés par **Anjou Recherche** (France) pour abattre la teneur en composés organiques indésirables des eaux industrielles de rinçage en vue de leur recyclage (Djafer et al., 2000) : la première étape est une ozonation catalytique avec un catalyseur hétérogène à base d'un oxyde mixte zircone-alumine-cuivre.

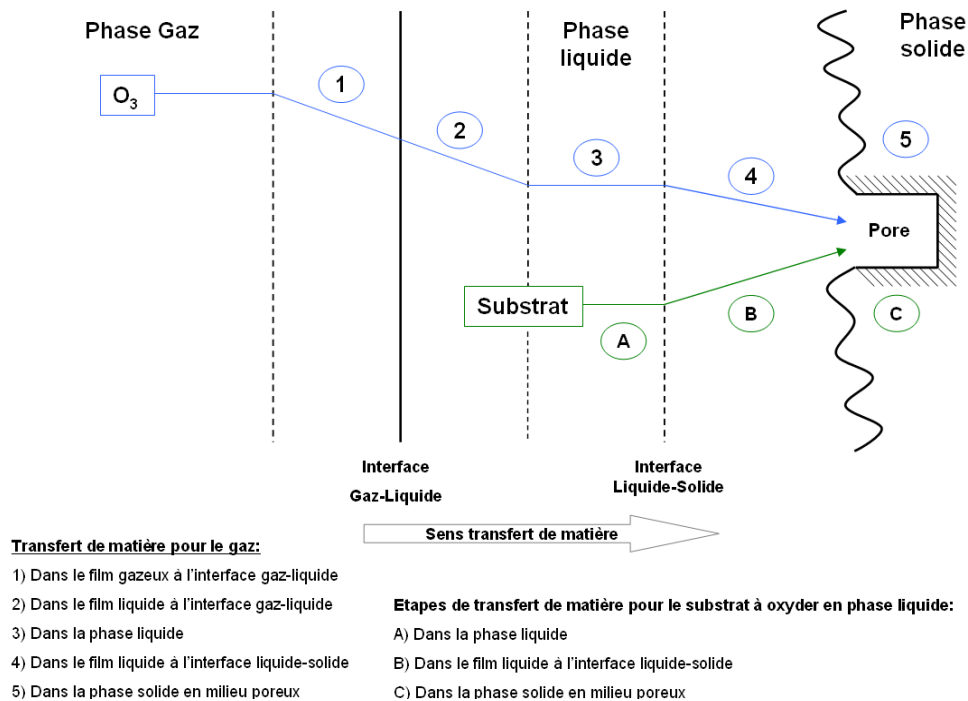
- En 2013, Rhouma dépose un brevet concernant un nouveau procédé destiné au traitement et au recyclage des fluides, notamment les eaux usées des stations de lavage, utilisant de l'ozonation catalytique (Rhouma, 2013).

- Procédé d'ozonation catalytique breveté en 2014 par Pontlevoy et ses collaborateurs, pour le traitement par ozonation d'effluents contenant des polluants organiques (Pontlevoy et al., 2014). Ils mettent en œuvre de l'ozone et un catalyseur en poudre à base de ruthénium/iridium sur un support en mousse à cellules ouvertes, solidarisé au moyen d'un liant sol-gel, sur un support constitué par de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ou un mélange.

#### I.2.4.4. Mise en œuvre de l'ozonation catalytique

La réaction d'ozonation catalytique en phase hétérogène est une réaction de **type gaz-liquide, catalysée par un catalyseur solide**. Il y a donc des **transferts gaz-liquide** pour le réactif gazeux ( $\text{O}_3$ ) et **liquide-solide** pour les deux réactifs ( $\text{O}_3$  et substrat) pour les amener à la surface du catalyseur.

Les transferts de matière entre les trois phases peuvent être représentés par la Figure I.21.



**Figure I.21.** Etapes de transfert de matière dans un réacteur triphasique (Fontanier, 2003)

Il faudra donc distinguer les transferts gaz-liquide et liquide-solide dans la suite de l'étude, pour comprendre tous les phénomènes physiques impliqués. Pour le transfert gaz-liquide, le modèle double film de Lewis et Whitman peut être utilisé (Lewis et Whitman, 1924).

Pour les transferts liquide-solide, les catalyseurs utilisés, supportés par un solide poreux comme le charbon actif, l'alumine, la silice permettent d'avoir une grande surface disponible pour la réaction. La grande partie de cette surface est située à l'intérieur du réseau poreux du grain. Il y a donc diffusion des réactifs et des produits vers les sites actifs et vers la surface des catalyseurs comme vu au paragraphe I.2.2.

L'ozonation catalytique peut alors être mise en œuvre grâce à un **réacteur triphasique gaz-liquide-solide** (Farines, 2001) :

- **Catalyseur en suspension** : le catalyseur sous forme de poudre est maintenu en suspension par agitation mécanique. Il y a donc peu d'influence des phénomènes de transfert dans la sélectivité, une bonne diffusion et de bons échanges thermiques, mais l'inconvénient de la séparation des phases en sortie de traitement est problématique (décantation).

- **Lit entraîné/fluidisé** : le solide est finement divisé, sous forme de poudre de granulométrie moyenne égale à quelques centaines de micron, et est mis en suspension dans la phase liquide sous l'effet de l'écoulement ascendant des fluides. Alors que les deux phases fluides ressortent en haut du réacteur, le solide n'est pas entraîné et reste à l'intérieur sous forme de couche fluidisée.

Il n'y a pas de gradient de concentration ni d'instabilité thermique. La petite taille des molécules ne pose pas le problème de la diffusion intraparticulaire. Cependant, l'attrition des grains de catalyseurs affecte ce type de fonctionnement, et le problème de séparation de phases se pose à nouveau car les particules sont entraînées par le fluide.

- **Lit fixe** : le catalyseur est constitué d'un empilement de particules de l'ordre du millimètre de diamètre, compact et immobile, pour une mise en œuvre à co-courant ascendant (ou descendant) eau et gaz ozoné, ou contre-courant. Le co-courant ascendant est le plus fréquent industriellement.

La vitesse de réaction est plus élevée que pour le réacteur à lit fluidisé car il y a une importante quantité de solide par volume de réacteur et la conception et la mise en œuvre sont plus simples. Il y a peu de rétro-mélange et de zone réactionnelle morte. La séparation du catalyseur est plus simple que pour les deux configurations précédentes, et implique une économie en catalyseur lors de l'application du procédé. Les principaux inconvénients résident dans une mauvaise distribution de phase, et des limitations diffusionnelles générées par des problèmes de transfert à cause de la taille des grains (trop grande).



Le procédé à **lit fixe** permet des vitesses de réaction plus élevées, induit des effets de rétro-mélange moins importants, et implique une conception et une mise en œuvre plus simple (pas de séparation nécessaire pour conserver le catalyseur). La meilleure séparation du catalyseur du milieu à traiter est un avantage important, permettant d'éviter toute trace de catalyseur dans les eaux traitées et rejetées dans l'environnement et revient à des réductions de coût de mise en œuvre.

### **I.2.4.5. Le procédé TOCCATA®**

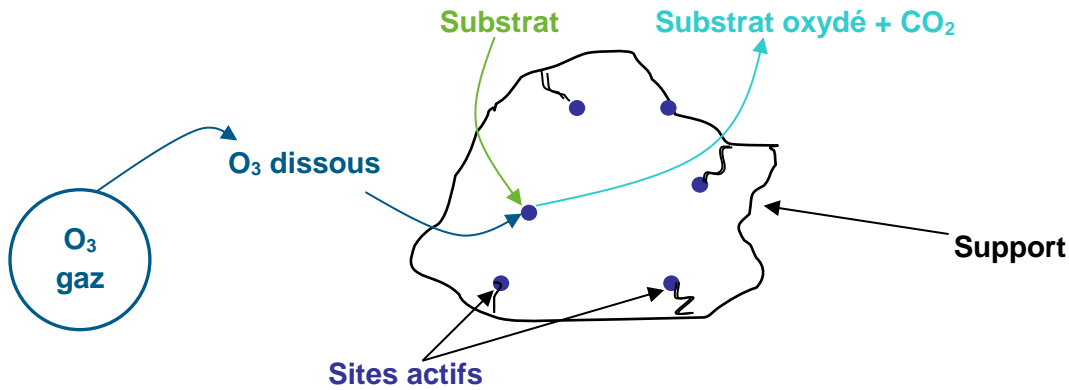
Le procédé **TOCCATA®**, « TOC removal by CATALytic process » est la technologie développée par la société Degremont en 1999 (Baig et al., 1999).

Ce procédé a pour but de dégrader partiellement ou totalement la DCO soluble organique réfractaire aux traitements biologiques, comme la pollution résiduelle en sortie d'un traitement biologique, ou celle issue d'effluents plus ou moins concentrés contenant des polluants toxiques interdisant tout traitement biologique (Degremont, 2005).

Ce procédé est un procédé d'oxydation avancée, basé sur la génération d'un oxydant secondaire plus réactif que l'ozone à partir de l'interaction de l'ozone avec un catalyseur solide. Ce **catalyseur en grains** est composé de **cobalt sur un support de silice** (Baig et al., 1999).

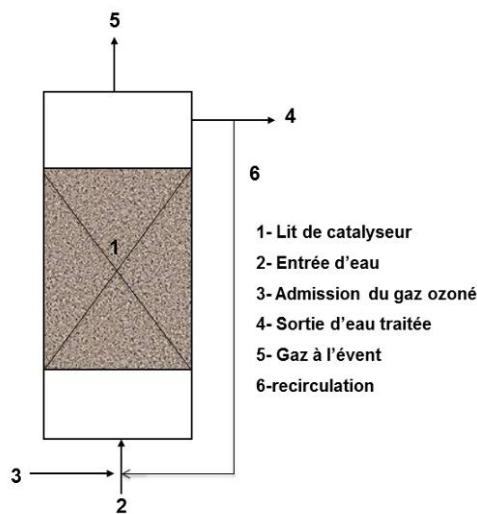
Ce procédé se distingue des autres procédés d'oxydation avancée car il active l'ozone par un catalyseur métallique original pour former dans le milieu une espèce solide oxydée très réactive afin d'assurer l'oxydation d'un large spectre de composés organiques. Le phénomène est contrôlé par le catalyseur et n'est que peu influencé par les composés piègeurs de radicaux (Legay, 1998).

Il y a donc contact de trois phases : eau à traiter, catalyseur solide et ozone gazeux. Après les étapes de diffusion des réactifs vers le catalyseur et d'adsorption de l'ozone dissous et des molécules organiques sur les sites actifs de la surface du catalyseur solide abordées précédemment, il y a réaction chimique catalytique d'oxydation. Intervient ensuite la désorption des produits de la surface du catalyseur vers le milieu liquide et la diffusion des produits à partir du catalyseur (Figure I.22).



**Figure I.22.** Principe de la catalyse de contact TOCCATA®

Ce réacteur a été développé et utilisé sur différents effluents d'eaux résiduares industrielles lors de diverses études (Farines, 2001; Fontanier, 2003; Fontanier et al., 2006, 2005; Legay, 1998) : effluents provenant des lixiviats de décharge, de l'industrie cosmétique, de l'automobile, papetiers et agroalimentaires. Il a permis d'obtenir des rendements d'oxydation plus poussés qu'avec l'ozonation simple. Un schéma simplifié est proposé Figure I.23.



**Figure I.23.** Schéma de principe du réacteur TOCCATA® à lit fixe

Le choix technologique s'est porté sur un procédé en **lit fixe** pour les avantages expliqués au paragraphe précédent, cependant, ce procédé peut aussi être mis en œuvre sous forme de lit fluidisé.

Le choix de circulation, **co-courant ascendant**, permet d'éviter les problèmes de distribution de la phase liquide dans le lit catalytique, et assure un bon mouillage des grains de catalyseur par la phase liquide dans l'ensemble du lit. L'utilisation du lit de catalyseur y est alors maximale, avec une bonne rétention de liquide.

Une **recirculation** permet éventuellement d'assurer une vitesse liquide suffisante pour assurer le régime turbulent, propice aux transferts de matière.

Cependant, il faudra tenir compte de la perte de charge importante engendrée par ce type de configuration, ainsi que de l'entraînement et donc de l'attrition des particules de catalyseur, et de la perte d'efficacité à long terme.

Ce type de configuration a déjà été appliqué par Fontanier (Fontanier et al., 2005) sur 30 composés organiques présents dans des eaux industrielles. Les conditions opératoires ont consisté en 6h d'ozonation dans le réacteur en mode semi-continu, avec une concentration en ozone de 100 mg.L<sup>-1</sup> NTP, un flux gazeux de 20 L.h<sup>-1</sup> (NTP) et un temps de contact de 30 minutes, i.e une dose d'ozone de 633 mg.h<sup>-1</sup>. Les composés sont introduits à une valeur initiale en COT de 200 mg.L<sup>-1</sup>. Les principaux résultats lors de l'ozonation simple et catalytique des composés sont résumés Tableau I.15.

*Tableau I.15. Résultats de l'ozonation simple et catalytique de Fontanier avec le procédé TOCCATA®*

	Ozonation simple		Ozonation catalytique	
	ΔCOT (%)	ΔDCO (%)	ΔCOT (%)	ΔDCO (%)
Acide acétique	-	-	56,5	53,6
Acide propionique	-	-	77,3	84,2
Acide butyrique	-	-	75,5	78,1
Acide hexanoïque	-	-	80,2	80,4
Acide oxalique	-	-	73,3	82,1
Acide succinique	-	-	86,8	84,5
Acide lactique	-	-	81,2	79,5
Acide chloroacétique	5,2	0	97,2	94
Acide dichloroacétique	0	1,4	96,9	89,5
Acide sulfonique (p)-Toluène	42,9	69,4	88,5	91,7
Phénol	71,6	93,4	96,0	98,5
Chlorophénol	52,5	76,3	98,0	97,4
Trichlorophénol	57,2	72,9	98,5	96,6
Guaiacol	34,4	66,1	96,9	100
Syringaldéhyde	40,0	67,3	97,5	97,5
Vanilline	39,3	69,2	97,3	100
Catéchol	54,4	81,3	93,3	100
Pyridine	53,3	-	87,7	-
Glycine	91,9	91,5	89,9	95,9
Triethanolamine	94,8	97,8	96,5	98,1
EDTA	90,9	96,8	80,9	95,5
DTPA	82,4	95,8	83,6	96,6
Glucose	26,2	60,7	95,6	100
Galactose	36,1	71,6	95,7	99,5
Arabinose	31,8	67,5	96,6	100
Xylose	31,1	66,7	92,2	100

Le procédé TOCCATA<sup>®</sup> a permis d'éliminer les composés organiques totalement inertes à l'ozone et d'améliorer les efficacités de réaction dans le cas de composés réactifs à l'ozone seul. L'élimination des polluants correspond à une minéralisation quantifiée par les carbonates recouverts en sortie gaz de réacteur. Les taux de conversion du COT s'approchent de 90% pour la plupart des composés.

### **I.3. Conclusion**

La problématique des micropolluants persistants dans les traitements de stations d'épuration provient de l'occurrence de HAPs, de produits de contraste, de certains médicamenteux (carbamazépine), d'alkylphénols (4-NP) et de certains pesticides (AMPA). Ceux-ci sont à éliminer ou réduire en sortie de STEP afin de respecter la législation nationale et européenne. Ce sont notamment les substances définies comme prioritaires et prioritaires dangereuses par la DCE. Ils sont nombreux et ont des propriétés et des comportements variés.

Les procédés actuels (même l'ozonation) n'aboutissent pas à une minéralisation suffisante pour respecter les réglementations. Il faut donc chercher soit à réduire les usages à la source, et/ou améliorer les traitements existants, et/ou à compléter le traitement des eaux usées par une étape de traitement supplémentaire.

Dans ce cadre, de nouveaux procédés peuvent être appliqués : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Ils consistent en des procédés de traitement d'eau qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant (et moins sélectif) à partir d'un oxydant primaire, principalement des intermédiaires radicalaires très réactifs, comme les radicaux hydroxyles ( $^{\circ}\text{OH}$ ). Ils permettent d'obtenir des rendements d'oxydation poussés pour les polluants réfractaires à l'oxydation (même avec l'ozone).

Le procédé d'ozonation catalytique fait partie de ces POAs car il utilise un catalyseur permettant la décomposition de l'ozone et la formation de radicaux hydroxyles. Il permet donc une dégradation rapide, ainsi qu'une minéralisation plus efficace pour les micropolluants et la matière organique. Il met en jeu trois phénomènes physico-chimiques complexes : l'ozonation, l'adsorption et la réaction catalytique.

Un point sur l'ozonation simple et l'adsorption a donc été effectué au sein de ce chapitre afin de comprendre l'influence des procédés découplés sur l'ozonation catalytique.

Deux types d'ozonation sont distingués: homogène, avec des ions métalliques de transition présents dans la solution ou hétérogène, catalysé par des catalyseurs solides (Oxydes métalliques, métaux fixés sur des supports, zéolithes modifiées avec des métaux, charbons actifs).

## Chapitre I : Etude bibliographique

De nombreuses études ont été effectuées et différents brevets et procédés ont été développés, dont le procédé TOCCATA<sup>®</sup>, qui consiste en un procédé d'ozonation catalytique, avec un catalyseur composé d'atomes de cobalt.

La problématique des micropolluants organiques persistants dans les ERUs n'a pas encore été traitée par le procédé TOCCATA<sup>®</sup>, qui a été testé jusque-là sur des eaux industrielles. Le procédé qui sera développé pour étudier la dégradation de ces micropolluants consiste en un réacteur triphasique en lit fixe, avec catalyseur hétérogène (Cobalt sur silice), à co-courant ascendant, et recirculation. Cette thèse consiste en l'application du procédé TOCCATA<sup>®</sup> aux micropolluants des effluents urbains.

Après cet état de l'art, de nombreuses questions sont à étudier au cours de cette thèse quant à l'efficacité du procédé sur les micropolluants organiques persistants, les transferts de matière impliqués, le rôle et les mécanismes liés au catalyseur, les facteurs d'influence, ainsi que l'activité à long terme du catalyseur. Ce travail va donc aborder ces nombreuses problématiques.

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

---

## Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre regroupe toutes les informations sur les matériels et les méthodes utilisés au cours de ce travail. Il présentera tout d'abord l'installation pilote d'ozonation. Les méthodes d'analyse globales et locales des solutions aqueuses seront détaillées, ainsi que celles de caractérisation des matériaux adsorbants.

## II.1. Installation d'ozonation

Le montage expérimental utilisé au cours de ce travail est un réacteur triphasique opérant à co-courant ascendant de liquide et de gaz, pouvant fonctionner selon deux modes : semi-continu et continu.

### *Description générale du montage*

L'installation se compose de cinq parties essentielles (schémas du pilote expérimental Figure I.24 et photos Figure I.25) :

- le générateur d'ozone (ou ozoneur), alimenté par de l'oxygène de pureté alpha
- les réacteurs d'ozonation fonctionnant individuellement en parallèle
- les analyseurs d'ozone : dosage de l'ozone gazeux en amont et en aval des réacteurs d'ozonation, et dosage de l'ozone dissous en dérivation du réacteur
- les bacs de stockage de liquide avant et après traitement
- le destructeur thermique d'ozone gazeux résiduel avant rejet de l'atmosphère

Tous les raccords sont en téflon et acier inox pour être étanches et résistants à l'ozone. L'échantillonnage des solutions liquide se fait en bas de colonne.

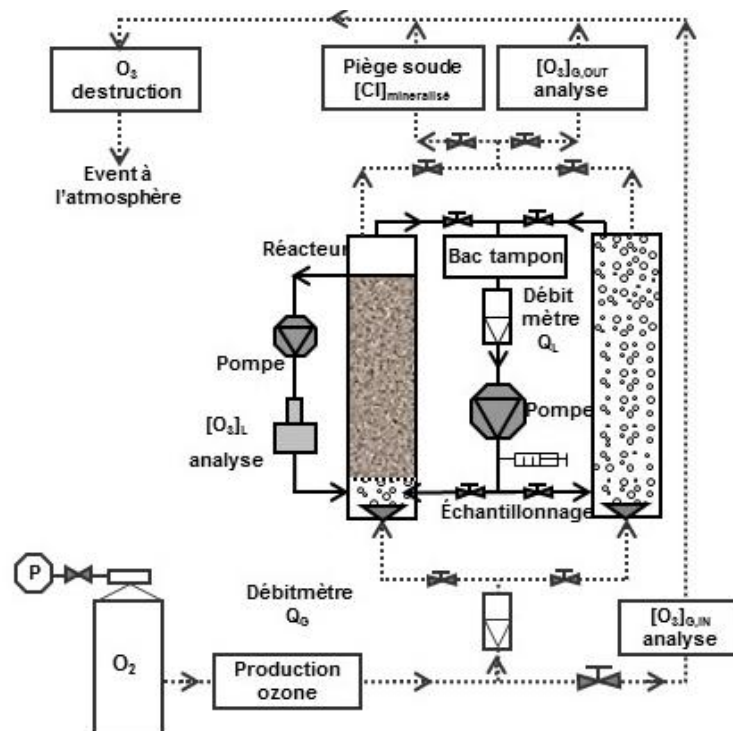
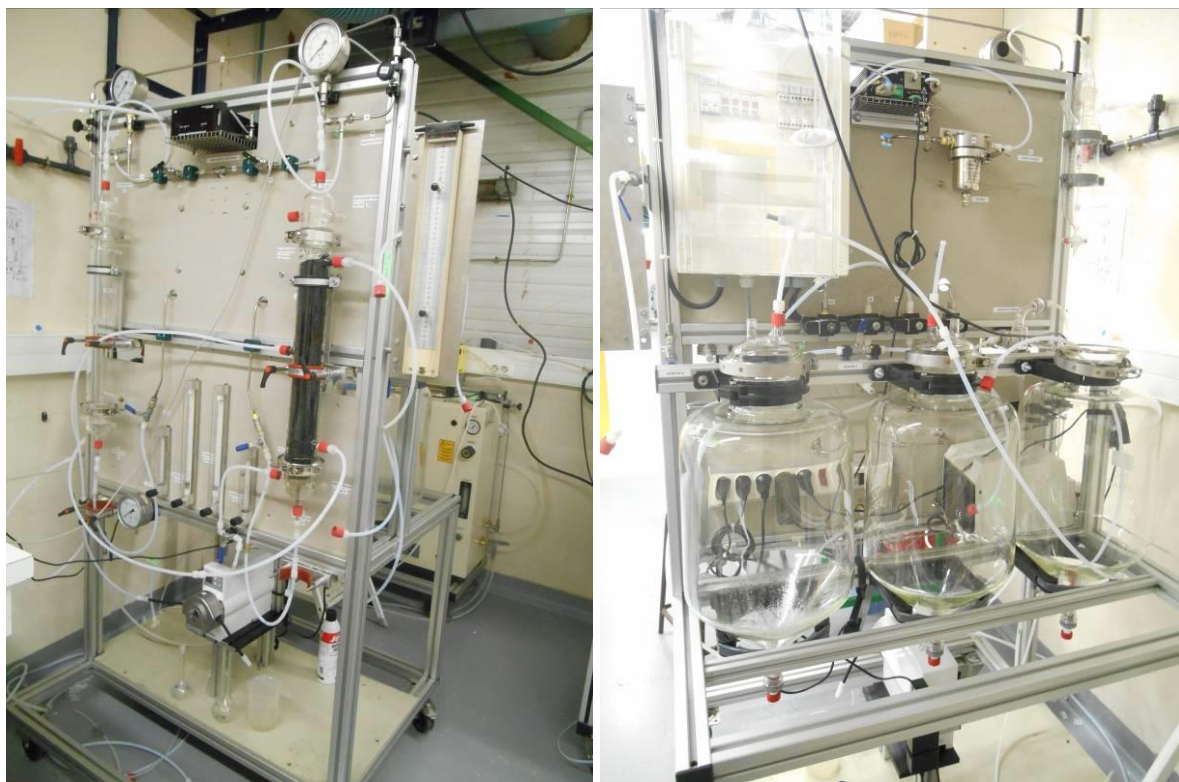


Figure I.24. Schéma de l'installation en mode semi-continu





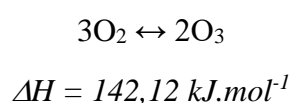
*Figure I.25. Photographies du pilote expérimental (face avant, face arrière)*

### **Générateur d’ozone**

L’ozone est un gaz thermodynamiquement instable, il est donc nécessaire de le créer sur site par activation électronique de l’oxygène (Degrémont, 2005).

Une bouteille d’oxygène alpha et un ozoneur de la marque Ozonia, de type OZAT CFS-1/3 2G sont utilisés. L’ozone est généré en transformant une partie des molécules d’oxygène au sein d’un espace situé entre deux électrodes recouverte d’un matériau diélectrique solide de permittivité élevée. Lorsque l’on applique un courant alternatif haute tension aux bornes des électrodes, des micros-décharges se produisent au niveau de la fente de décharge. Le bombardement d’électrons induit permet de dissocier les molécules de dioxygène en atomes d’oxygène. Certains atomes vont alors se recombier avec les molécules de dioxygène restantes ( $O_2$ ) et former de l’ozone ( $O_3$ ). C’est le principe de « décharge à barrière diélectrique ». L’ozone formé peut cependant subir des réactions d’ionisation provoquées par l’impact électronique, et alors se décomposer en oxygène, ceci est particulièrement favorisé aux hautes températures.

L’équation globale de formation de l’ozone s’écrit :



La concentration en ozone du gaz en sortie du générateur est exprimée par rapport au débit massique total du gaz sortant (% massique) ou sous forme de masse d’ozone produite par

volume de gaz sortant ( $\text{g.Nm}^{-3}$ ). Seule une partie de l'énergie appliquée aux électrodes peut être utilisée pour produire de l'ozone et le reste est dissipé sous forme de chaleur. Les modules de génération d'ozone sont refroidis avec de l'eau afin d'évacuer efficacement la chaleur dissipée par le processus. La génération d'ozone est très sensible à la température de l'eau de refroidissement et à la qualité du gaz entrant. Plus la température sera faible, plus l'efficacité de génération d'ozone sera élevée.

L'ozoneur utilisé est un ozoneur applicable à échelle industrielle et se révèle très efficace. Sous une pression de fonctionnement de 1,5 bar, la concentration minimale obtenue en sortie pour un débit minimal de  $6 \text{ L.h}^{-1}$  est de  $30 \text{ g.Nm}^{-3}$  grâce à un système de by-pass du gaz entrant. Les concentrations maximales utilisées sont de l'ordre de  $140 \text{ g.Nm}^{-3}$ .

### ***Réacteurs d'ozonation***

Le pilote est constitué de deux réacteurs colonne en verre fonctionnant en parallèle, de manière individuelle, avec un réacteur rempli de catalyseur TOCCATA® permettant un contact triphasique et l'autre vide afin d'effectuer des réactions en mode diphasique. Le dimensionnement des réacteurs s'est fait suite à des thèses précédentes : 50 cm de hauteur et 6 cm de diamètre.

Le catalyseur, préalablement tamisé à 1 mm, est supporté par une grille en téflon d'épaisseur 4,5 mm, présentant des perforations de 0,9 mm de diamètre, espacées de 2 mm avec un taux de vide de 15,4%.

Les réacteurs sont utilisés en mode co-courant ascendant : l'injection de liquide est effectuée au circuit de circulation grâce à une pompe (Hirschman, Rotarus® flow 50), et un poreux de distribution du gaz en bas de colonne permet l'injection d'ozone.

La pression est contrôlée en tête de colonne grâce à des manomètres et est réglée à 0,2 bar relatif afin de permettre la circulation du gaz de sortie dans l'analyseur en sortie d'ozone et également de favoriser la dissolution de l'ozone. L'ozone en sortie passe soit au travers d'un filtre avant analyse afin de ne pas altérer le fonctionnement de l'analyseur, ou dans le piège à soude.

Grâce à un jeu de vannes électrocommandées, les réacteurs peuvent fonctionner en mode semi-continu avec une recirculation totale du liquide par l'intermédiaire d'un bac tampon ou en mode continu avec une possible recirculation d'une partie du liquide.

### ***Mesure d'ozone gazeux***

La mesure de l'ozone gazeux est réalisée en continu avec deux analyseurs d'ozone de type BMT 964 (BMT MESSTECHNIK) placés en amont et en aval du réacteur. Ceux-ci fonctionnent par spectrophotométrie UV, car l'ozone absorbe les rayons UV, pour une longueur d'onde d'absorbance maximale de 253,7 nm.

L'erreur est inférieure à 0,5% et les analyseurs peuvent mesurer des concentrations de 2 à 600 g.Nm<sup>-3</sup>, avec un temps de réponse de 0,3 secondes. L'acquisition se fait en ligne grâce à un ordinateur.

### ***Mesure d'ozone dissous***

La mesure d'ozone dissous est réalisée en continu grâce à une sonde de mesure d'ozone dissous Orbisphère 31330, en acier inox avec une tête de sonde en titane et une membrane 2956A d'épaisseur 25 µm. Elle est reliée à un boîtier d'acquisition Orbisphère 410 connecté à un ordinateur permettant l'acquisition des données. Un débit de 200 mL.min<sup>-1</sup> est nécessaire pour assurer une bonne diffusion de l'ozone à travers la membrane jusqu'à l'électrode et obtenir une mesure correcte. La sonde peut mesurer des concentrations entre 0 et 50 mgO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. Le temps de réponse à 90% est de 30 secondes à 25°C et pour une précision de 5% après étalonnage dans l'air.

### ***Piège à soude pour captage du CO<sub>2</sub> formé***

Les composés issus de la réaction de minéralisation de la matière organique et du stripping se retrouvant dans le gaz de sortie sont principalement H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Un barboteur contenant 1 L de solution de NaOH à pH 12 est placé sur le circuit gaz en sortie du réacteur. Le CO<sub>2</sub> est entraîné par stripping dans le flux gazeux et piégé dans le barboteur, formant ainsi des carbonates. La quantité de carbonates piégés est mesurée par un dosage de carbone inorganique CI par la suite. Le carbone disparu de la solution ( $\Delta$ COD ;  $\Delta$ CID) et celui retrouvé sous la forme de carbonate dans le barboteur (CI<sub>minéralisé</sub>) peuvent être ensuite comparés par bilan carbone.

### ***Détection des fuites d'ozone***

L'ozone étant un gaz corrosif et dangereux, il est nécessaire de s'assurer des bonnes conditions d'expériences, et se placer en-dessous des seuils de dangerosité dans l'atmosphère de travail. Un détecteur d'ozone ambiant BE ATEX GasAlert Extrême O<sub>3</sub> est utilisé à ces fins.

Les fuites au niveau des différents raccords sont détectées grâce à des bandes de papier imbibées d'une solution d'iodure de potassium (KI) à 2 g.L<sup>-1</sup> qui se colorent en bleu, caractéristique du diiode formé.

### ***Destruction d'ozone gazeux résiduel***

L'ozone résiduel est détruit grâce à un destructeur thermique (T=350°C) avant rejet à l'atmosphère (Trailigaz, modèle FDLO).

## II.2. Méthodes d'analyse des solutions aqueuses

### - Analyse globale de la pollution

#### o COD : carbone organique dissous.

Le carbone organique est la quantité de carbone atomique présent dans les molécules organiques de la solution. Le carbone organique total (COT) englobe le carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP). Avant passage dans le COT-mètre, l'échantillon est préalablement filtré sur une membrane de diamètre de pores 0,45  $\mu\text{m}$  afin d'éliminer le COP.

Les analyses de COD ont été réalisées avec un analyseur Shimadzu TOC-V<sub>CSH</sub>, fonctionnant avec la méthode NPOC : « Non Purgeable Organic Carbon ». Cette méthode permet de doser le carbone issu de composés organiques présents dans l'échantillon, excepté les composés organiques volatils (COVs). Le carbone inorganique présent en solution est éliminé par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 2 mol.L<sup>-1</sup>, conduisant à la formation de CO<sub>2</sub> qui sera dégazé grâce à de l'air reconstitué (80% de diazote (N<sub>2</sub>) et 20% de dioxygène (O<sub>2</sub>)). Les COVs sont aussi entraînés lors de cette phase. L'échantillon contenant alors seulement la matière organique dissoute est injecté dans le four du COT-mètre, qui contient un catalyseur en platine déposé sur un support d'alumine en billes. Les matières organiques sont oxydées par voie thermique à 680 °C en présence d'air reconstitué. La quantité de CO<sub>2</sub> produite par cette oxydation est mesurée par spectrophotométrie infrarouge. Le fonctionnement du COT-mètre est résumé Figure I.26.

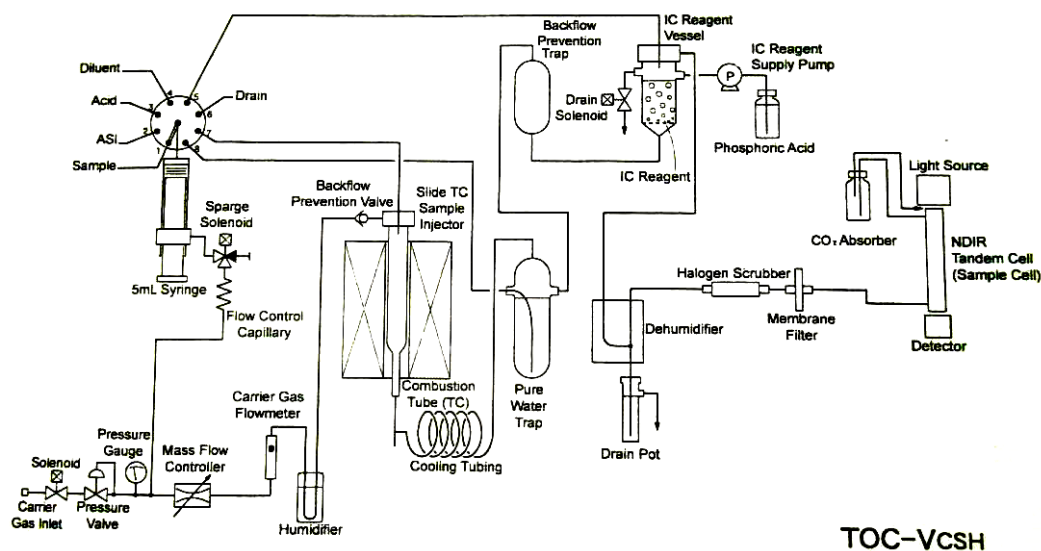


Figure I.26. Schéma de fonctionnement du COT-mètre

Le COT-mètre est étalonné une fois par mois avec de l'hydrogénophthalate de potassium pour une gamme de concentration de 0 à 10 mg.L<sup>-1</sup> avec un volume d'injection de 150  $\mu\text{L}$ .

### ○ *CI : carbone inorganique*

Le carbone inorganique est aussi mesuré grâce au COT-mètre. Le carbone inorganique mesuré représente le carbone contenu dans les carbonates et le dioxyde de carbone dissous dans l'eau. L'échantillon est acidifié avec un peu d'acide phosphorique à 25% afin d'obtenir un pH inférieur à 3, et tous les carbonates sont transformés en CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> dissous dans l'échantillon est dégazé grâce à de l'air reconstitué qui ne contient pas de CO<sub>2</sub> au préalable. La quantité de CO<sub>2</sub> récupérée est mesurée par spectrophotométrie infrarouge. L'étalonnage est réalisé avec un mélange d'hydrogencarbonate de sodium et de carbonate de sodium.

Cette méthode permet de mesurer le carbone inorganique dissous (CID) de la solution et le carbone minéralisé dans le piège à soude (CI).

### ○ *Spectrophotométrie UV*

La spectrophotométrie UV permet d'obtenir une information globale sur les composés organiques présents en solution. L'absorbance traduit la présence de certains groupes fonctionnels organiques. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible V-530 (Jasco, France) avec une incertitude sur l'absorbance de +/- 0,002. Le suivi des spectres UV au cours d'une expérience permet d'avoir des renseignements sur l'efficacité du procédé sur différents groupes fonctionnels.

Par ailleurs, certaines longueurs d'onde seront particulièrement étudiées, car elles correspondent à des groupes fonctionnels spécifiques (Silverstein et al., 1998) :

- A 210 nm, il y a absorption par les groupements aldéhyde, carboxyle, ester, nitrite, et d'autres composés organiques, mais aussi des nitrites ou nitrates.
- La longueur d'onde 254 nm est caractéristique des composés aromatiques, qui sont particulièrement intéressants pour notre étude, car leur dégradation par ozonation simple est sélective.
- A 280 nm, on trouve les groupements fonctionnels suivants : aldéhyde, azo, cétone, nitrate, tryptophane. Cette longueur d'onde est donc caractéristique de la présence de protéines car le tryptophane est un acide aminé qui entre dans la composition des protéines.

### ○ *Analyses LC-OCD*

Les mesures ont été effectuées par le laboratoire Dr Huber, avec la méthode LC-OCD (Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection method). Le principe de séparation repose sur la chromatographie d'exclusion de taille, suivie d'une multidétection avec la mesure du carbone organique, de l'absorbance UV à 254 nm et des liaisons azote organiques (OND). Toutes les valeurs de concentration sont exprimées en masse de carbone organique. Les chromatogrammes sont effectués sur la base de l'intégration d'aires utilisant le programme ChromCALC. Dans de nombreux échantillons, la fraction acide contient des acides humiques de faible masse

moléculaire, qui sont soustraits par ChromRES sur la base du rapport SAC/OC (SAC : absorbance à 254 nm, OC : carbone organique).

Le COD est la valeur obtenue après filtration sur une membrane de 0,45 µm. Le COH, carbone hydrophobe, est la différence entre le COD et la valeur de COD chromatographique (CCOD). Le CCOD est la valeur obtenue par intégration de l'aire du chromatogramme total, il se décline sous la forme de :

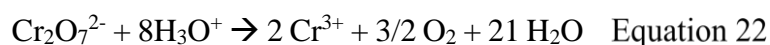
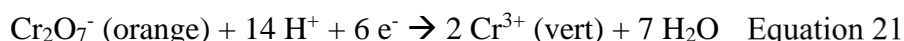
- matière organique réfractaire (MOR): humiques (HS), de sous-produits des HS (BB)
- matière organique biogénique (MOB) : biopolymères (BP), acides organiques et éléments neutres à faible poids moléculaire (AO et NEU respectivement)
- matière organique synthétique (MOS) (floculants, additifs, ...)

Les colloïdes inorganiques sont seulement visibles par détection UV et représentent les polyélectrolytes, polyhydroxides et oxihydrates de Fe, Al, S ou Si inorganiques chargés négativement. Le rapport spécifique UVA, SUVA (SAC/COD), est un paramètre qui permet d'évaluer l'aromaticité de l'échantillon.

### ○ *Demande chimique en oxygène*

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables d'un échantillon, dans les conditions fixées par la norme NFT 90-101 (Octobre 1988). Cette consommation est principalement liée à l'oxydation chimique (le plus souvent totale) des matières organiques de l'échantillon.

Les tubes DCO 'Low Range' (0-150 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>), qui contiennent une quantité connue de bichromate de potassium en milieu acide en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent), sont introduits dans un four à 150°C pendant deux heures après introduction de 2 mL de solution à analyser. En milieu acide, les matières organiques sont oxydées par le bichromate de potassium qui est réduit dans le même temps, selon l'Equation 21.



Le bichromate de potassium est mis en excès et on dose ce dernier par colorimétrie, qui est rendue possible par la différence de couleurs entre le Cr VI (orange) et le Cr III (vert).

Le suivi se fait ensuite par spectrophotométrie à 420 nm pour la disparition du chrome VI ou à 600 nm pour l'apparition du chrome III. La limite de détection de cette mesure est de 10 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. La mesure est convertie en équivalent oxygène à partir de la stœchiométrie définie Equation 22.

### ○ *pH*

Un pH-mètre pH 538 WTW et une électrode pH de type Sentix® 41 WTW sont utilisés pour mesurer le pH des échantillons collectés.

### ○ *Conductimétrie*

La conductivité des échantillons est mesurée par un conductimètre de laboratoire WTW, modèle LF538, et une électrode WTW TetraCon 323.

### ○ *Matières en suspension*

La quantité de Matières En Suspensions (MES) est mesurée en  $\text{g.L}^{-1}$  grâce à une balance dessicatrice (Sartorius MA 145). Un filtre papier avec une porosité de  $0,45 \mu\text{m}$  est préalablement mouillé et déposé sur cette balance, puis séché à  $105^\circ\text{C}$ . On filtre 200 mL de l'échantillon à doser grâce à un filtre Büchner avec le filtre préalablement pesé. Le filtre est alors séché à nouveau sur la balance dessicatrice. La soustraction des deux poids filtre vierge – filtre chargé permet de déduire la quantité de MES contenue dans les 200 mL.

### ○ *Dosage du cobalt dissous par spectrométrie d'absorption atomique*

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode qui permet de mesurer la concentration des métaux dans un échantillon. La solution est atomisée dans une flamme alimentée par un mélange air/acétylène. Un faisceau lumineux de longueur d'onde spécifique traverse la flamme et le flux de photons adsorbé par l'élément est mesuré par un spectrophotomètre

On utilise un spectromètre d'absorption atomique Thermo Electron Corporation à aspiration directe. L'analyse du cobalt est réalisée à  $\lambda = 240,7 \text{ nm}$ . La limite de détection est de  $0,1 \text{ ppm}$ .

### ○ *Tension superficielle*

La tension superficielle est mesurée grâce à la méthode de la plaque de Wilhelmy. Une plaque est tirée hors du liquide tout en mesurant la force exercée. La valeur de la force est notée juste avant que le ménisque se détache. La force ainsi obtenue, divisée par la largeur de la plaque, permet d'obtenir la valeur de la tension superficielle modulo un facteur trigonométrique. L'appareil utilisé est de la marque Surface Science Studies (SSS).

### ○ *Chromatographie ionique*

Deux appareils de la marque Dionex sont couplés en parallèle : un chromatographe type DX320 pour la mesure des anions et un module ICS 2000 pour la mesure des cations.

Cette méthode est appelée « chromatographie échangeuse d'ions », et repose sur le procédé d'échange d'ions entre la phase mobile (échantillon) et les groupes échangeurs liés à la phase fixe (résine échangeuse d'ions). Cette chromatographie permet de séparer les anions des cations, organiques et inorganiques.

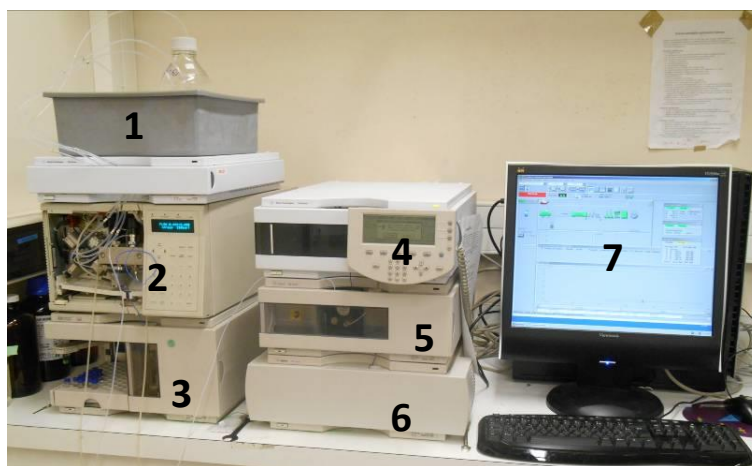
Un détecteur de conductivité permet de détecter les composés à leur sortie. Une courbe d'étalonnage est réalisée afin de convertir l'aire des pics en concentration en ions sodium, potassium, ammonium, magnésium, calcium, chlorure, nitrite, nitrate, sulfate et phosphate.

Le débit de l'éluant soude est de  $0,25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le seuil de quantification/détection est de  $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . La mesure a une incertitude de 5% en gamme basse et 0,5% en gamme maximale.

### - *Analyse des micropolluants*

#### o *Analyse chromatographique : HPLC-UV*

La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) est une technique permettant de séparer différents composés présents dans un mélange par le biais d'un éluant appelé phase mobile qui les entraîne à travers une colonne appelée phase stationnaire. Selon leur solubilité dans la phase mobile et leur affinité avec la phase stationnaire, les composés sont séparés et donc élués avec des temps de rétention différents. Différents détecteurs peuvent être ensuite associés à cette technique de séparation pour la détermination de la concentration de chaque composé en solution.



**Figure I.27.** Photo des modules de l'HPLC-UV

Légende : 1 : Éluants, 2 : Pompe, 3 : injecteur automatique, 4 : détecteur UV-DAD, 5 : détecteur Fluorescence, 6 : Four colonne, 7 : ordinateur d'acquisition)

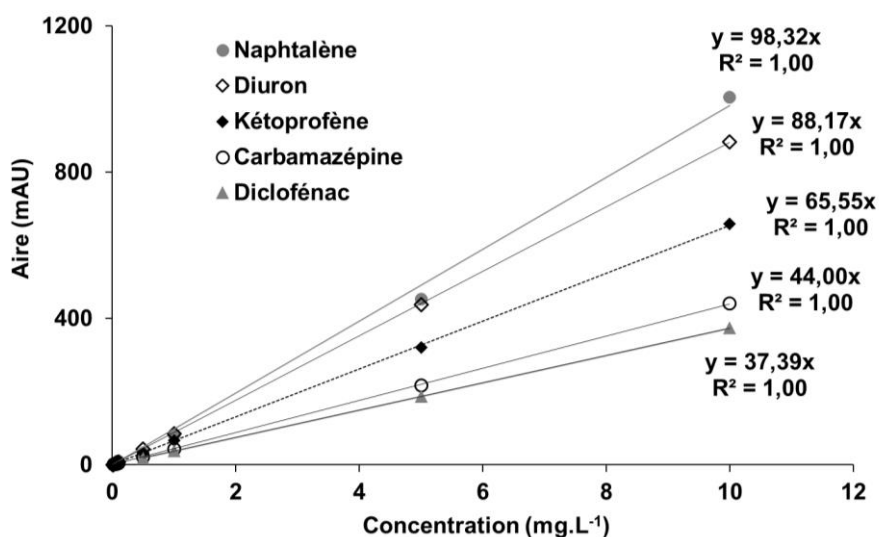
Une chaîne chromatographique HP/Agilent 1050, équipée d'une colonne C18 et d'un détecteur multi-longueur d'onde à barrettes de diodes HP/Agilent 1200 a été utilisée dans cette étude (Figure I.27). Les conditions d'analyses détaillées dans le Tableau II.1 ont été employées pour quantifier la concentration des différents micropolluants.



**Tableau II.1.** Conditions pour les analyses HPLC-UV

Volume injection	20 $\mu$ L
Colonne	ZORBAX Eclipse XDB-C18, 4,6*150 mm, 5 $\mu$ m
Composition phase mobile	Mode isocratique éthanol 40%, eau 60% vol/vol
Débit	1 mL.min <sup>-1</sup>
Longueurs d'onde détection UV	254 nm (DIU, KTF), 280 nm (CBZ, DCF) 210 nm (NPHT)
Temps de rétention (min)	2,05 KTF, 3,36 DCF, 3,88 CBZ, 7,11 DIU, 13,1 NPHT
Durée analyse	14 min
<b>Limite de détection (<math>\mu</math>g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>DIU 20, KTF 10, CBZ 5, DCF 5, NPHT 100</b>
<b>Limite de quantification (<math>\mu</math>g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>DIU 25, KTF 75, CBZ 25, DCF 25, NPHT 100</b>
Température du four	40°C

Les courbes d'étalonnage obtenues sont présentées sur la Figure I.28.



**Figure I.28.** Courbes des étalonnages HPLC-UV

○ **Analyses HPLC-MS-MS**

Les mesures ont été effectuées par l'Institut des Sciences Analytiques (ISA de Lyon), afin de faire l'analyse d'un panel de micropolluants par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse afin d'identifier et /ou quantifier très précisément de nombreuses molécules. Une unité LC-MS-MS est constituée de deux blocs principaux. Les composés du mélange sont tout d'abord séparés par chromatographie liquide en phase inverse. Au cours de l'élution, les composés sont transmis vers la source du spectromètre de masse où ils sont ionisés. Celui-ci permet de mesurer la masse des composés (MS simple) et de les fragmenter (spectres MS-MS) pour accéder à la structure de ces derniers.

La technique utilisée est la méthode de 'matrix match', qui permet de comparer l'échantillon à une matrice aqueuse avec des composés de concentrations connues. La quantification des échantillons a en effet été réalisée au moyen d'une calibration dans la matrice, à l'aide d'un

mélange d'eau résiduaire d'entrée et de sortie d'une STEP équipée d'un traitement tertiaire au charbon actif. La calibration prenant en compte les effets de matrice et les rendements d'extraction, la concentration du composé d'intérêt peut être calculée directement avec la droite d'étalonnage.

En fonction des molécules ciblées deux extractions sur cartouches SPR sont réalisées. Chaque échantillon a été dopé avec des standards internes avant l'étape d'extraction. Après concentration et reprise, les extraits ont été analysés par HPLC-MS/MS grâce à un appareil de chromatographie liquide : 1100 Agilent® et un spectromètre de masse : ABSciex® 3200 QTRAP. Les limites de quantification et détection sont spécifiées Pragraphe V.3.3.

### **II.3. Matériaux catalytiques utilisés et techniques de caractérisation**

#### **II.3.1. Matériaux utilisés**

Deux types de catalyseurs hétérogènes ont été étudiés. Ces deux catalyseurs sont constitués d'une matrice de silice en grains sur laquelle du cobalt a été fixé. Quatre thèses précèdent celle-ci et l'une d'elles porte sur la mise au point du catalyseur (Escudé, 1999). Selon les travaux de thèse de Farines (Farines, 2001), ce catalyseur a été synthétisé à partir de silice en grains, puis imprégné par voie sèche à l'acétate de cobalt, rincé à l'eau, séché. Ce mode de fabrication est détaillé au chapitre III. L'un des deux catalyseurs a subi une calcination à la suite de ces étapes et a été lavé en milieu acide sulfurique à pH 2, rincé et séché. Les deux catalyseurs ont été préalablement tamisés à 1 mm avant utilisation.

Les caractéristiques principales des catalyseurs sont résumées dans le Tableau II.2.

*Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques des deux catalyseurs utilisés*

<b>Catalyseur</b>	<b>Non-calciné</b>	<b>Calciné</b>
% Cobalt	3,45	4,44
Surface BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	270,17 ± 1,35	264,05 ± 2,35
V pores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	1,06	1,11
Aire pores (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	371,33	358,64
Masse pour un lit de 50 cm (g)	674,5	573,6

#### **II.3.2. Techniques de caractérisation des catalyseurs**

##### *Microscopie électronique*

La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) permet d'effectuer des images topographiques très précises de la surface d'un échantillon et d'en connaître la composition chimique élémentaire.

Un microscope électronique à balayage est équipé d'un système de pompes à vide, d'un canon à électrons, d'une colonne électronique, d'une platine support afin de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de mesurer les rayonnements émis par l'échantillon.

Le principe de cette mesure consiste en un faisceau électronique très fin balayant point par point la surface de l'échantillon à analyser. Les interactions des électrons incidents avec la matière génèrent des électrons secondaires ou rétro-diffusés de basse énergie, alors accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. L'intensité du signal électrique induit dépend de l'angle formé par les trajectoires des particules avec la direction du faisceau, et donc de la nature et de la topographie de l'échantillon au point d'impact. La 'cartographie' ainsi obtenue donne alors une impression de relief.

Une étape supplémentaire de métallisation, i.e. ajout d'une couche de carbone ou d'or, est nécessaire pour les échantillons non-conducteurs (échantillons biologiques,...).

Le couplage de cette technique avec la microanalyse EDX permet la caractérisation élémentaire de l'échantillon. L'analyse des spectres de rayons X issus de la désexcitation des atomes, permet ainsi de caractériser la nature chimique de l'échantillon. L'analyse EDX ne prend pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He,...) et donc à énergie trop faible.

### ***Quantification du cobalt***

Un échantillon de catalyseur est broyé en une poudre fine avec un mortier et séché à l'étuve à 100°C pendant 1h. Une quantité connue (environ 0,1g) est pesée et placée dans un bécher. Un volume d'un mélange d'eau ultrapure et de 50 mL d'acide nitrique concentré (65%) est ajouté et le bécher est placé sur une plaque chauffante à 150°C avec un agitateur, sous hotte, jusqu'à dissolution complète du solide. La solution est ensuite filtrée avec un filtre PTFE de 0,45 µm et diluée entièrement dans une fiole jaugée de 250 mL. Le dosage de la solution par absorption atomique permet alors de connaître la quantité de cobalt en pourcentage massique (métal/support).

### ***Porosimétrie à l'azote BET : surface spécifique et volume poreux***

Les analyses ont été effectuées au CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche de d'Ingénierie des Matériaux, UMR CNRS 5085), sur le site de l'université Paul Sabatier. L'appareil utilisé est un porosimètre à azote type Micrometrics Tristar 3020 avec la méthode multi-point. Le principe de la mesure réside en un dégazage sous vide de l'échantillon à une température de 90°C pendant 4h, puis à 250°C pendant une nuit (15h). Les quantités d'azote adsorbées en fonction de la pression d'équilibre permettent de tracer les isothermes d'adsorption et de désorption, afin d'en déduire la surface spécifique, le volume poreux, la distribution de taille de pores et l'aire des pores.

### ***Tests de Friabilité***

La friabilité des grains de catalyseur est évaluée en déterminant la quantité de matériau utilisable après broyage, i.e. ayant la même taille effective que l'échantillon initial. L'essai de friabilité se fait sur 100 g de matériau pesés exactement. Une courbe de granulométrie permet préalablement de connaître la distribution de taille des grains. Le matériau – gamme de 2 à 4 mm- est introduit dans un cylindre métallique de diamètre intérieur 200 mm et de hauteur utile 154 mm. Ce cylindre est fixé radialement sur une roue de diamètre 34 cm tournant à une vitesse de 100 tr.min<sup>-1</sup> autour d'un axe passant par son centre. A l'intérieur du cylindre sont introduites également 18 billes d'acier de diamètre égal à 10 mm. Une nouvelle courbe de granulométrie est établie après expérience (10 minutes de fonctionnement) afin de déterminer la friabilité.

La fraction de taille supérieure est de (100 – X) % et représente les 90 % du matériau utilisable après concassage avec X le pourcentage de matériau de taille inférieure à la taille effective initiale après concassage. Les calculs correspondants sont :

$$\frac{100}{90} \cdot (100 - X) \quad \text{et la perte en \% est alors exprimée selon } \frac{10}{9} \cdot (X - 10)$$

### ***Granulométrie***

La mesure de la granulométrie a été mise en œuvre sur une masse de 100 g de matériau, pesée après séchage à l'étuve (105°C) pendant 4h et refroidissement dans un dessiccateur. Le catalyseur est alors tamisé sur une colonne de tamis normalisés carrés à maille croissante (AFNOR n°X 11-501). La vibration dure 15 min. La granulométrie représente les fractions massiques retenues par les tamis en fonction des tailles de tamis sur un graphique à échelle logarithmique. Les mailles de tamis utilisées sont 6 mm ; 5 mm ; 4 mm ; 3,15 mm ; 2 mm ; 1 mm ; 0,5 mm et 0,25 mm, Les paramètres calculés importants sont :

- le diamètre moyen en masse (mm) qui correspond à la somme des fractions massiques multipliées par les diamètres de tamis
- la taille moyenne correspondant sur le graphique au pourcentage 50
- la taille effective relative au pourcentage 10
- le coefficient d'uniformité correspondant au rapport taille des 60%/taille des 10%

### ***Mesure ATG-ATD***

L'appareil utilisé est un thermogravimètre TGA 92 marque SETARAM.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié.

Le mode opératoire se déroule comme suit avec N<sub>2</sub> comme gaz porteur : 30 minutes préliminaires de purge permettent tout d'abord la mise à vide du compartiment suivies d'une heure de vide poussé. La mise sous gaz de l'enceinte (90 minutes) s'accompagne ensuite d'une montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1400°C (25 minutes). Une descente en température de 30°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à température ambiante finalise l'analyse.

### *Mesure de la densité*

La densité apparente et la densité réelle sous dépression sont différenciées. La densité apparente est mesurée en pesant 100 g de catalyseur et en versant dans une éprouvette graduée. Elle correspond alors au rapport  $d = \frac{100}{V_{ep}} \text{ g.mL}^{-1}$  avec V<sub>ep</sub>: volume lu sur l'éprouvette (mL).

La densité réelle est mesurée sous dépression grâce à la méthode de déplacement de gaz, à l'aide d'un pycnomètre AccuPyc II 1340. Un gaz inerte est utilisé (hélium). L'échantillon est scellé dans le compartiment de l'appareil de volume connu, et le gaz inerte est admis, puis élargi dans un nouveau volume interne de précision. Les pressions observées (maximum 1,3 bars) lors du remplissage de la chambre de l'échantillon et lors de la purge dans une deuxième chambre vide permettent le calcul du volume de la phase solide de l'échantillon. Les molécules d'hélium remplissent rapidement les pores même très petits, seule la phase solide de l'échantillon déplace le gaz. La densité de déplacement de gaz est calculée en divisant ce volume par la masse de l'échantillon.

### *Agitateur rotatif pour la détermination des isothermes*

Les solutions ont été mises en contact avec différentes masses de catalyseur : 0,5 g, 1 g, 2 g, 5 g, 10 g, 20 g, dans des flacons en verre (500 mL ou 150 mL) avec des bouchons en téflon.

L'agitateur permet d'homogénéiser les solutions avec une vitesse de 15 tr.min<sup>-1</sup>. Les contenants ont été revêtus de papier aluminium afin d'éviter la dégradation potentielle des solutions par la lumière. Des échantillons sont collectés à différents temps de contact pour analyse afin d'évaluer les vitesses et les équilibres d'adsorption.

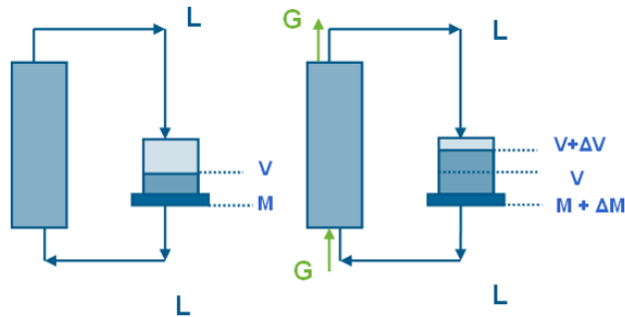
## **II.4. Méthodes de mesure hydrodynamique**

### *Rétention gazeuse*

Toutes les expériences sur le pilote ont été réalisées avec une légère surpression de 0,2 bar en tête de colonne et la mesure de la rétention doit se faire dans les mêmes conditions. La méthode utilisée, consiste à faire circuler la phase liquide par l'intermédiaire d'un bac tampon gradué posé sur une balance. Le niveau de liquide hors circulation du gaz est repéré sur le bac tampon ainsi que la masse correspondante. L'ajout de gaz dans le réacteur crée un déplacement du

niveau de liquide dans le bac tampon et une variation de masse. Ces phénomènes correspondent au volume de gaz présent dans le réacteur (Figure I.29).

Des vitesses croissantes de gaz sont utilisées pour chaque vitesse de liquide fixée. Le bac tampon est ouvert entre chaque prise de mesure afin de ramener le ciel gazeux à pression atmosphérique.



**Figure I.29.** Mesure de la rétention gazeuse

### ***Pertes de charges***

Les pertes de charge sont mesurées à l'aide d'un tube en U renversé afin de quantifier la différence de pression due à l'écoulement des fluides entre le haut et le bas du lit de catalyseur. On l'exprime en perte de charge unitaire :  $\Delta P/Z$  en  $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ .

## **II.5. Bilans sur l'ozone**

La mesure des concentrations instantanées d'ozone dans le flux gazeux en entrée et en sortie de réacteur, ainsi que dans la phase liquide permet de déduire la quantité d'ozone transféré et la quantité d'ozone consommé.

Le bilan matière global en ozone s'écrit de la façon suivante :

$$[\text{O}_3 \text{ introduit}] - [\text{O}_3 \text{ rejeté}] = [\text{O}_3 \text{ accumulé}] + [\text{O}_3 \text{ consommé}]$$

L'accumulation regroupe l'ozone dissous en phase aqueuse et l'ozone occupant le volume mort de l'installation. On en déduit :

$$\begin{aligned} [\text{O}_3 \text{ transféré}] &= [\text{O}_3 \text{ introduit}] - [\text{O}_3 \text{ rejeté}] \\ &= [\text{O}_3 \text{ dissous}] + [\text{O}_3 \text{ volume mort}] + [\text{O}_3 \text{ consommé}] \end{aligned}$$

Les équations 25, 26, 27, 28 sont alors déduites pour le calcul des différents termes.

$$O_{3\_introduit} = \int_0^t [O_3]_{G,IN} \cdot Q_G \cdot dt \quad \text{Equation 23}$$

$$O_{3\_transféré} = \int_0^t [O_3]_{G,IN} \cdot Q_G \cdot dt - \int_0^t [O_3]_{G,OUT} \cdot Q_G \cdot dt \quad \text{Equation 24}$$

$$O_{3\_consommé} = \int_0^t [O_3]_{G,IN} \cdot Q_G \cdot dt - \int_0^t [O_3]_{G,OUT} \cdot Q_G \cdot dt - [O_3]_{L(t)} \cdot V_{tot} - [O_3]_{G,OUT(t)} \cdot V_{mort} \quad \text{Equation 25}$$

$$\eta_{O_3} = \frac{O_{3\_transféré}}{O_{3\_introduit}} \times 100 \quad \text{Equation 26}$$

Avec :

t la durée de l'ozonation (min)

$O_{3\_introduit}$  la quantité l'ozone introduit au cours de la réaction (g)

$O_{3\_consommé}$  la quantité l'ozone consommé au cours de la réaction (g)

$O_{3\_transféré}$  la quantité l'ozone transféré au cours de la réaction (g)

$\eta_{O_3}$  le taux de transfert de l'ozone (%)

$[O_3]_{G,IN}$  : concentration en ozone en entrée de réacteur ( $mg.L^{-1}$  CNTP)

$[O_3]_{G,OUT}$  : concentration en ozone en sortie de réacteur ( $mg.L^{-1}$  CNTP)

$[O_3]_{L(t)}$  : concentration en ozone dissous à l'instant t ( $mg.L^{-1}$ )

$Q_G$  : débit volumique de gaz ( $L.min^{-1}$  CNTP)

$V_{tot}$  : volume total de liquide (L)

$V_{mort}$  : volume de l'installation hors volume de la solution (L)

Les doses d'ozone sont calculées à partir de la quantité d'ozone divisée par le volume de liquide corrigé par le volume des échantillons.

## II.6. Bilans sur le carbone

La quantité de dioxyde de carbone libérée au cours de la minéralisation de la matière organique est quantifiée dans le barboteur de soude en sortie de réacteur. Le bilan matière s'écrit selon l'Equation 27.

$$[\text{Carbone introduit}] - [\text{Carbone résiduel}] = [\text{CO}_2 \text{ libéré}] + [\Delta C] \quad \text{Equation 27}$$

$\Delta C$  représentant le manque au bilan et en principe la quantité de carbone retenue sur le catalyseur. Le carbone initial et résiduel sont constitués de carbone inorganique (CID) et organique dissous (COD). Le  $\text{CO}_2$  libéré est quantifié dans le piège à soude (CI).

## **II.7. Calcul du temps de contact**

Le pilote expérimental étant constitué de deux zones distinctes : le réacteur tubulaire dans lequel le liquide est en contact avec le catalyseur et/ou l'ozone, et le bac de recirculation. Le temps de contact correspond au temps durant lequel un élément de liquide se trouve dans la zone réactionnelle. Il est calculé à partir du temps de passage et du nombre de passages, selon le flux liquide, les volumes liquide du réacteur, le volume total de la solution en jeu dans les différentes configurations (ozonation simple ou en présence de catalyseur). Le calcul du temps de contact s'écrit alors:

$$\text{Temps contact} = \text{Temps de passage} \times \text{Nombre de passages}$$

Avec :

$$\text{Temps de passage} = \frac{V_L}{Q_L} \text{ et Nombre de passages} = \frac{t_{tot}}{\frac{V_{tot}}{Q_L}}$$

Ce qui aboutit à l'équation 28.

$$t_c = t_{tot} \cdot \frac{V_L}{V_{tot}} \quad \text{Equation 28}$$

Avec  $t_c$  le temps de contact (min),  $t_{tot}$  le temps de réaction (min),  $V_L$  le volume de liquide dans le réacteur et  $V_{tot}$  le volume liquide total de la solution (L),  $Q_L$  le débit de liquide de recirculation.





**Chapitre III :**  
**Etude du réacteur et du catalyseur :**  
**conditionnement,**  
**hydrodynamique et transfert**

---



### **III.1. Introduction**

La réaction d'ozonation catalytique met en jeu trois phases : gaz, liquide et solide. Des transferts gaz-liquide et liquide-solide ont lieu afin de permettre aux réactifs d'atteindre la surface du catalyseur. Ce chapitre préliminaire traite ainsi tout d'abord des différents catalyseurs et de leur conditionnement pour leur utilisation dans le réacteur triphasique. Il est ensuite dédié à l'étude de l'hydrodynamique et des phénomènes de transfert ayant lieu au sein du réacteur triphasique gaz-liquide-solide en fonctionnement co-courant ascendant de gaz et de liquide. Une première application de l'ozonation catalytique sur un composé modèle (acide hexanoïque) est développée.

Deux catalyseurs différents seront tout d'abord étudiés dans l'optique de leur application au procédé d'ozonation catalytique. Leurs propriétés physico-chimiques sont approfondies ainsi que la mise en œuvre d'un conditionnement pour utilisation.

L'étude hydrodynamique du fonctionnement du réacteur permettra ensuite de caractériser le régime d'écoulement des phases ainsi que de mesurer la perte de charge induite par l'écoulement des fluides au travers du lit de catalyseur, dans la gamme de conditions opératoires ensuite utilisées lors de ce travail. L'étude de la rétention est aussi un point important de cette partie.

Le transfert et la décomposition de l'ozone sur le catalyseur sont ensuite étudiés, afin de comprendre les influences des conditions opératoires (concentrations, débits liquide et gazeux) sur l'efficacité du procédé catalytique, qui implique une interaction ozone/catalyseur comme première étape du mécanisme.

Enfin, une première application de l'ozonation catalytique sur l'acide hexanoïque permet de comparer la réactivité du catalyseur par rapport à celle obtenue avec un catalyseur type utilisé dans les thèses précédant ce travail.

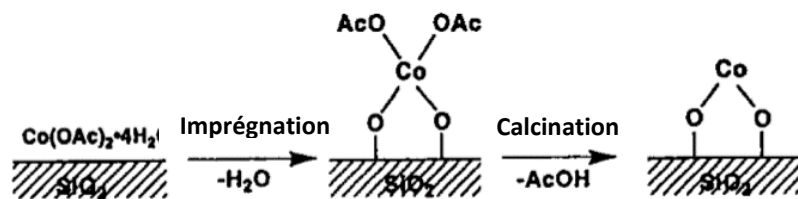
Les différents paramètres déterminés lors de cette étude pourront par la suite servir à la modélisation du procédé mis en œuvre en réacteur triphasique à co-courant ascendant.

### III.2. Caractéristiques des catalyseurs étudiés

Les catalyseurs utilisés lors de cette étude suivent une voie de fabrication différente des thèses précédentes supportant le développement du procédé TOCCATA<sup>®</sup> (Legay, 1998 ; Escudé, 1999 ; Farines, 2000 ; Fontanier, 2003). Le catalyseur est en effet préparé par imprégnation à partir du précurseur acétate de Co(II) alors que cette étape était précédemment effectuée avec du nitrate de cobalt. Le catalyseur est donc de type Cobalt supporté sur silice. D'autres voies de fabrication existent à partir de nitrate de Co(II) ou de chlorure de Co(II). Ce choix a été fait dans la démarche d'industrialisation afin de réduire les rejets aqueux.

Plus en détail, la première étape a pour objectif de disperser l'agent actif Co sur la surface du catalyseur via les groupements silanols. Elle est effectuée en imprégnant la silice avec une solution d'acétate de Co(II). L'imprégnation a lieu par voie dite sèche : le volume de la solution correspond au volume poreux. Le matériau est alors déshydraté par séchage puis calciné ou non. La calcination permet de décomposer l'acétate de cobalt en oxyde.

La procédure est résumée Figure II (Kababji et Wolan, 2009 ; Matsuzaki et al. 1996).



**Figure III.1.** Procédure de décomposition de l'acétate de Co(II) sur SiO<sub>2</sub>

Deux types de catalyseurs sont étudiés en lit fixe dans le réacteur triphasique :

#### *Catalyseur non calciné*

Ce catalyseur a été seulement soumis à une imprégnation d'acétate de cobalt. Il reste donc potentiellement du carbone organique sur sa surface qu'il faudra enlever par activation à l'ozone. Il est nommé catalyseur **NC**.

Sa mise en œuvre dans le procédé est la suivante : Le lit de catalyseur non calciné d'une hauteur initiale de 50 cm contient une masse de 674,85 g introduit dans le réacteur. Le catalyseur initial a été préalablement tamisé à 1 mm.

La porosité du lit, mesurée en introduisant de l'eau dans le réacteur jusqu'à immersion totale du lit de catalyseur, est de 34,4%. Elle correspond au taux de vide dans le lit fixe.

Le pourcentage initial de cobalt sur le catalyseur représente 3,45% de cobalt par rapport à la masse totale de catalyseur (mesure par absorption atomique), i.e. 23,28 g de cobalt pour la masse considérée. Après calculs, et en considérant la stœchiométrie de 2 moles d'acétate pour une mole de cobalt, une masse initiale de carbone de 18,94 g sur le catalyseur est alors attendue.

Le besoin en ozone afin d'oxyder le COT et le cobalt correspond théoriquement alors à 56,8 g d'ozone, en considérant qu'une mole d'ozone est nécessaire pour une mole de cobalt et une mole d'ozone pour deux moles de carbone.

La densité apparente correspond à la masse de catalyseur contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. La masse volumique apparente mesurée est de 0,468 kg.dm<sup>-3</sup> et le volume interstitiel calculé de 0,8 L.

La densité réelle prend en compte la porosité accessible à l'eau lors de la mesure par pycnométrie. La densité réelle ne correspond qu'à la densité du solide et la masse volumique réelle est de 2,153 kg.dm<sup>-3</sup> et le volume d'eau pouvant être contenu dans les particules de 0,5 L.

### *Catalyseur calciné*

Le second catalyseur utilisé est le catalyseur calciné, nommé CC. Il est synthétisé de la même manière que le catalyseur NC mais cette fois-ci avec une étape de calcination supplémentaire afin d'éviter le relargage de matière organique lors du passage de liquide et de fixer le cobalt sur le catalyseur.

Sa mise en œuvre dans le procédé est la suivante : le lit de catalyseur de 50 cm de hauteur considéré est constitué d'une masse de 558,38 g. Différents lavages sont mis en place afin de vérifier le non-relargage de matière organique et de cobalt.

Des analyses initiales par absorption atomique permettent de mesurer le pourcentage de Cobalt sur le catalyseur qui est de 4,36% par rapport à la masse totale de catalyseur, i.e. 24,34 g de Cobalt pour la masse considérée. La totalité du carbone sur le catalyseur, 20,03 g de carbone, a normalement été calcinée lors de l'étape supplémentaire de préparation du catalyseur.

La masse volumique apparente est de 0,396 kg.dm<sup>-3</sup> et le volume interstitiel calculé de 884 mL.

Les caractéristiques physico-chimiques des différents catalyseurs à l'étude sont résumées dans le Tableau III.1 et sont comparées à celles du catalyseur référence utilisé dans la thèse de Fontanier (2003) précédant ce travail.

*Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs avant conditionnement*

<b>Catalyseur</b>	<b>Non-calciné</b>	<b>Calciné</b>	<b>Référence</b>
<b>Cobalt (%)</b>	3,45	4,36	4,90
<b>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	270,17	264,05	334,00
<b>Volume poreux (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	1,06	1,11	1,11
<b>Aires des pores (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	371,33	358,64	-
<b>Masse volumique apparente (kg.dm<sup>-3</sup>)</b>	0,468	0,396	0,350
<b>Masse volumique réelle (kg.dm<sup>-3</sup>)</b>	2,153	2,241	1,930
<b>Diamètre moyen (mm)</b>	2,14	3,06	2,37
<b>Taille effective (mm)</b>	0,78	1,00	2,22
<b>Taille moyenne (mm)</b>	1,80	3,00	3,18
<b>Coefficient d'uniformité</b>	2,8	2,3	1,5

Le catalyseur non calciné et le catalyseur calciné ont des surfaces spécifiques et porosités similaires. Le pourcentage de cobalt est cependant plus faible dans le cas du catalyseur non-calciné. En comparaison avec le précédent matériau catalytique (Fontanier, 2003) synthétisé à partir de nitrate de cobalt, le catalyseur non calciné était caractérisé par une aire de pores sensiblement plus grande, un volume poreux relativement égal et un pourcentage de cobalt plus élevé. Le catalyseur calciné est constitué de grains de taille supérieure aux deux autres, et les deux catalyseurs synthétisés à partir d'acétate de Co(II) semblent plus denses que le catalyseur référence.

### **III.3. Conditionnement des catalyseurs**

L'étude bibliographique menée au Chapitre I détaille la configuration d'un réacteur lit fixe fonctionnant à co-courant ascendant de gaz et de liquide. Il est primordial que le catalyseur choisi soit capable de subir les contraintes du procédé, car ce mode de fonctionnement favorise particulièrement le vieillissement par attrition. Les résistances chimiques et physiques et la stabilité du catalyseur doivent donc être évaluées lors de son conditionnement.

Le suivi des signes d'altération du catalyseur avant mise en œuvre en conditions de réaction est réalisé grâce aux paramètres du Tableau III.2 (Fontanier, 2003). Divers paramètres, dont le suivi des pertes en cobalt, en carbone organique et en MES, ont ainsi fait l'objet d'une surveillance au travers d'étapes de conditionnement, lequel a pour objectif de stabiliser la matrice. Les paramètres caractéristiques de la structure des catalyseurs ont ensuite été évalués au travers de diverses techniques analytiques.

*Tableau III.2. Signes d'altération du catalyseur et leurs causes.*

<b>Signe d'altération</b>	<b>Cause</b>
Pertes en cobalt dissous	Lixiviation
Pertes en COD	Lixiviation
Pertes en MES	Attrition, érosion
Evolution de la granulométrie, densité, friabilité	Attrition, érosion
Evolution de la surface spécifique, volume poreux	Collaps des pores, dépôt, encrassement

*Légende : COD : carbone organique dissous, MES : Matières en suspension*

Des étapes de conditionnement ont donc été établies afin d'évaluer la stabilité des deux catalyseurs. Leur mise en œuvre et leurs principaux résultats sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### **III.3.1. Conditionnement du catalyseur non calciné**

La méthode de synthèse sans calcination induit la présence de carbone dans le catalyseur due à l'imprégnation d'acétate de cobalt sur le catalyseur. Cette étape est alors remplacée par une activation à l'ozone. Ce mode de fabrication s'est montré concluant lors des thèses précédentes pour la fabrication à partir de nitrate de cobalt. Il est nécessaire de vérifier ces observations avec ce nouveau mode de fabrication (utilisation d'acétate de cobalt) sur le catalyseur non-calciné (NC).

Des tests préliminaires décrits en Annexe N°1 ont tout d'abord été effectués avec de petites quantités afin d'optimiser le conditionnement du catalyseur. Lors de l'expérience 1, les premiers lavages étaient couplés à l'ozonation et ont montré l'apparition d'une mousse verte abondante, due au rejet d'acide acétique. Cette étape par conséquent a été évitée lors des conditionnements suivants car la mise en œuvre s'est avérée beaucoup plus complexe lors de la présence de mousse (circuit gaz impliqué). Le conditionnement choisi procède donc par une étape d'ozonation sur catalyseur sec initiale afin d'oxyder au maximum l'acétate présent sur le catalyseur.

#### **III.3.1.1. Conditions et observations**

Les différentes opérations de préparation de 674,85 g de catalyseur NC sont décrites dans le 0, et consistent en l'alternance de 18 lavages successifs en discontinu ( $Q_L = 40 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ) et d'ozonations sur catalyseur sec ( $[\text{O}_3]_{\text{G,IN}} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $Q_G = 100 \text{ L.h}^{-1}$ ), humide et immergé. Le volume des lavages initiaux est de 1,3 L, correspondant à la somme du volume d'eau interstitiel et inclus dans les particules. La dernière étape (NC9) a consisté en l'ozonation du catalyseur immergé avec de l'eau ultrapure rasant le lit de catalyseur. Les notations 'O<sub>3</sub> sèche', 'O<sub>3</sub> humide' et 'O<sub>3</sub> immergé' signifient respectivement que le catalyseur est sec, humide suite aux précédents lavages ou immergé dans de l'eau ultrapure à ras de lit de catalyseur.

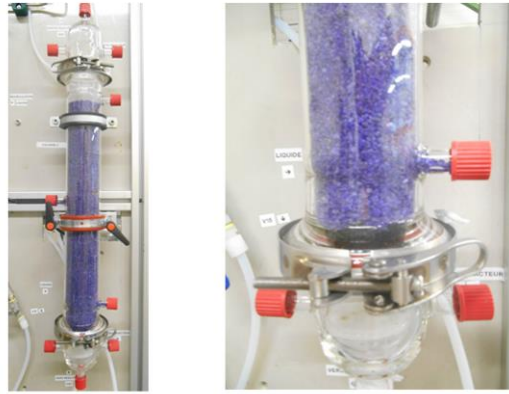


**Tableau III.3.** *Etapas de conditionnement du catalyseur non calciné*

<b>Etape</b>	<b>Expériences</b>	<b>Durée</b>	<b>Dose O<sub>3</sub> introduite (g)</b>	<b>Dose O<sub>3</sub> consommée (g)</b>	<b>V (L)</b>	<b>CI piège soude (mg)</b>	<b>COD lavages (g)</b>	<b>CID lavages (mg)</b>	<b>Co lavages (g)</b>
<b>NC1</b>	O <sub>3</sub> sèche	6h30	91,93	91,93	-	25,3	-	-	-
<b>NC2</b>	O <sub>3</sub> sèche	2h30	35,21	35,21	-	4,9	-	-	-
	Lavages (2)	-	-	-	2,6	-	6,12	1,83	6,87
<b>NC3</b>	O <sub>3</sub> humide	3h	41,87	38,10	-	145,6	-	-	-
	Lavages (2)	-	-	-	2,6	-	2,18	10,18	1,44
<b>NC4</b>	O <sub>3</sub> humide	3h	41,95	28,42	-	148,3	-	-	-
	Lavages (3)	-	-	-	3,9	-	1,33	1,24	0,18
<b>NC5</b>	O <sub>3</sub> humide	3h	42,17	34,37	-	140,7	-	-	-
	Lavages (3)	-	-	-	3,9	-	0,16	2,01	0,03
<b>NC6</b>	O <sub>3</sub> humide	3h	41,28	33,43	-	139,8	-	-	-
	Lavages (5)	-	-	-	6,5	-	0,03	5,98	0,03
<b>NC7</b>	O <sub>3</sub> humide	3h	41,29	29,93	-	141,5	-	-	-
	Lavages (3)	-	-	-	3,9	-	0,00	1,60	0,00
<b>NC8</b>	O <sub>3</sub> humide	3h	42,13	31,66	-	73,3	-	-	-
<b>NC9</b>	O <sub>3</sub> immergé	2h	27,86	4,53	0,5	20,3	0,00	0,50	0,00
<b>Total</b>	O <sub>3</sub> sèche	9h	405,69	327,59	23,9	1009,9	9,83	23,41	8,54
	O <sub>3</sub> humide	18h							

*Légende : O<sub>3</sub> humide : ozonation sur catalyseur humide de lavages précédents, O<sub>3</sub> immergé : ozonation sur catalyseur immergé dans de l'eau ultrapure rasant le lit de catalyseur*

Une étape d'ozonation sèche (Etapas NC1 et NC2) a tout d'abord été effectuée afin d'oxyder l'acétate et de fixer le cobalt sur le catalyseur. Les conditions opératoires sont  $Q_G = 96,7 \text{ L.h}^{-1}$  CNTP et  $[\text{O}_3]_{G,IN} = 141 \text{ mg.L}^{-1}$  CNTP. Le front d'oxydation alors observé correspond à un noircissement des premiers centimètres du lit de catalyseur lors des 5 premières minutes puis il n'y a plus d'évolution visuelle de ce front d'oxydation (Figure III.2). L'oxydation du catalyseur a duré 9 h et a permis de produire 30,3 mg de carbone inorganique collecté dans le piège à soude. Tout l'ozone introduit est consommé. La masse d'ozone introduite lors de cette étape est supérieure au besoin en ozone théorique calculé précédemment. Cependant, toute la matière organique demeure encore sur le catalyseur (99,8% de la masse théorique initiale) et des étapes supplémentaires se sont avérées nécessaires.



**Figure III.2.** Front de réaction oxydation sèche (Etape NC1)

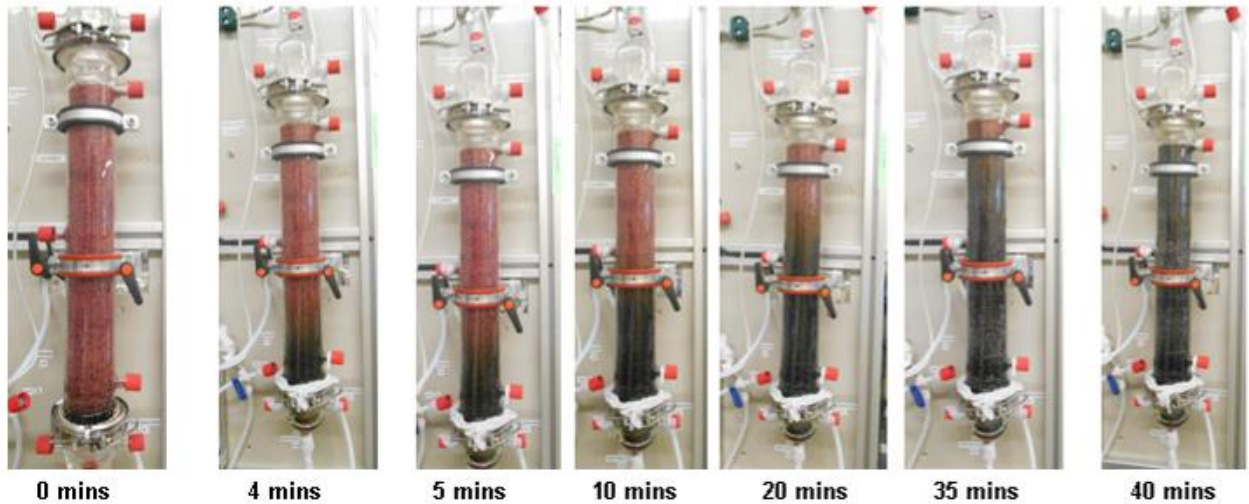
Le catalyseur a ensuite été lavé deux fois avec 1,3 L d'eau ultrapure (Etape NC2, Figure III.3). Le volume récupéré lors du premier lavage est de 0,6 L. Le catalyseur reste humide, retenant près de 0,7 L de liquide, qui correspond au volume interstitiel du catalyseur. Une forte quantité de COD issue de l'acétate a été récupérée lors de ces deux lavages : 2,75 g lors du premier passage, 3,37 g lors du second. La masse de carbone récupérée est de 31,8% de la masse théorique initiale. Une quantité élevée de cobalt est récupérée lors de ces passages : 2,92 g et 3,95 g correspondant à 12,5% et 17,0% de la quantité de cobalt théorique initiale.



**Figure III.3.** Mouillage du catalyseur (Etape NC2)

Le catalyseur humide a subi ensuite une nouvelle ozonation ( $[O_3]_{G,IN} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$  CNTP et  $Q_G = 96,7 \text{ L.h}^{-1}$  CNTP) et le front d'oxydation a atteint le haut de lit de catalyseur après 40 min

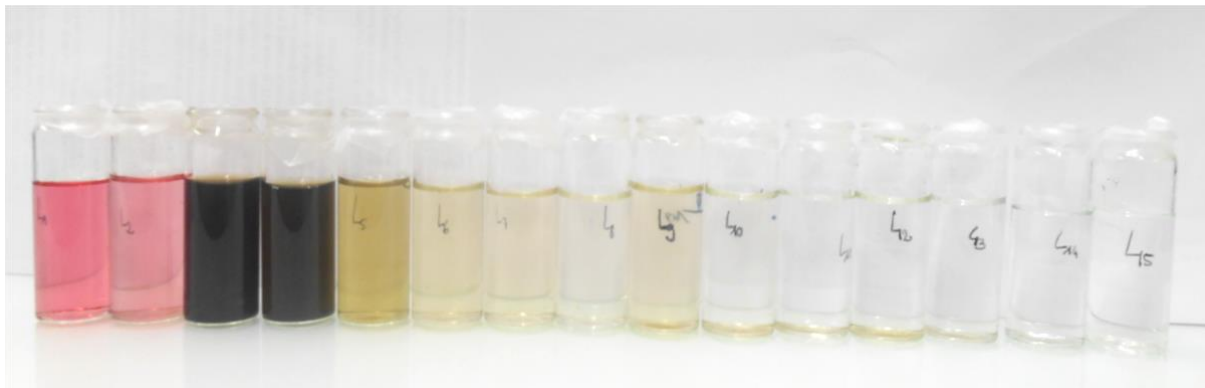
(Etape NC3, Figure III.4). Une grande quantité de CI (0,15 g) a été récupérée. Deux lavages ont suivi dans lesquels beaucoup de COD a été récupéré : 1,34 g lors du premier passage et 0,84 g lors du second. La masse en carbone récupérée est de 43,8% de la masse théorique initiale. La quantité de cobalt (0,93 g) récupéré est de 4,0% de la quantité théorique initialement présente sur le catalyseur. Une partie de l’ozone introduit n’est pas consommée (9%).



**Figure III.4.** Evolution du front d’oxydation lors de l’ozonation humide (Etape NC3)

Une alternance d’oxydations ( $[O_3]_{G,IN}$  autour de  $140 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $Q_G = 96,7 \text{ L.h}^{-1}$  CNTP) et de lavages a ensuite lieu afin de récupérer le cobalt, le COD, le CID, les MES lors des lavages et le CI piégé dans le barboteur contenant de la soude lors de l’oxydation (Etapas NC4, NC5, NC6, NC7, NC8, NC9). Ces étapes ont permis de parvenir à une diminution et une stabilisation proche de zéro de tous les paramètres à l’étude. Lors de l’étape NC9, le catalyseur est immergé et l’ozone est moins bien transféré (72%).

L’évolution colorimétrique des solutions montre une diminution de la couleur au cours des lavages jusqu’à atteindre une eau incolore qui suggère la fin du lavage du catalyseur par rapport aux pertes en carbone organique (Figure III.5).



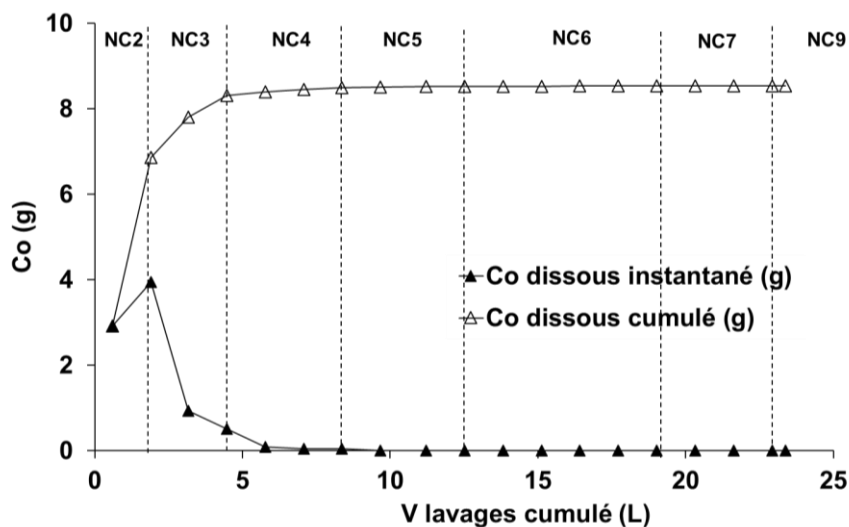
**Figure III.5.** Evolution de la coloration des lavages de conditionnement

### III.3.1.2. Evolution des paramètres étudiés

Les tendances des différents paramètres étudiés tels que le cobalt et le COD relargués, les MES, témoignant de la stabilité du catalyseur sont données dans les graphes suivants :

#### *Evolution du cobalt rejeté*

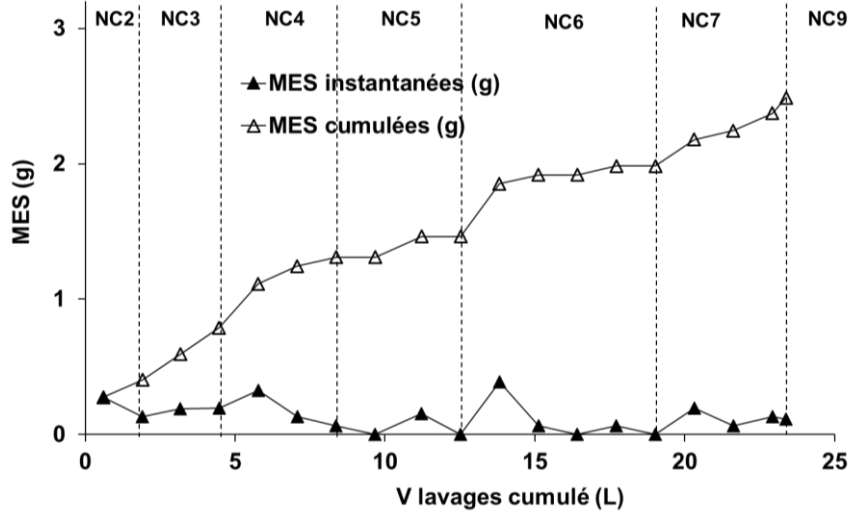
La quantité cumulée de cobalt relarguée par le catalyseur augmente rapidement lors des premiers lavages jusqu'à atteindre un palier (Figure III.6) après un volume de lavages d'environ 10 L, qui correspond à la stabilisation des rejets de cobalt jusqu'à atteindre une concentration nulle ( $LOQ = 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $LOD = 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ).



**Figure III.6.** Evolution de la quantité de cobalt relarguée au cours du conditionnement du catalyseur NC en fonction du volume cumulé de lavage

#### *Evolution des MES*

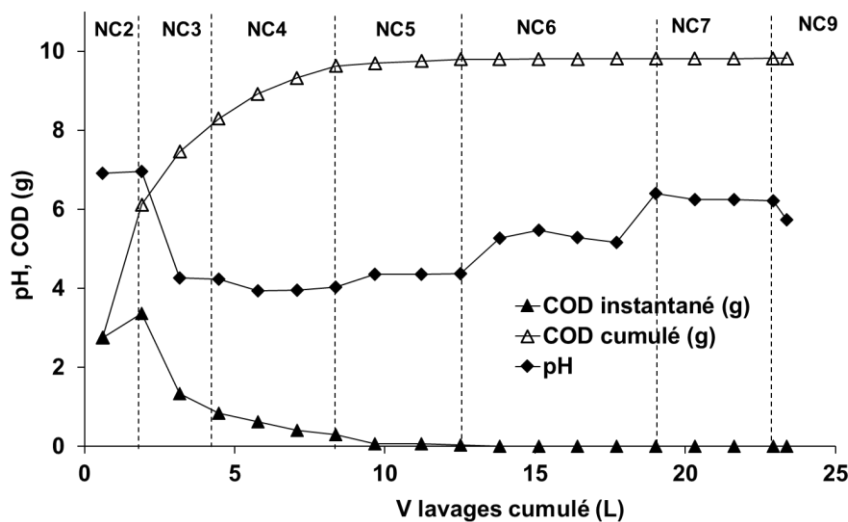
La quantité cumulée de MES trouvée après lavages augmente lentement (Figure III.7). Ces MES correspondent à la présence de fines attachées au matériau. En fin de lavage, les pertes en MES sont faibles (de l'ordre de  $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ ) mais restent tout de même présentes. Il sera nécessaire d'être vigilant vis-à-vis des pertes en MES lors de la suite des expériences.



**Figure III.7.** Evolution de la quantité de MES relarguées au cours du conditionnement du catalyseur NC en fonction du volume de lavage cumulé

#### Evolution du carbone organique rejeté

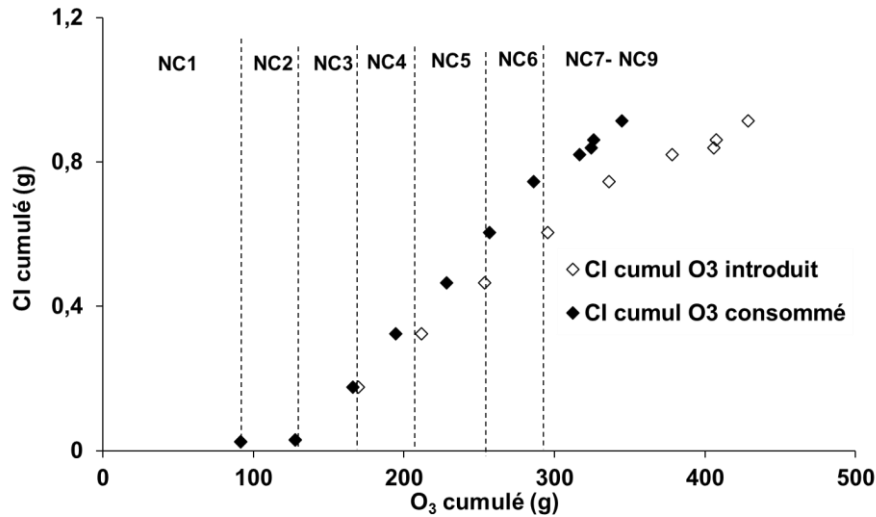
La quantité cumulée du COD présent en solution augmente rapidement jusqu'à atteindre un palier après 11 L de lavage (Figure III.8). Le pH diminue simultanément lors du rejet de COD puis augmente à nouveau lors de la stabilisation en COD. Cette baisse est due à la présence d'acide acétique lors des premiers lavages, provenant de l'oxydation de l'acétate de cobalt présent initialement sur le support de catalyseur. La quantité finale récupérée correspond à 52% de la masse de carbone initialement calculée.



**Figure III.8.** Evolution du pH et de la quantité de COD relargué au cours du conditionnement du catalyseur NC en fonction du volume de lavage cumulé

**Evolution du CI dans le piège à soude**

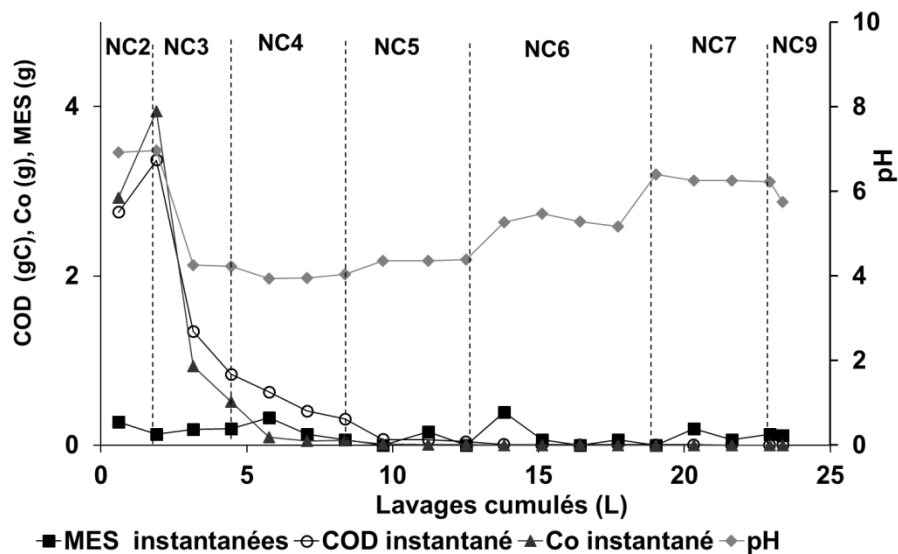
Le CI retrouvé dans le piège à soude dû à l'oxydation du carbone organique du catalyseur initial montre une augmentation continue (Figure III.9). Les valeurs retrouvées en CI sont faibles en comparaison avec les valeurs en COD rejetées lors des lavages. Une stabilisation du CI dans le piège à soude est observée par la suite lors d'oxydations supplémentaires.



**Figure III.9.** Evolution de la quantité de carbone inorganique dans le piège à soude en fonction de l'ozone introduit et consommé cumulé lors du conditionnement du catalyseur NC

**Evolution comparée des paramètres**

Les différentes tendances des paramètres instantanés étudiés (MES, Co, COD) et du pH sont comparées à la Figure III.10.



**Figure III.10.** Evolution du pH, MES, Co, COD instantanés au cours du conditionnement du catalyseur NC en fonction du volume de lavage cumulé

Après des pertes élevées en COD et en Co lors des premiers lavages, leurs valeurs se stabilisent à zéro après 11 L de lavages (respectivement 3 mg.L<sup>-1</sup> et 0,7 mg.L<sup>-1</sup>), alors que les MES augmentent et ne s'approchent de zéro que lors des derniers lavages (MES= 0,05 g.L<sup>-1</sup>). Le pH diminue lors du rejet de COD à cause de l'acétate de cobalt qui se transforme en acide acétique, puis augmente à nouveau jusqu'à la valeur de l'eau ultrapure initialement introduite.

### III.3.1.3. Bilan du conditionnement du catalyseur non calciné

Le bilan matière sur le carbone d'après la masse initiale théoriquement calculée est résumé dans le Tableau III.4.

**Tableau III.4.** Bilan matière sur le carbone lors du conditionnement du catalyseur

	g	% par rapport à la valeur initiale théorique
Valeur initiale théorique	18,94	-
COD rejeté	9,83	51,9
CID rejeté	0,02	0,1
CI piège à soude	1,01	5,3
Carbone total rejeté	10,86	57,3
Manque au bilan	8,08	42,7

D'après ce tableau, 57,3% du carbone total initialement calculé (18,94 g) est rejeté en grande partie sous forme de COD (51,8%) et le reste sous forme inorganique dans le piège à soude (5,3%). Il manque donc 42,7% du carbone initial théorique pour boucler le bilan. Ceci peut être dû à une surestimation initiale ou à de la matière organique inaccessible ou peu oxydable, qui reste alors adsorbée sur le catalyseur.

Le cobalt en solution et présent sur un grain de catalyseur a été mesuré par absorption atomique après dissolution suivant le protocole détaillé au Chapitre Matériels et Méthodes. Le bilan matière correspondant est détaillé dans le Tableau III.5.

**Tableau III.5.** Bilan matière sur le cobalt lors du conditionnement du catalyseur

*NC<sub>i</sub> : catalyseur non calciné initial, NC<sub>f</sub>: catalyseur non calciné final*

	Co (g)	% par rapport à la valeur initiale théorique
<b>Catalyseur initial NC<sub>i</sub></b>	23,28	
<b>Catalyseur final NC<sub>f</sub></b>	14,23	61,1
<b>Pertes lors des Lavages</b>	8,54	36,7
<b>Total après conditionnement</b>	22,77	97,8
<b>Manque au bilan</b>	0,51	2,2

Les pertes en cobalt lors des lavages avant stabilisation représentent 36,7% du cobalt théorique initialement présent sur le catalyseur et 61,1% du cobalt initial est retrouvé sur le catalyseur final (Tableau III.5). Cette baisse du pourcentage de cobalt présent sur le catalyseur risque d'engendrer par la suite une baisse d'activité et d'efficacité du catalyseur. Cependant, la baisse de cobalt est stabilisée à la fin du conditionnement et le catalyseur qui sera utilisé lors des expériences possède alors une quantité connue de cobalt.

La perte de teneur en cobalt entre le catalyseur initial et final est bien cohérente avec la quantité de cobalt récupérée en phase liquide lors des lavages, i.e. 8,54 g. Le Tableau III.6 présente ainsi les pourcentages massiques en cobalt sur le catalyseur obtenus par analyse du catalyseur (colonne 1) et par bilan par rapport au cobalt dissous retrouvé en solution lors des lavages (colonne 2).

**Tableau III.6.** Détermination du pourcentage massique de cobalt sur le catalyseur avant et après utilisation

	<b>% Cobalt sur le catalyseur (analyse du catalyseur)</b>	<b>% Cobalt sur le catalyseur (analyse des solutions)</b>
<b>Catalyseur NC initial</b>	3,45	-
<b>Catalyseur NC final</b>	2,11	2,18

Les analyses des lavages et celles effectués directement en dissolvant un grain de catalyseur permettent d'aboutir aux mêmes valeurs de cobalt restant sur le catalyseur. Ces résultats montrent qu'une forte baisse du cobalt présent en surface du catalyseur est observée à l'issue du conditionnement.

Le bilan des pertes en MES est présenté Tableau III.7.

**Tableau III.7.** Bilan matière sur le carbone lors du conditionnement du catalyseur

	<b>g</b>	<b>% par rapport à la valeur théorique</b>
<b>Masse initiale</b>	674,75	-
<b>MES</b>	2,49	0,37

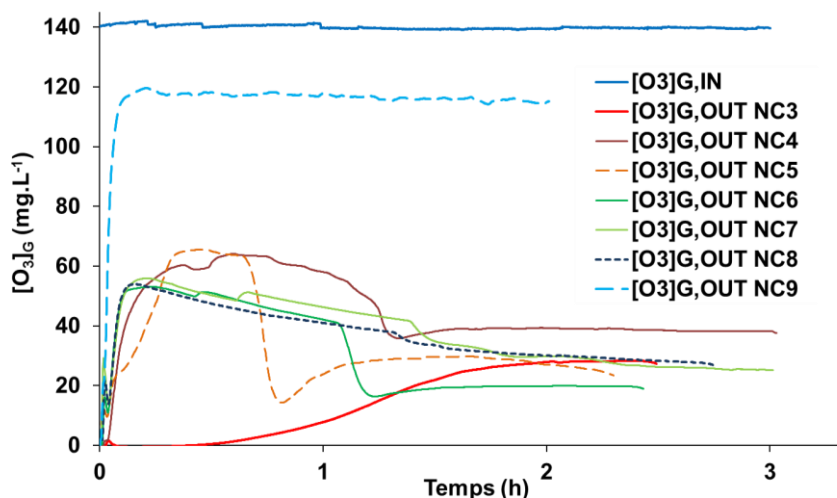
Les pertes en MES sont réduites mais ne sont pas stabilisées à la fin des lavages. Elles représentent cependant une faible quantité comparée à la masse initiale de catalyseur.

#### **III.3.1.4. Activité du catalyseur vis-à-vis de l'ozone**

La concentration en ozone en sortie de réacteur a été mesurée en continu lors de l'ozonation du catalyseur sec et mouillé. Dans les phases de conditionnement, toutes les expériences ont été effectuées dans des conditions d'ozonation similaires:  $[O_3]_{G,IN}$  autour  $140 \text{ mg.L}^{-1}$ , et  $Q_G = 96,7 \text{ L.h}^{-1}$  CNTP. Dans le cas de l'ozonation du catalyseur sec, la consommation de l'ozone est totale et il n'y a pas d'ozone en sortie de réacteur. L'évolution des concentrations



d'ozone en sortie de réacteur dans le cas de l'ozonation du catalyseur mouillé est donnée Figure III.11.



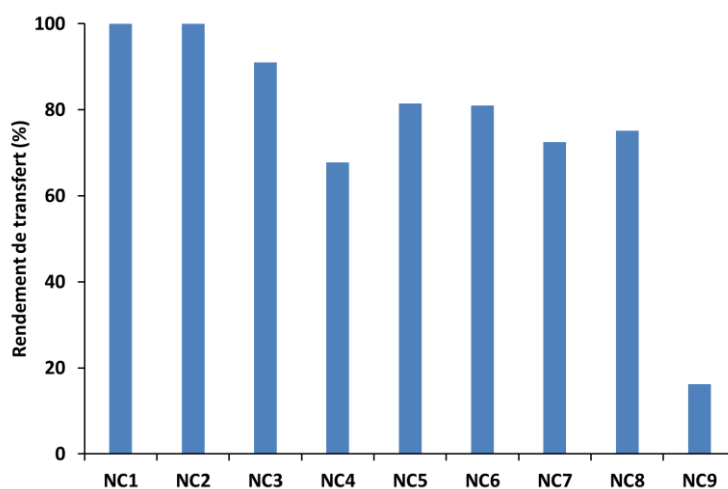
**Figure III.11.** Evolution de la concentration en ozone en phase gaz en sortie de réacteur lors des différentes étapes de conditionnement

Le profil de concentration d'ozone gaz en sortie de réacteur montre une augmentation lors de la première oxydation de 0 à 30 mg.L<sup>-1</sup> (Etape NC3), qui correspond à l'avancée du front d'oxydation au sein du réacteur comme décrit précédemment.

Les étapes NC4 et NC5 observent une forte augmentation de la concentration en ozone en sortie de réacteur en début de réaction, aux alentours de 65 mg.L<sup>-1</sup>, suivie d'une forte baisse jusqu'à une valeur avoisinant les 40 et 30 mg.L<sup>-1</sup> respectivement.

La tendance générale du profil de concentration en sortie correspond, lors des étapes suivantes (NC6 à NC8) à une concentration élevée autour de 55 mg.L<sup>-1</sup> en début d'expérience, suivie d'une diminution constante jusqu'à une valeur palier aux alentours de 30 mg.L<sup>-1</sup>.

La Figure III.12 présente les rendements de transfert lors des différentes étapes de conditionnement.



**Figure III.12.** Rendement de transfert d'ozone lors des étapes de conditionnement du catalyseur NC

La consommation d'ozone se stabilise donc à environ 75% de la concentration initiale dans les mêmes conditions initiales sur catalyseur humide lors des différentes étapes, lorsque la matière organique présente dans le catalyseur paraît stabilisée. Il n'y a donc pas de perte de réactivité du catalyseur au cours de son conditionnement et l'activité du catalyseur est donc considérée comme stable vis-à-vis de l'ozone.

La baisse de concentration de l'ozone en sortie pour chaque expérience est vraisemblablement due au fait qu'après un certain temps d'ozonation, le catalyseur commence à sécher et permet ainsi une meilleure consommation d'ozone car le film liquide autour des grains diminue d'épaisseur sous l'effet du passage du gaz.

Lorsque le catalyseur est immergé (NC9), la consommation en ozone est stable dès le début, mais elle est cependant beaucoup moins bonne à cause de la présence de liquide, se stabilisant à environ 16% de consommation de l'ozone introduit.

#### ***Conclusion intermédiaire***

Le conditionnement du catalyseur non-calciné mène donc à un relargage important de MES, COD, et cobalt suite aux différents lavages et oxydations. Ces relargages sont observés en début d'utilisation du catalyseur jusqu'à être stabilisés à zéro par la suite pour le COD et le cobalt. Ils sont respectivement dus au lavage de l'acétate de cobalt présent en surface de catalyseur après sa synthèse et au pH trop acide de la solution utilisée qui favorise la lixiviation. Les pertes en MES diminuent mais restent présentes en fin de conditionnement. Elles sont dues à la mise en suspension de particules fines de catalyseur. Elles constitueront un point de vigilance lors de futures expériences avec le catalyseur NC.

D'autre part, le comportement du catalyseur vis-à-vis de l'ozone est stable et répétable lors de ce conditionnement.

En comparaison avec la thèse de Fontanier (Fontanier, 2003), le catalyseur avec imprégnation par l'acétate de cobalt montre de grandes pertes en cobalt qui n'avaient pas lieu avec la voie de synthèse précédente avec du nitrate de cobalt. L'étape d'oxydation du catalyseur par l'ozone n'est donc pas concluante. L'étape de calcination semble donc à reconsidérer afin de fixer le cobalt et d'éliminer la matière organique présente sur le catalyseur non calciné.

A la suite de ces lavages/oxydations, le catalyseur obtenu semble stable et acceptable pour l'étude du procédé. Il est donc utilisé comme tel dans la suite de ce travail. Cependant, les différents paramètres étudiés ici seront suivis dans la suite du travail afin de vérifier cette stabilité.

### III.3.2. Conditionnement du catalyseur calciné

#### III.3.2.1. Conditions et observations

Les différentes opérations de préparation du catalyseur sont décrites dans le Tableau III.8. Cette fois-ci, les lavages ont consisté à l'immersion de 558,38 g catalyseur dans de l'eau pendant 5 min, l'eau étant à ras du lit catalyseur, i.e. un volume de 0,7 L). Les concentrations et flux d'ozone sont les mêmes que précédemment avec le catalyseur non-calciné, i.e.  $Q_G=100 \text{ L.h}^{-1}$  et  $[\text{O}_3]_{G,IN}=140 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les notations 'O<sub>3</sub> humide' et 'O<sub>3</sub> immergé' signifient respectivement que le catalyseur est seulement humide des précédents lavages ou immergé dans de l'eau ultrapure à ras de lit de catalyseur.

*Tableau III.8. Etapes de conditionnement du catalyseur calciné*

Etape	Expériences	Durée	Dose O <sub>3</sub> introduite (g)	Dose O <sub>3</sub> consommée (g)	Volume (L)	Cl piège soude (mg)	COD (mg)	CID (mg)	Co lavages (mg)
CC1	Lavage	-	-	-	0,6	-	13,47	2,35	3,79
	O <sub>3</sub> humide	3h	42,18	30,24	-	46,7	-	-	-
	Lavages (2)	-	-	-	1,4	-	0,71	0,24	0,10
CC2	Lavage	-	-	-	1,3	-	9,29	4,35	0,00
	O <sub>3</sub> humide	3h	42,86	30,44	-	16,3	-	-	-
CC3	O <sub>3</sub> humide	3h	42,10	26,68	-	5,6	-	-	-
	Lavages (2)	-	-	-	1,4	-	0,50	0,73	0,00
CC4	O <sub>3</sub> humide	3h	43,33	33,18	-	1,7	-	-	-
	Lavages (2)	-	-	-	1,4	-	0,15	0,36	0,00
CC5	O <sub>3</sub> humide	3h	42,14	30,14	-	0,6	-	-	-
	Lavages (2)	-	-	-	1,4	-	0,43	0,76	0,00
CC6	O <sub>3</sub> immergé	3h	44,64	22,67	0,7	1,0	2,30	0,36	0,38
CC7	O <sub>3</sub> immergée	3h	42,92	16,75	0,7	1,7	0,07	0,36	0,28
CC8	O <sub>3</sub> immergée	3h	42,26	15,45	0,7	4,2	0,33	0,63	0,00
	Lavage (1)	-	-	-	0,7	-	0,04	0,77	0,00
CC9	O <sub>3</sub> humide	3h	41,52	27,99	-	8,6	-	-	-
Total	O <sub>3</sub> humide	18h	383,87	178,68	10,3	86,5	27,29	10,92	4,55
	O <sub>3</sub> immergé	9h		54,87					

Contrairement au conditionnement du catalyseur non calciné, la première étape consiste en un lavage. La plus grande partie du carbone organique (13,47 mg), du carbone inorganique (2,35 mg) et du cobalt non fixés sur le catalyseur (3,79 g) est rejetée en solution à cette étape-là.

Il n'y a pas de coloration de la solution notable au cours des différentes étapes. Le pH et la tension superficielle des différentes eaux de lavages sont stables (7,7 et  $74.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$

respectivement). Il n'y a donc pas d'acidification des solutions comme vu précédemment avec le catalyseur non-calciné.

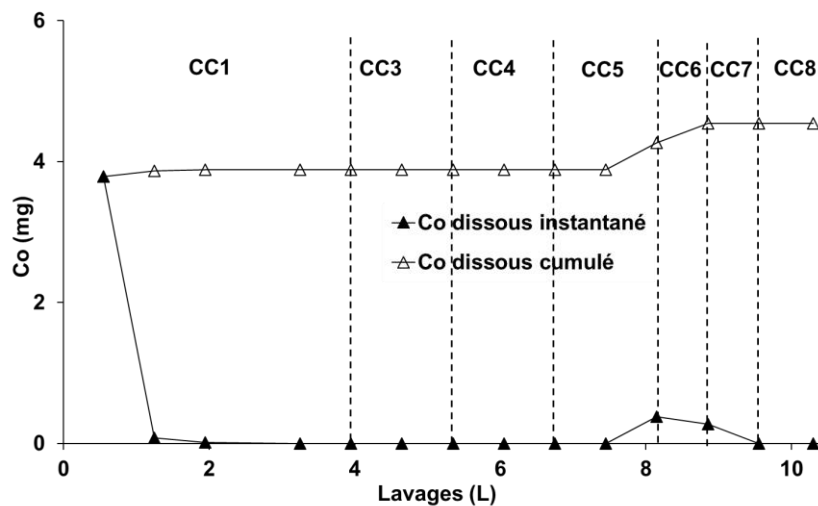
Le catalyseur calciné semble d'emblée plus stable au niveau des pertes de la matière organique et du cobalt en solution que le catalyseur non-calciné testé précédemment.

### III.3.2.2. Evolution des paramètres étudiés

Les tendances des différents paramètres (Cobalt et COD relargués, MES) suivis au cours du temps sont données dans les graphes suivants :

#### *Evolution du cobalt rejeté*

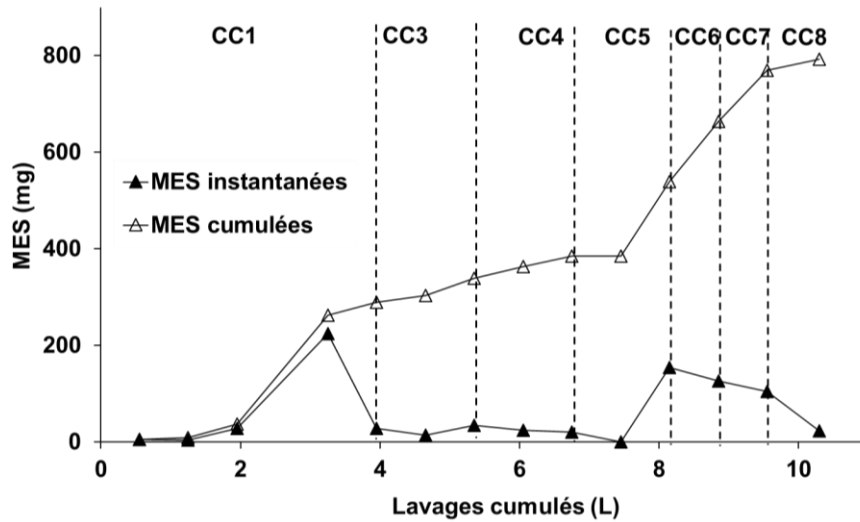
La quantité cumulée de cobalt dissous se stabilise dès le début à la valeur relarguée lors du premier lavage, cf. Figure III.13. Il n'y a plus de rejet par la suite. La calcination initiale permet donc de fixer le cobalt sur le catalyseur de façon efficace.



**Figure III.13.** Evolution de la quantité de cobalt dissous relarguée lors du conditionnement du catalyseur CC en fonction du volume de lavage cumulé

#### *Evolution des MES*

La Figure III.14 permet de suivre l'évolution instantanée et cumulée de la quantité de MES au cours des différents lavages inter ozonations.

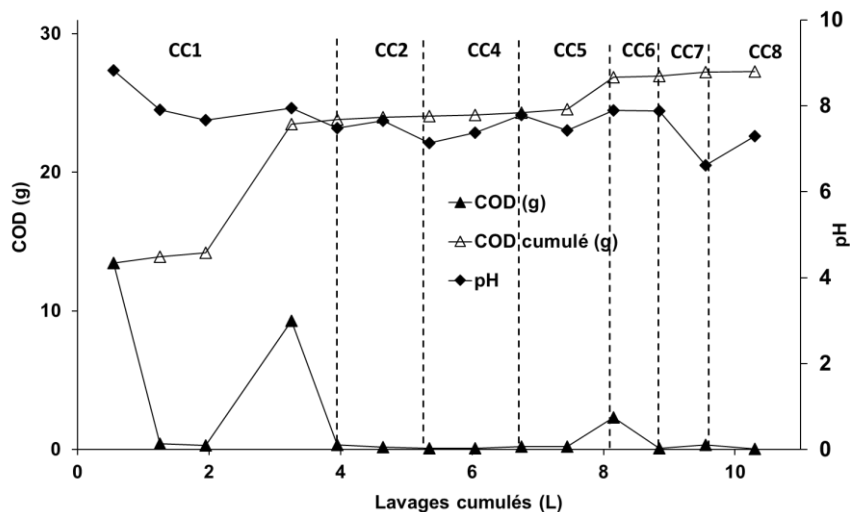


**Figure III.14.** Evolution de la quantité de MES au cours du conditionnement du catalyseur CC en fonction du volume de lavage cumulé

La valeur en MES cumulées augmente lentement jusqu'à un palier au bout de 9 L de lavage (cf. Figure III.14). Ces MES correspondent à la présence de fines. La quantité de fines est supérieure à celle trouvée avec le catalyseur non calciné ce qui peut s'expliquer par le fait que le catalyseur CC n'a pas préalablement été tamisé comme précédemment.

#### Evolution de COD rejeté

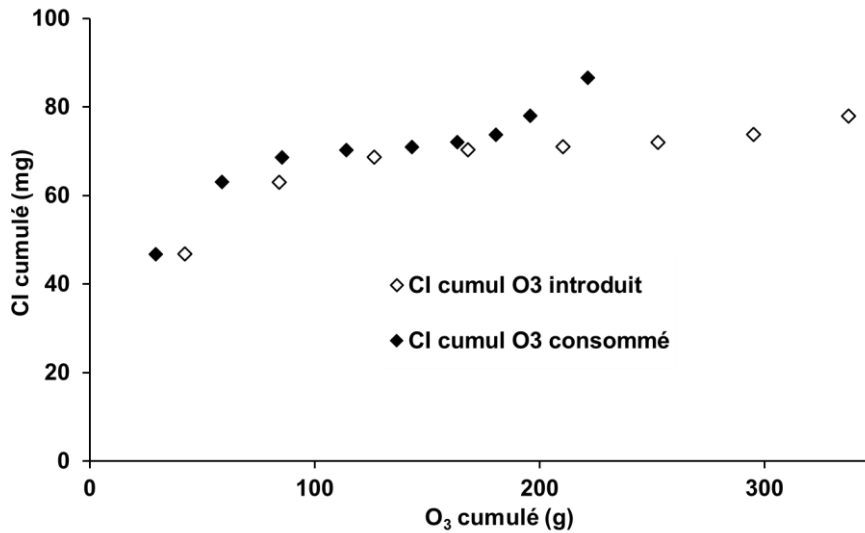
La quantité cumulée de COD présent en solution augmente rapidement jusqu'à atteindre un palier après 8 L de lavage (Figure III.15). Le pH diminue faiblement lors du rejet de COD. Cette baisse est due à la surface acide du catalyseur (principalement constitué de silice).



**Figure III.15.** Evolution du pH et de la quantité de COD au cours du conditionnement du catalyseur CC en fonction du volume de lavage cumulé

**Evolution de CI dans le piège à soude**

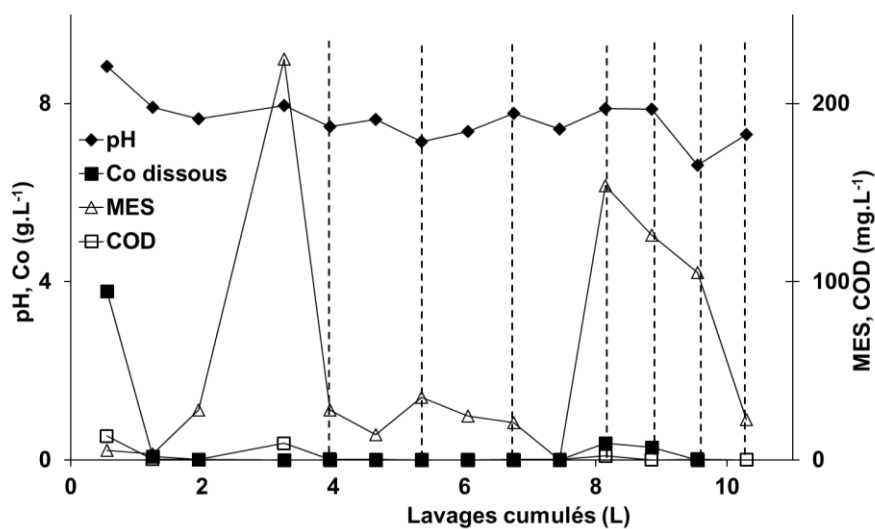
Le CI retrouvé dans le piège à soude provenant de l'oxydation de la matière organique sur le catalyseur montre une augmentation continue jusqu'à une stabilisation à une faible valeur de rejet en CI (i.e. 1,7 mg.L<sup>-1</sup>) (Figure III.16). Les valeurs retrouvées en CI sont en effet faibles comparées aux valeurs théoriques de carbone sur le catalyseur.



**Figure III.16.** Evolution de la quantité de CI cumulée dans le piège à soude en fonction de la quantité d'ozone introduit et consommé lors du conditionnement du catalyseur CC

**Evolution comparée des paramètres**

Les paramètres étudiés (MES, Co, COD) et le pH sont comparés sur la Figure III.17. Le COD et le Co se stabilisent lors des premiers lavages, alors que les MES augmentent et se stabilisent lors des derniers lavages. Le pH diminue faiblement lors du rejet de COD.



**Figure III.17.** Evolution du pH, MES, Co, COD instantanés au cours du conditionnement du catalyseur CC en fonction du volume de lavage cumulé

### III.3.2.3. Bilan du conditionnement du catalyseur calciné

L'étape de calcination a pour effet d'oxyder le carbone organique dont la valeur devrait être à zéro si la calcination est complète. D'après les calculs théoriques, la masse initiale de catalyseur correspondrait à une masse en carbone sur le catalyseur de 20,03 g dans le cas d'un catalyseur non calciné. Le bilan matière sur le carbone après étapes de conditionnement est résumé Tableau III.9.

**Tableau III.9.** Bilan matière sur le carbone lors du conditionnement du catalyseur CC

	mg	% par rapport à la valeur théorique NC
<b>Valeur initiale C sur catalyseur NC</b>	20.10 <sup>3</sup>	-
<b>COD rejeté</b>	27,29	0,14
<b>CID rejeté</b>	10,92	0,05
<b>CI piège à soude</b>	86,54	0,43
<b>Carbone total rejeté</b>	124,75	0,62

Seulement 0,62% du carbone théorique total calculé sur un catalyseur non calciné est effectivement retrouvé en fin de lavages/oxydation du catalyseur calciné. En effet, la presque-totalité du carbone a été calciné lors de la fabrication du catalyseur et ne se trouve plus sur ce dernier ou n'est pas libérable. Il reste cependant de très faibles quantités de carbone sur le catalyseur. Les étapes successives de lavages et oxydations du catalyseur calciné semblent donc utiles.

#### ***Bilan matière sur le cobalt***

Le cobalt présent sur un grain de catalyseur a été mesuré par spectrométrie d'absorption atomique après dissolution suivant le protocole du Chapitre Matériel et Méthodes. Le bilan matière suivant est alors obtenu :

**Tableau III.10.** Bilan matière sur le cobalt lors du conditionnement du catalyseur

*CCi : catalyseur non calciné initial, CCf: catalyseur non calciné final*

	Co (g)	% par rapport à la valeur initiale théorique
<b>Catalyseur initial CC<sub>i</sub></b>	<b>24,62</b>	
<b>Catalyseur final CC<sub>f</sub></b>	24,08	97,81
<b>Pertes lors des Lavages</b>	0,004	0,016
<b>Total retrouvé sur le catalyseur final et lavages</b>	<b>24,08</b>	<b>97,81</b>
<b>Manquant au bilan</b>	<b>0,54</b>	<b>2,18</b>

La presque totalité du cobalt initial reste sur le catalyseur (97,82%), et 0,016% du cobalt présent initialement sur le catalyseur est donc rejeté lors des étapes de conditionnement. Le catalyseur

calciné est donc beaucoup plus stable au niveau des pertes en cobalt que le catalyseur non calciné.

Le bilan des pertes en MES est présenté Tableau III.11.

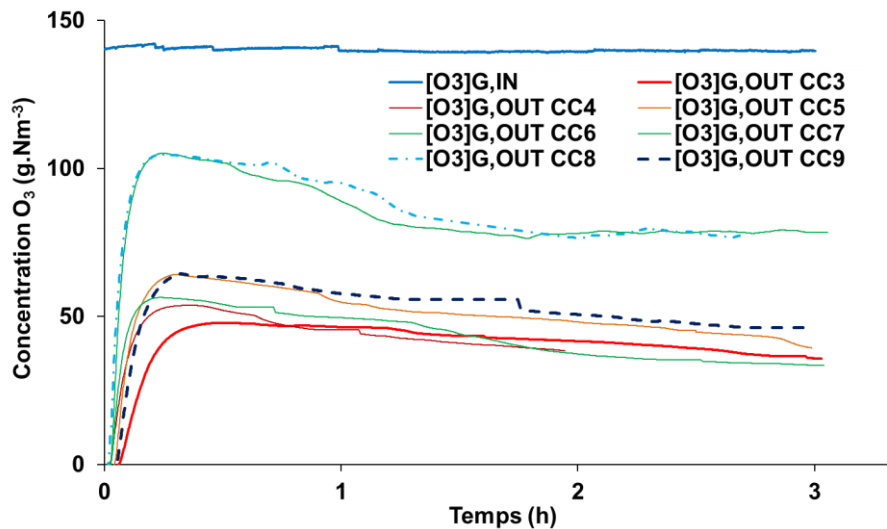
**Tableau III.11.** Bilan matière sur le carbone lors du conditionnement du catalyseur

	g	% par rapport à la valeur théorique
Masse initiale	558,38	-
MES	0,79	0,14

Les pertes en MES sont réduites mais ne sont pas stabilisées à la fin des lavages. Elles représentent cependant une faible quantité comparée à la masse initiale de catalyseur.

### III.3.2.4. Activité du catalyseur vis-à-vis de l’ozone

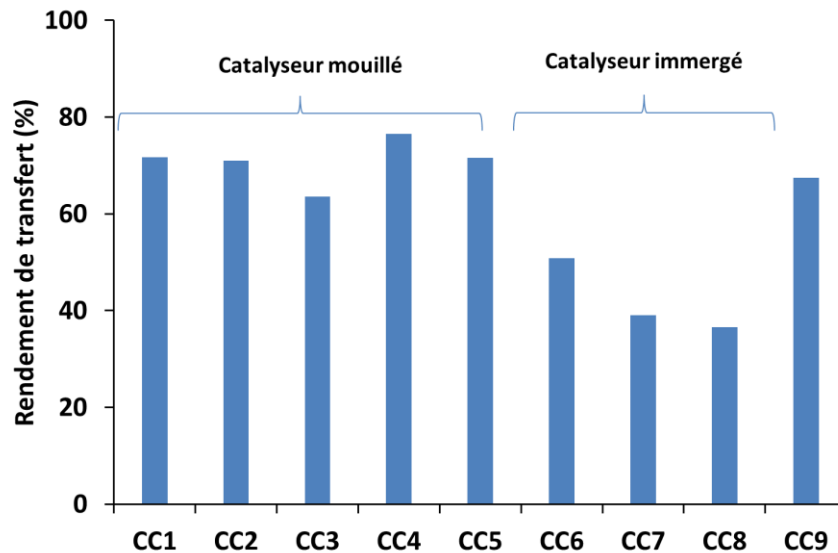
Toutes les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions : la concentration initiale introduite en ozone gazeux  $[O_3]_{G,IN}$  autour de  $140 \text{ g.Nm}^{-3}$ ,  $Q_G = 96,8 \text{ L.h}^{-1}$  CNTP. La concentration en sortie de lit de catalyseur a été mesurée en continu lors de l’ozonation sur catalyseur mouillé et immergé. Les résultats correspondants sont résumés Figure III.18.



**Figure III.18.** Evolution de la concentration d’ozone en phase gazeuse en sortie de réacteur lors des différentes étapes de conditionnement du catalyseur calciné

La Figure III.19 présente les rendements de transfert d’ozone lors des différentes étapes de conditionnement.





**Figure III.19.** Rendement de transfert d’ozone lors des étapes de conditionnement du catalyseur CC

La consommation d’ozone par le catalyseur est constante lors des différentes oxydations et plus faible lorsque le catalyseur est immergé. Une stabilisation à 65% de la consommation d’ozone est notée lors des différentes étapes d’ozonation sur catalyseur mouillé. Lorsque le catalyseur est immergé dans de l’eau ultrapure, cette consommation baisse à 40%. L’activité du catalyseur peut être considérée comme stable. Il n’y a donc pas de perte de réactivité du catalyseur au cours de son conditionnement.

Enfin la consommation d’ozone par le catalyseur CC semble légèrement inférieure à celle du catalyseur non calciné dans le cas du catalyseur sec.

Le catalyseur calciné semble stable en termes de COD et Co. Des pertes en MES sont cependant observées tout au long de ce conditionnement même si elles tendent à se stabiliser. La succession de lavages et d’ozonations avec catalyseur mouillé ou immergé qui a lieu par la suite confirme la stabilité atteinte par le catalyseur dès le premier lavage, les quantités relarguées par la suite étant négligeables.

### **III.3.3. Effet du conditionnement sur les propriétés des catalyseurs**

#### **III.3.3.1. Récapitulatif des résultats du conditionnement**

Le Tableau III.12 compare les résultats des expériences précédentes de conditionnement.

**Tableau III.12.** Comparaison des évolutions de carbone, Co, O<sub>3</sub> consommé/introduit entre les expériences de conditionnement du catalyseur CC et NC

		NC 674,5g V <sub>lavages</sub> = 23,4 L	CC 558,3g V <sub>lavages</sub> = 10,3 L
<b>C rejeté</b>	g	10,86	0,12
	%	57,3	0,62
<b>Co rejeté</b>	g	8,54	4,55.10 <sup>-3</sup>
	%	36,7	0,02
	mg.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup>	12,66	7,2.10 <sup>-6</sup>
<b>O<sub>3</sub> consommé</b>	g	324,5	221,4
	mg.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup>	481,0	396,5
<b>O<sub>3</sub> introduit</b>	g	406,0	379,5
	mg.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup>	601,9	679,7

Les deux catalyseurs semblent avoir un comportement stabilisé concernant les pertes en COD et Co après les étapes de conditionnement. La consommation en ozone par les catalyseurs est constante lors des différentes oxydations et supérieure lorsque le catalyseur est immergé.

En comparaison avec le catalyseur non calciné, le catalyseur calciné est beaucoup plus stable en termes de pertes en COD et Co. En effet, l'étape de calcination dans la synthèse du catalyseur permet d'oxyder la matière organique présente sur le catalyseur afin de stabiliser le cobalt sur la surface du catalyseur (Kababji et Wolan 2009).

Des pertes en MES sont cependant observées tout au long des deux conditionnements (NC et CC) même si elles tendent à se stabiliser (MES<sub>finales</sub> = 0,05 g.L<sup>-1</sup>). Elles sont dues à la présence de fines accrochées au grain de catalyseur.

Afin de mieux comprendre les différences structurelles des différents catalyseurs, ainsi que l'influence de leur utilisation, des analyses MEB/EDX et BET ont été effectuées.

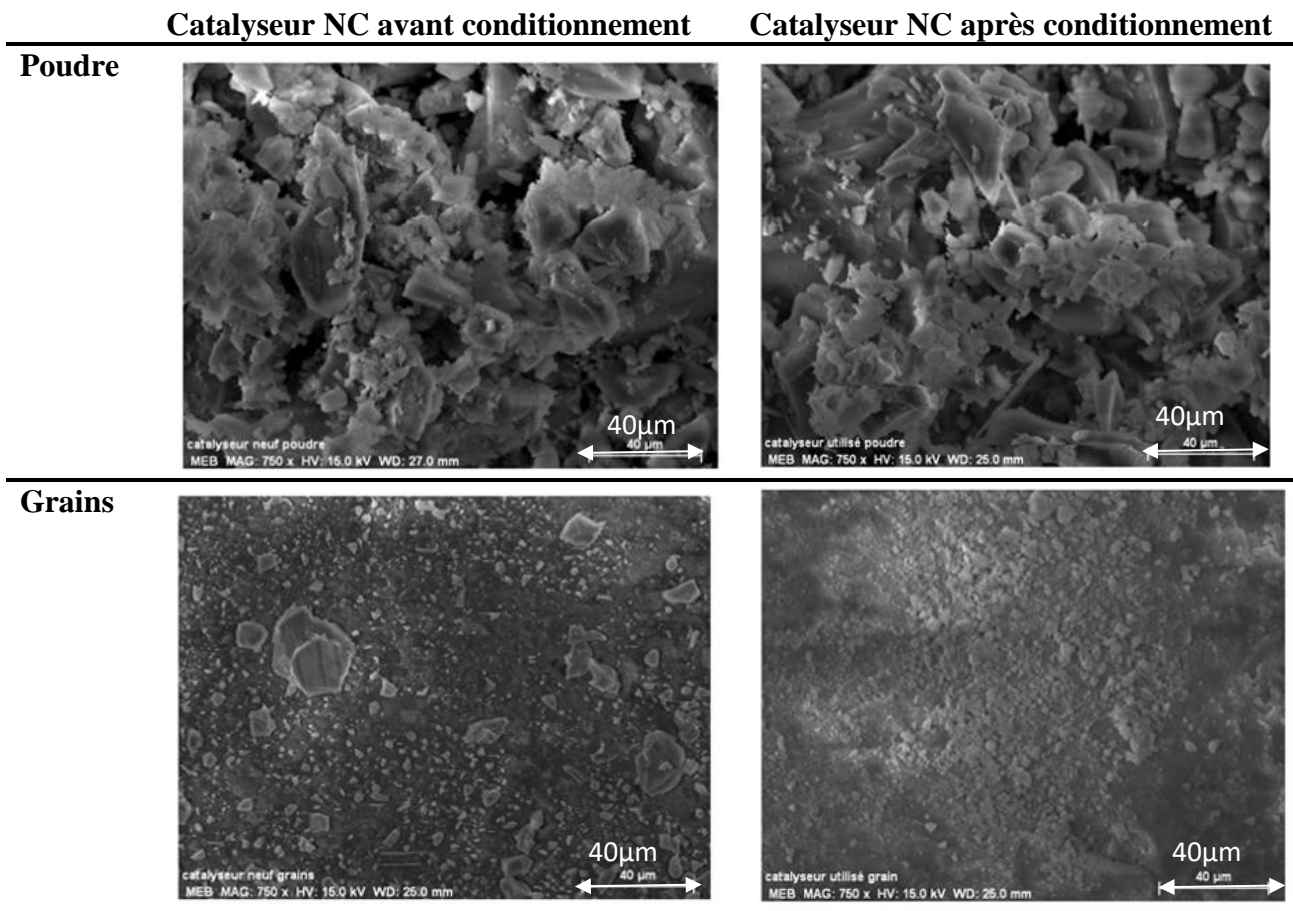
### III.3.3.2. Structure des catalyseurs

#### III.3.3.2.1. Analyse par microscopie électronique

La structure du catalyseur NC avant (NC<sub>i</sub>) et après conditionnement (NC<sub>f</sub>) par analyse MEB/EDX est détaillée Tableau III.13. Le catalyseur a été analysé :

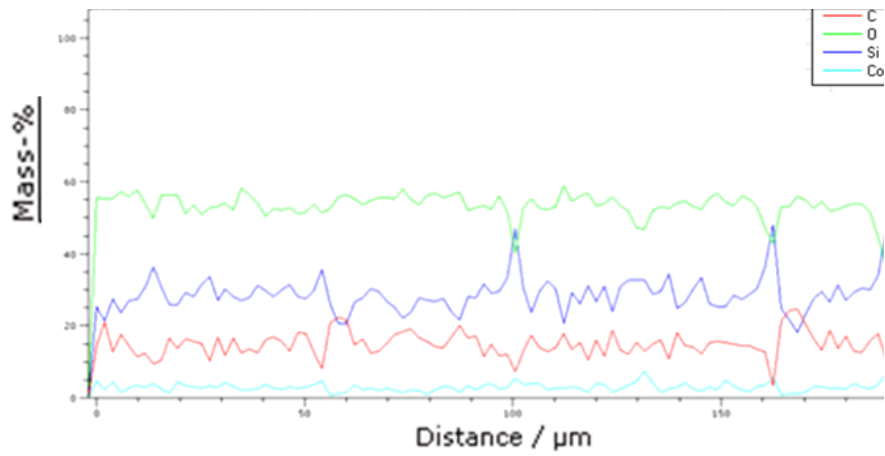
- sous forme de grains afin d'obtenir des images de la surface du catalyseur ainsi qu'un ordre de grandeur de la répartition des différents atomes sur la surface
- sous forme de poudre afin d'obtenir la répartition des atomes au sein du catalyseur par EDX

**Tableau III.13.** Comparaison des analyses MEB du catalyseur NC avant et après conditionnement  
 WD : 25,0 mm, MAG : 769 × HV : 20.0 kV

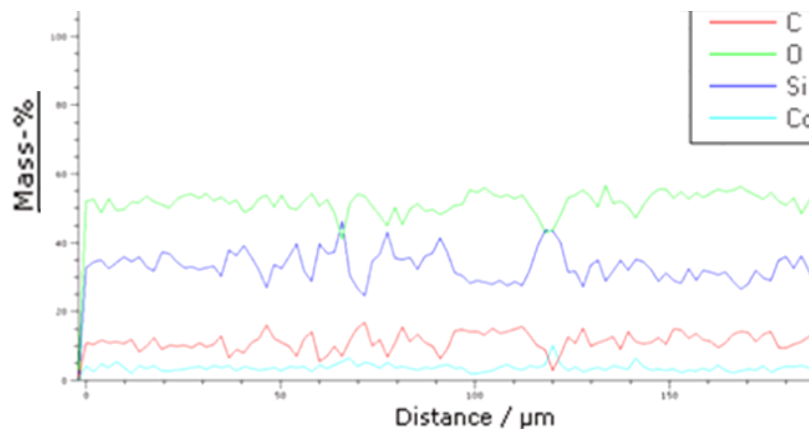


Les images permettent de conclure que la surface catalyseur semble assez homogène pour l'échantillon testé, avec la présence de fines sur la surface. Il n'y a pas d'observations particulières quant à l'évolution de la structure du catalyseur au cours du conditionnement d'après l'imagerie MEB.

Les spectres EDX présentant la répartition des atomes sur la surface du catalyseur sont donnés Figure III.20 et Figure III.21. Elles permettent de constater que les pourcentages atomiques massiques sont relativement constants sur la surface de catalyseur. Ces résultats ont une incertitude élevée de 10%. Les composés majoritaires des catalyseurs sont Si et O car le catalyseur est principalement composé de silice. Une légère diminution du pourcentage d'oxygène (de 55% à 50%), majoritaire dans le catalyseur, est à noter lors du conditionnement. Le pourcentage de Si (de 35% à 30%) est assez stable avant et après conditionnement, alors que celui du carbone diminue (de 18% à 10%) ce qui correspond à la perte de COD lors des étapes de conditionnement. Le pourcentage de cobalt avoisine les 5-10% dans les deux cas, et augmente à peine après conditionnement.

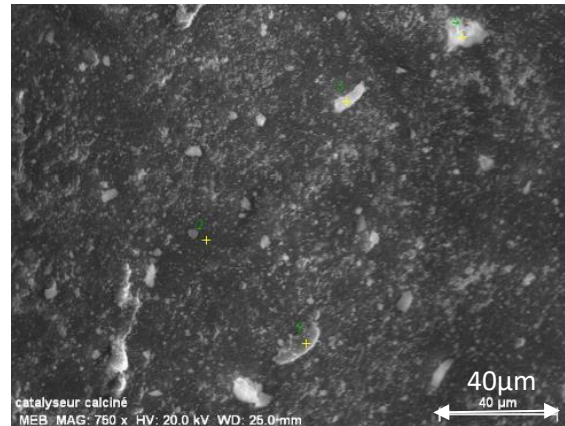


*Figure III.20. Spectre EDX du catalyseur NC avant conditionnement*

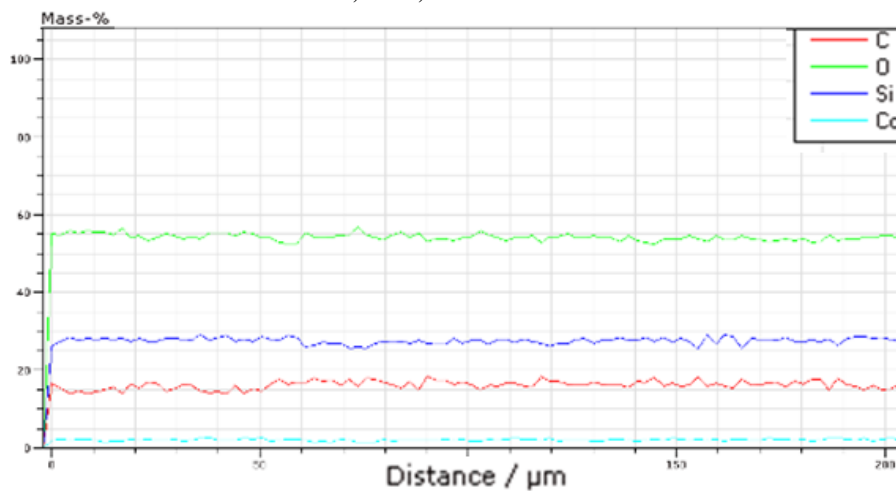


*Figure III.21. Spectre EDX du catalyseur NC après conditionnement*

Les résultats sur la structure initiale du catalyseur CC par MEB/EDX sont présentés Figure III.22 et Figure III.23. L'analyse MEB ne donne pas d'information supplémentaire sur la structure du catalyseur, hormis le fait que le catalyseur CC semble avoir une structure assez homogène.



**Figure III.22.** Analyse MEB du catalyseur CC avant conditionnement  
WD : 25,0 mm, MAG : 769 × HV : 20.0 kV



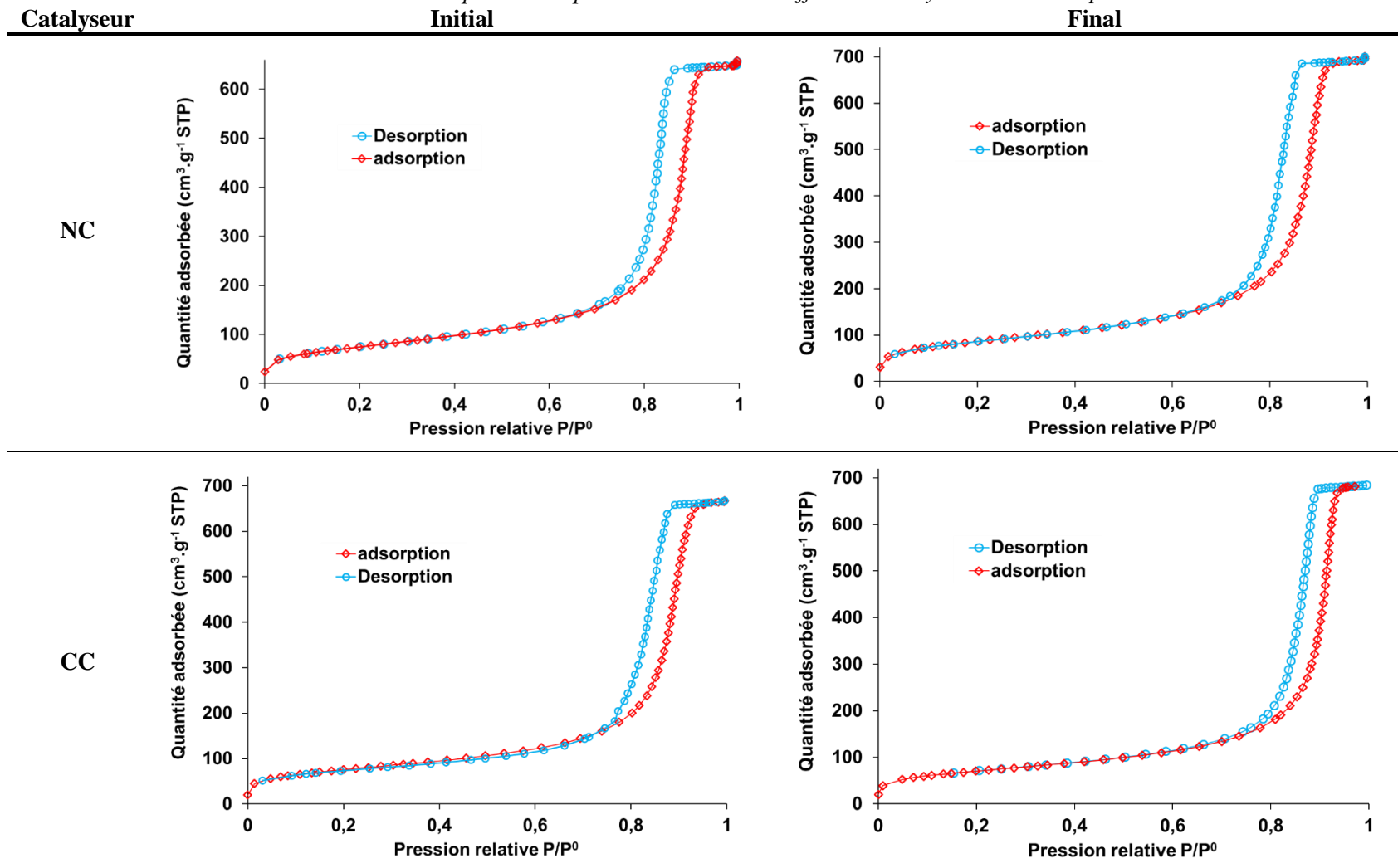
**Figure III.23.** Spectre EDX du catalyseur CC avant conditionnement

Les mesures EDX montrent que les pourcentages atomiques massiques sont constants tout au long de la surface de catalyseur, encore plus que précédemment. Comme dans le cas du catalyseur non calciné, le pourcentage d'oxygène est d'environ 55%, et est majoritaire dans le catalyseur. Le pourcentage de Si avoisine 30% et le carbone est autour de 15%. La comparaison avec le catalyseur NC montre que la calcination a permis d'éliminer une partie du carbone de la surface du catalyseur. Le pourcentage de cobalt est proche de 5% corrélant les résultats d'absorption atomique.

### III.3.3.3. Porosité et surface spécifique

Différentes mesures ont été effectuées grâce à la technique d'adsorption à l'azote, afin d'obtenir les valeurs de surface spécifique BET (aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules d'azote sur la totalité des pores), de volume poreux et d'aire de pores. Les isothermes obtenus sont détaillés Tableau III.14.

Tableau III.14. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur les différents catalyseurs avant et après conditionnement



Les isothermes d'adsorption/ désorption sont assez semblables et leur forme incurvée correspond à des isothermes se situant entre le type IV et le type II (Sing 1985). Les isothermes de type II sont observés dans le cas des adsorbants avec une porosité hétérogène et de larges distributions de taille de pores. Une transition continue de l'adsorption monocouche à l'adsorption multicouche a lieu jusqu'à la condensation capillaire, ce qui traduit l'existence d'interactions adsorbat/adsorbat plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant.

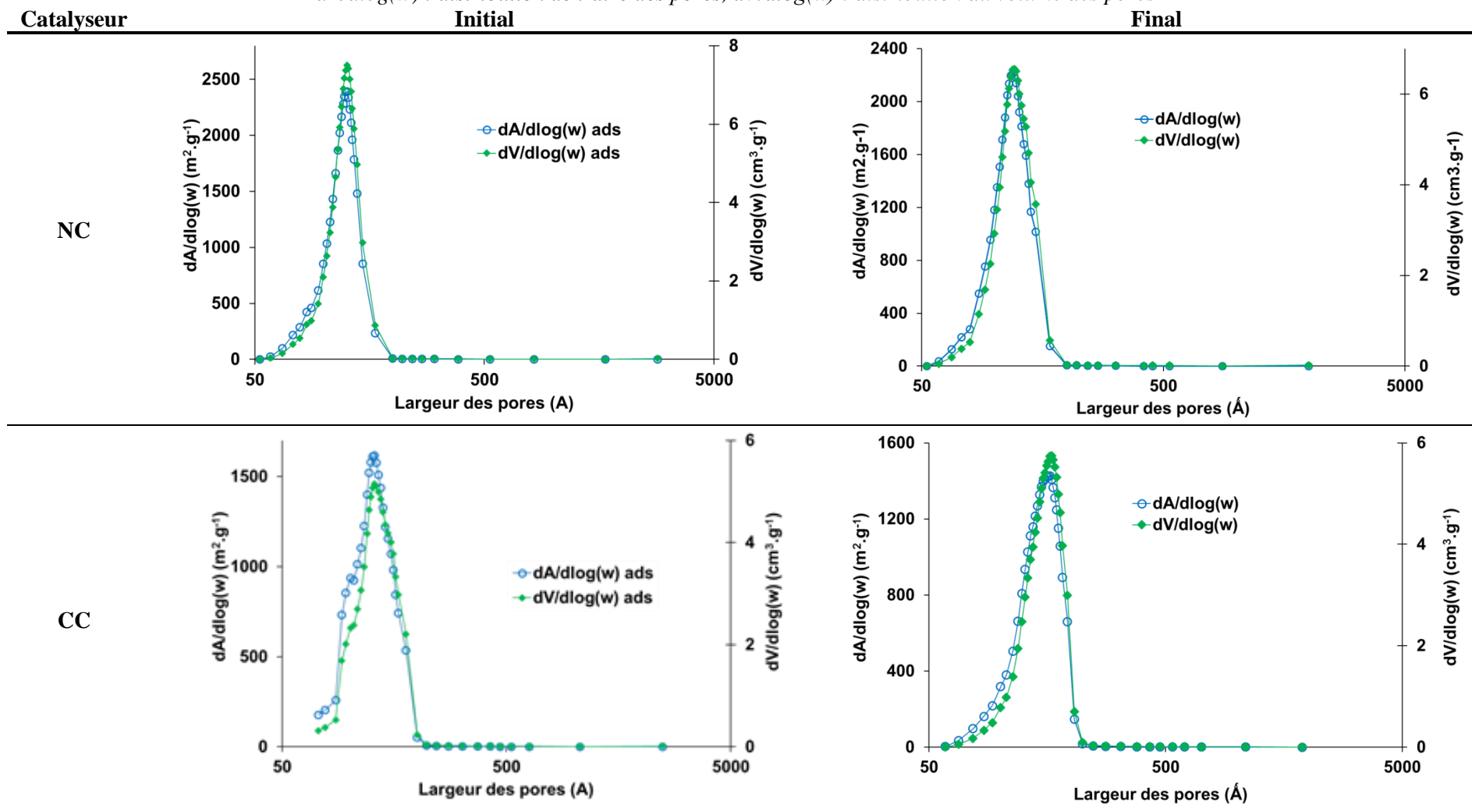
Les isothermes de type IV sont souvent associés aux adsorbants mésoporeux. Les deux paliers observés sont dus à la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que les interactions des molécules adsorbées entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la saturation de la première couche est atteinte.

Le Tableau III.15 présente ainsi la distribution des pores pour les différents catalyseurs utilisés. La distribution des tailles de pores met en évidence que les catalyseurs sont mésoporeux, car les tailles de pores sont comprises entre 2 et 50 nm (classification IUPAC).

Un léger étalement de la distribution des tailles de pores est à noter pour le catalyseur CC qui a une distribution type mésoporeuse un peu plus hétérogène que le catalyseur NC.

Le conditionnement du catalyseur non calciné semble aussi être responsable d'un étalement de la distribution des pores, ce qui peut être dû au fait que les lavages ont 'libéré' les pores pris par l'acétate.

**Tableau III.15.** Distributions de tailles de pores pour les différents catalyseurs avant et après conditionnement  
 $dA/d\log(w)$  : distribution de l'aire des pores,  $dV/d\log(w)$  : distribution du volume des pores





Les principaux paramètres caractéristiques des adsorbants sont comparés dans le Tableau III.16.

*Tableau III.16. Comparaison des surface BET, volume et aires de pores des catalyseurs calciné et non calciné avant et après conditionnements*

		NC <sub>i</sub>	NC <sub>f</sub>	CC <sub>i</sub>	CC <sub>f</sub>
<b>Surface BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>		270	302	264	246
<b>Adsorption</b>	<b>V pores (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	1,01	1,07	1,02	1,05
	<b>Aire pores (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	285	296	258	231
<b>Désorption</b>	<b>V pores (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	1,06	1,14	1,11	1,1
	<b>Aire pores (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	371	402	359	311

Les caractéristiques des différents catalyseurs sont sensiblement les mêmes à l'état initial : une surface spécifique autour de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> permettant l'échange avec les espèces en solution, un volume poreux autour de 1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et une aire de pore autour de 370 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La surface spécifique est légèrement inférieure dans le cas du catalyseur calciné. Elle est assez petite en comparaison avec des adsorbants classiques (Tableau I.7), sa valeur correspondant aux faibles gammes de surface spécifique des charbons actifs.

Dans le cas du catalyseur non-calciné, une augmentation sensible de la surface spécifique, du volume poreux et de l'aire des pores est observée au cours du conditionnement. Ceci peut être dû au fait que la matière organique présente initialement après fabrication du catalyseur occupait une partie de la surface de l'adsorbant, qui s'est libérée au cours des lavages/oxydations. Ce phénomène est en relation avec la baisse du pourcentage de cobalt observée précédemment. En comparaison avec la thèse de Fontanier (Fontanier, 2003), le catalyseur non calciné avait une aire de pores moins élevée et un volume poreux plus grand.

Dans le cas du catalyseur calciné, tous les paramètres caractéristiques de la structure du matériau semblent stables avant et après conditionnement. Le catalyseur CC paraît donc plus prometteur que le catalyseur NC pour une utilisation in situ sur de longues périodes.

### **III.4. Etude hydrodynamique du réacteur triphasique à lit fixe**

L'étude hydrodynamique est indispensable pour comprendre l'impact des phénomènes de transfert impliqués au sein du réacteur. Elle permet notamment de caractériser le régime d'écoulement des phases et de mesurer la variation de pression induite par l'écoulement des fluides dans le réacteur.

Les expériences ont été effectuées dans un réacteur de type colonne en verre de 6 cm de diamètre, garni avec un lit fixe de 50 cm de catalyseur non-calciné. Une grille en supporte le lit catalytique. La grille présente des perforations de 0,9 mm de diamètre et un taux de vide de 15,4 %. La gamme des vitesses superficielles des phases utilisées (vitesses en fût vide) est résumée Tableau III.17.

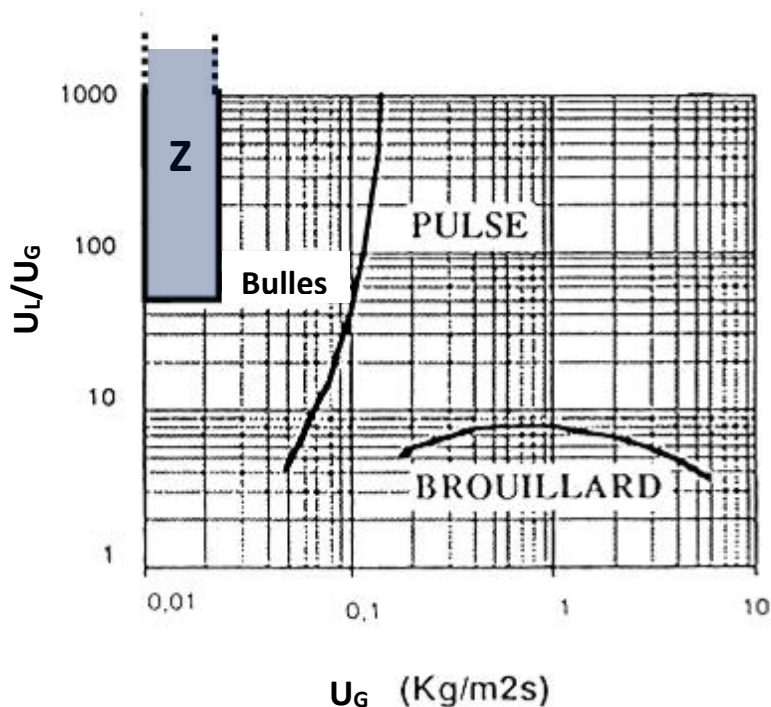
Avertissement au lecteur : tout au long de ce chapitre, les vitesses superficielles seront exprimées en  $\text{m.h}^{-1}$  par facilité d'utilisation et non en unité SI ( $36 \text{ m.h}^{-1} = 1.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ ).

**Tableau III.17.** Gammes des vitesses superficielles utilisées pour l'étude hydrodynamique

	Type	Vitesse superficielle en fût vide
Phase gaz	oxygène ultrapur	$0 \leq U_G \leq 35,4 \text{ m.h}^{-1}$ CNTP
Phase liquide	eau ultrapure pH 7, T=20°C	$0 \leq U_L \leq 22 \text{ m.h}^{-1}$

### III.4.1. Régime d'écoulement

L'étude du régime d'écoulement se fait par l'observation directe à travers la paroi en verre du réacteur triphasique. Dans la gamme de vitesses superficielles des fluides abordée, le régime d'écoulement est de type régime à bulles avec déplacement des bulles de gaz de petite taille hautement dispersées dans la phase liquide. Ceci est en accord avec le diagramme de Turpin et Huntington (1967) pour l'écoulement à co-courant ascendant de gaz et de liquide dans un réacteur diphasique. Dans notre cas, les valeurs de  $U_L/U_G$  peuvent être élevées avec de forts débits de liquide et de faibles débits de gaz et la zone de régime d'écoulement (Z en bleu) n'est que partiellement représentée sur la Figure III.24.



**Figure III.24.** Régime d'écoulement d'après le diagramme de Turpin et Huntington (1967)

L'écoulement du gaz dans le lit de catalyseur est caractérisé par de petites bulles. Pour des débits gazeux élevés, la répartition des bulles observée dans le lit semble moins homogène.

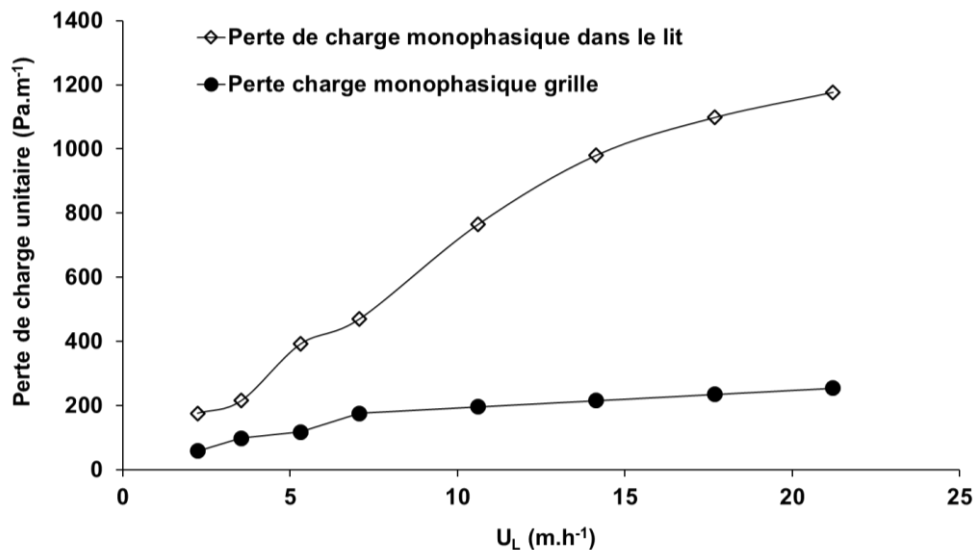
Dans la suite de l'étude, le régime d'écoulement sera considéré comme unique et caractérisé par la présence de bulles de gaz de petite taille.

### III.4.2. Variation de pression

La variation de pression au travers du lit catalytique est un paramètre qui permet d'estimer l'énergie nécessaire à fournir aux fluides pour qu'ils puissent s'écouler à travers le lit de catalyseur. Les variations de pression s'expriment en variations unitaires :  $\Delta P/Z$  en  $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ . Les mesures ont été effectuées avec et sans catalyseur pour évaluer la contribution de la grille de support du lit catalytique à la perte de charge. Elles sont réalisées avec de l'eau ultrapure  $\text{pH}=7$ , à la température de  $20^\circ\text{C}$  et avec de l'oxygène ultrapur pour les pertes de charge en milieu diphasique.

#### III.4.2.1. Perte de charge monophasique

La Figure III.25 montre l'évolution de la perte de charge monophasique dans le réacteur rempli de catalyseur non-calciné avec des vitesses superficielles de liquide croissantes. Elle met ces mesures en perspective avec les valeurs obtenues dans le cas de la grille seule.



*Figure III.25. Evolution de la perte de charge monophasique dans le réacteur et due à la grille en fonction de la vitesse superficielle liquide*

La perte de charge augmente logiquement avec la vitesse de liquide dans le réacteur. La perte de charge liée à la grille augmente légèrement lors de l'augmentation de la vitesse.

### III.4.2.1.1. Loi d'Ergun

La loi d'Ergun (1952) permet de calculer théoriquement la perte de charge monophasique. Les hypothèses de calcul pour notre configuration sont les suivantes (Roustan, 2003):

- le lit de catalyseur est homogène
- les particules sont considérées comme sphériques et de dimensions similaires
- les effets de paroi sont négligeables
- il n'y a pas de passage préférentiel dans le lit

D'après Ergun, les principaux facteurs qui influencent la perte de charge provoquée par le passage des fluides à travers les lits sont les forces de cisaillement pariétal (dues à la nature visqueuse du fluide) et les forces d'inertie en régime turbulent simultanément. Par conséquent, la loi d'Ergun (Equation 29), est constituée d'un premier terme représentant la dissipation de l'énergie par effet visqueux et un second pour la dissipation de l'énergie par effet inertiel.

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{150 \cdot \varepsilon_p^2}{(1 - \varepsilon_p)^3} \frac{\mu_L \cdot U_L}{(\Phi_s \cdot d_p)^2} + \frac{1,75 \cdot \varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)^3} \frac{\rho_L U_L^2}{\Phi_s \cdot d_p} \quad \text{Equation 29}$$

Avec :

$\Delta P/Z$  : Perte de charge par unité de longueur à travers le lit fixe (Pa.m<sup>-1</sup>)

Z : hauteur du lit (m)

$\varepsilon_p$  : degré de plein du lit

1- $\varepsilon_p$  : degré de vide du lit

$\mu_L$  : viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

$U_L$  : vitesse superficielle du fluide (m.s<sup>-1</sup>)

$d_p$  : diamètre moyen des particules (m)

$\rho_L$  : masse volumique du fluide (kg.m<sup>-3</sup>)

$\Phi_s$  : le facteur de sphéricité

Le  $d_p$  moyen est calculé à partir de l'analyse granulométrique. Le catalyseur étant hétérogène,  $\Phi_s$  est pris égal à 0,8.

La Figure III.26 présente la comparaison entre les pertes de charges monophasiques calculées avec la relation de Ergun et celles trouvées expérimentalement.

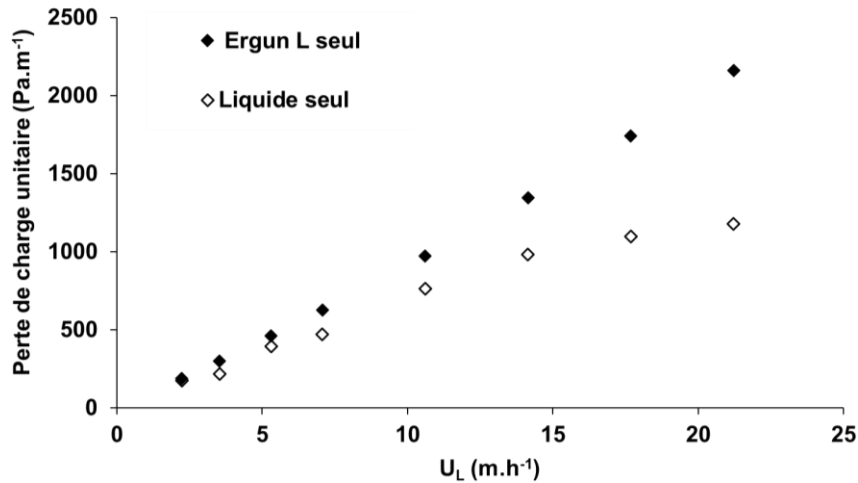


Figure III.26. Comparaison des pertes de charge monophasique expérimentale et calculée en fonction de la vitesse superficielle liquide

Les points correspondant aux valeurs théoriques trouvées grâce à la loi d'Ergun et celle obtenue expérimentalement avec le liquide seul se confondent. La perte de charge unitaire en présence de liquide seul (monophasique) suit la loi d'Ergun, avec des valeurs légèrement inférieures que celles obtenues par calcul, qui peuvent s'expliquer par l'hétérogénéité du lit catalytique.

#### III.4.2.2. Variation de pression diphasique

La Figure III.27 montre l'évolution de l'écart de pression lors d'une configuration monophasique et diphasique avec des vitesses superficielles de liquide croissantes, pour différents débits gazeux donnés. Les valeurs de différence de pression obtenues dans le cas de la grille seule sont aussi retranscrites. Ce n'est cependant plus une perte de charge qui est mesurée lors de l'insertion de gaz dans le réacteur, et l'on parlera de variation de pression.

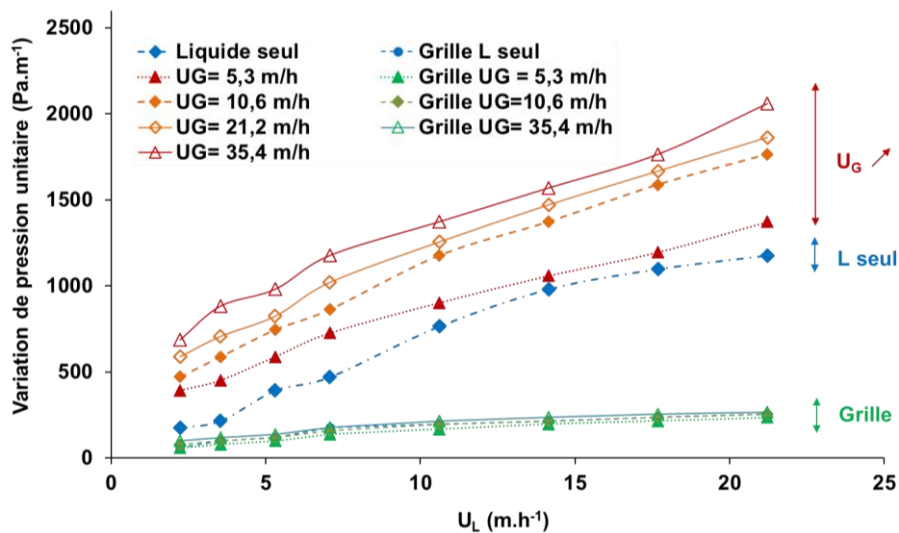
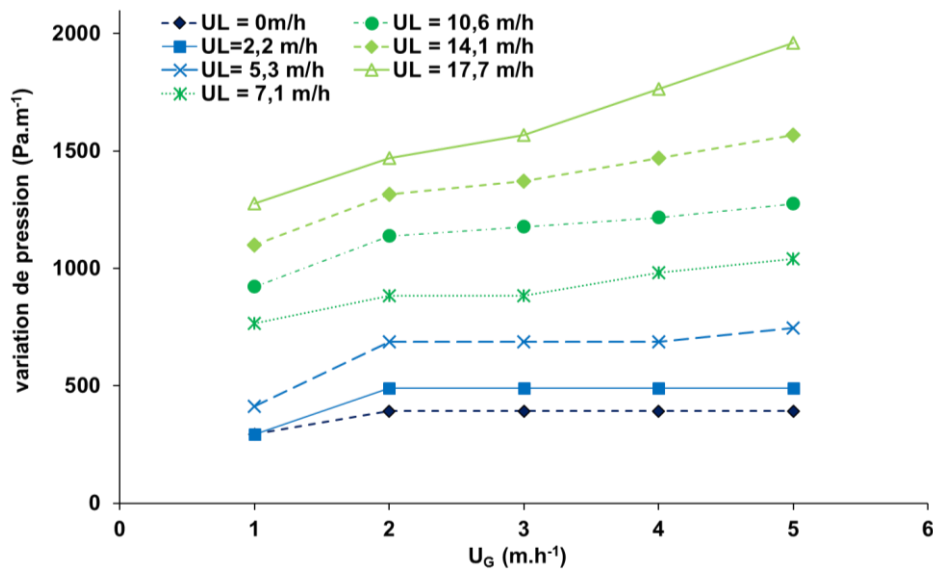


Figure III.27. Evolution de la variation de pression monophasique et diphasique en fonction de la vitesse superficielle liquide

La différence de pression dans le lit est encore une fonction croissante (et proportionnelle) de la vitesse superficielle de liquide. Cette évolution suit l'évolution classique trouvée dans la bibliographie (Larachi, 1991). La variation de pression de la grille augmente légèrement lors de l'augmentation du débit liquide, mais la grille a peu d'influence sur la variation totale de pression, notamment aux débits élevés.

La Figure III.28 présente ainsi l'évolution de la variation de pression en fonction de la vitesse superficielle de gaz  $U_G$  à vitesse liquide constante.



**Figure III.28.** Evolution de la variation de pression dans des systèmes monophasiques et diphasiques en fonction de la vitesse superficielle du gaz

La variation de pression diphasique une fonction croissante et proportionnelle à la vitesse superficielle du gaz. Cependant, le débit gazeux a moins d'influence que le débit liquide sur l'évolution des pertes de charge, ce qui est conforme à la bibliographie (Larachi, 1991).

Lorsque le débit de gaz augmente, les valeurs s'éloignent de la variation monophasique, particulièrement pour les débits de liquide élevés. Cela peut être dû à l'effet de la rétention de gaz.

Dans le cadre de notre étude, nous fonctionnerons donc à faibles débits liquide et gazeux afin de minimiser l'impact de la perte de charge.

### III.4.3. Rétentions liquide et gazeuse:

La rétention est un paramètre fondamental dans la caractérisation des écoulements triphasiques. Elle traduit l'effet du passage d'une phase au sein d'un réacteur gaz-liquide ou gaz-liquide-solide sur le comportement hydrodynamique global. Elle permet ainsi d'évaluer la part relative des volumes des phases mises en jeu.

La rétention gazeuse totale peut être définie comme le rapport du volume de gaz par unité de volume de réacteur :

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_T} \quad \text{Equation 30}$$

Avec

$\varepsilon_G$  la rétention gazeuse

$V_G$  le volume de gaz présent dans la colonne à lit fixe ( $m^3$ )

$V_L$  le volume de liquide dans la colonne ( $m^3$ )

$V_S$  le volume de solide dans la colonne ( $m^3$ )

$V_T$  le volume total de la colonne à lit fixe ( $m^3$ ),  $V_T = V_G + V_L + V_S$

La rétention de liquide  $\varepsilon_L$  est définie par le rapport du volume de liquide par unité de volume de réacteur. Elle peut être déduite par différence de la valeur de la rétention gaz et solide dans la configuration réacteur triphasique :

$$\varepsilon_L = \frac{V_L}{V_T} = 1 - \varepsilon_S - \varepsilon_G \quad \text{Equation 31}$$

Avec

$\varepsilon_L$  la rétention liquide

$\varepsilon_S$  la rétention solide

Il est parfois utile de calculer les fractions du volume libre occupées par le liquide et par le gaz. Les expressions correspondantes sont données l'Equation 32 et 33.

$$\varepsilon_L' = \frac{V_L}{\varepsilon_p \cdot V_T} = 1 - \varepsilon_G' \quad \text{Equation 32}$$

$$\varepsilon_G' = \frac{V_G}{\varepsilon_p \cdot V_T} \quad \text{Equation 33}$$

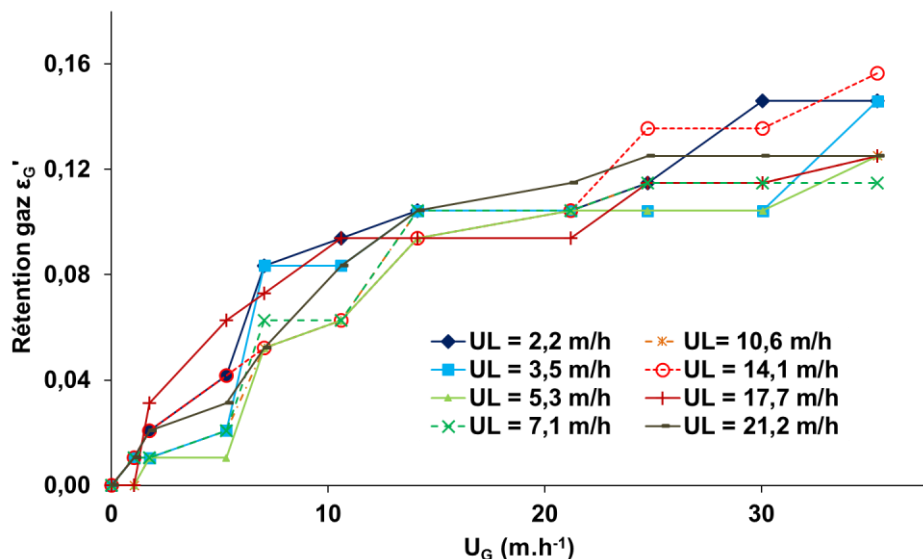
$\varepsilon_G'$  la rétention gazeuse dans le volume libre de la colonne

$\varepsilon_L'$  la rétention liquide dans le volume libre de la colonne

$\varepsilon_p$  la porosité du lit fixe =  $1 - \varepsilon_s$

La mesure a été effectuée selon le protocole décrit dans le Chapitre Matériels et Méthodes. Chaque prise de mesure a été répétée trois fois afin d'assurer la précision des mesures.

La Figure III.29 présente l'évolution de la rétention gazeuse expérimentale en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour différentes vitesses du liquide en fût vide. Il apparaît que les valeurs de rétention du gaz obtenues augmentent avec la vitesse superficielle du gaz pour tous les débits liquides donnés. La variation n'est cependant pas linéaire.



**Figure III.29.** Rétention gazeuse  $\varepsilon_G'$  expérimentale en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour des débits de liquide donnés

La rétention de gaz expérimentale  $\varepsilon_G'$  dans le volume libre de la colonne est une fonction croissante du gaz. Ceci est en accord avec les tendances trouvées dans la bibliographie. La rétention de liquide diminue alors avec l'augmentation des vitesses gazeuses dans le lit, ce qui est en accord avec la bibliographie (Yang et al., 1990 ; Larachi 1991). Ce phénomène est particulièrement notable pour les vitesses gazeuses inférieures à 20 m.h<sup>-1</sup>. En effet, une stabilisation semble avoir lieu pour les grandes vitesses de la phase gaz.

La Figure III.30 présente l'évolution de la rétention gazeuse expérimentale en fonction de la vitesse superficielle du liquide pour différentes vitesses du gaz.



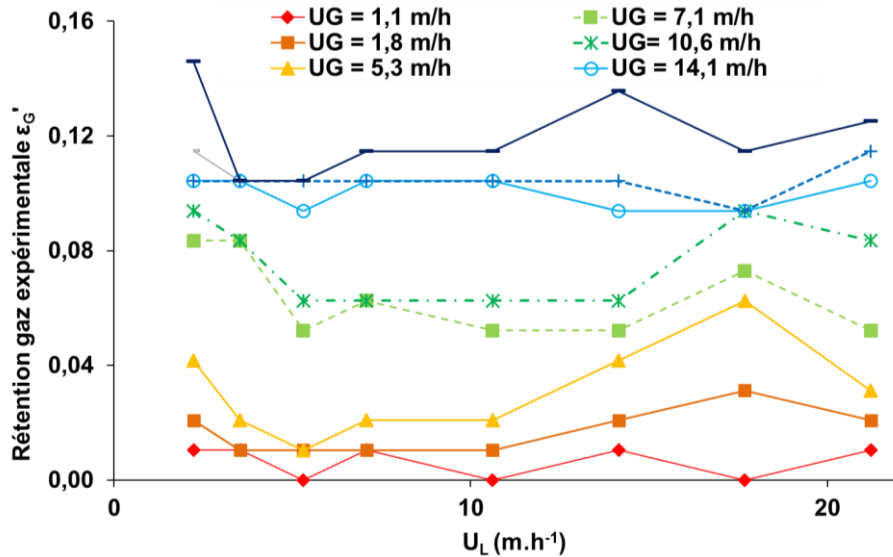


Figure III.30. Rétention gazeuse expérimentale  $\epsilon'_G$  en fonction de la vitesse superficielle du liquide pour des débits de gaz donnés

La variation de vitesse du liquide semble ne pas avoir une grande influence sur la rétention gazeuse, comparée à l'influence de la vitesse gazeuse dans le lit de catalyseur, particulièrement pour les faibles vitesses de gaz. D'après la bibliographie, pour un débit gazeux donné, la rétention de liquide devrait normalement augmenter avec les vitesses superficielles du liquide (Yang 1990).

La Figure III.31 présente l'évolution de la rétention de gaz en fonction du rapport  $U_G/U_L$  afin de mieux juger de l'impact du gaz par rapport au liquide.

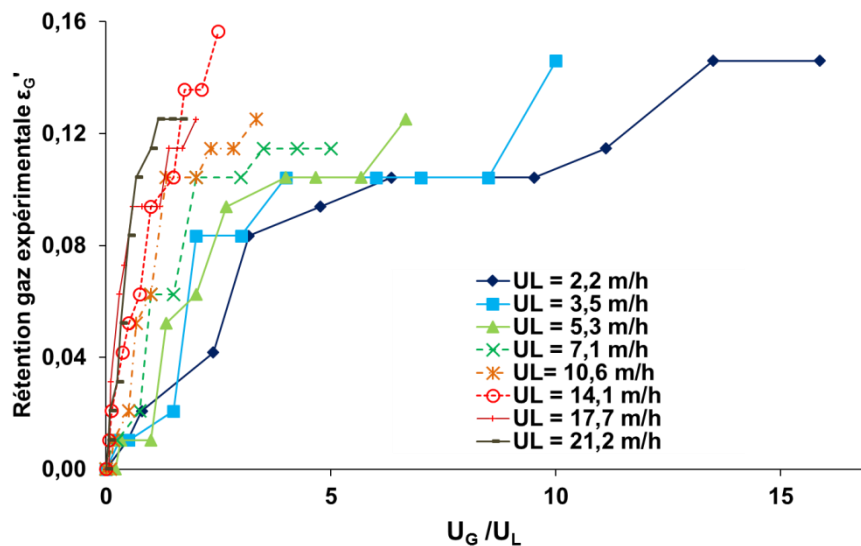


Figure III.31. Rétention gazeuse expérimentale  $\epsilon'_G$  en fonction du rapport  $U_G/U_L$

La rétention de gaz expérimentale dans le volume libre de la colonne augmente donc lorsque le rapport  $U_G/U_L$  augmente. Le débit gazeux a donc un effet prédominant sur la rétention gazeuse totale. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par différents auteurs (Yang, 1990). Plusieurs corrélations empiriques ont été développées, mais il n'y a pas de corrélation unique pour prévoir la valeur de la rétention dans les colonnes à lit fixe triphasique. Il est donc important de connaître le comportement du réacteur dans le cadre de notre étude.

Les thèses antérieures à cette thèse (Fontanier, 2003 ; Farines, 2001) ont déterminé une loi empirique de type semi-logarithmique pour représenter l'évolution de la rétention de liquide en fonction du rapport logarithmique  $\ln(U_G/U_L)$ . Une loi de ce type est ainsi proposée en Annexe 2.

### *Théorie du glissement*

La prédominance de l'effet du débit gazeux et la non-linéarité de la courbe  $\varepsilon_G=f(U_G)$  aux grandes vitesses de gaz peuvent être justifiées en considérant la vitesse de glissement ou vitesse relative des phases liquide et gazeuse (Roustan, 2003), contrairement à un modèle homogène. Cette théorie est fondée sur l'équation suivante (Wallis, 1969), utilisée par Garcia-Maldonado pour caractériser un réacteur triphasique (Garcia-Maldonado, 2005) :

$$G = \frac{U_G'}{\varepsilon_G'} - \frac{U_L'}{\varepsilon_L'} \quad \text{Equation 34}$$

Où :

$U_G'$  et  $U_L'$  correspondent aux vitesses superficielles en fût vide respectives, divisées par le degré de vide soit 0,34, revenant alors à l'expression type en colonne diphasique  $\varepsilon_G' + \varepsilon_L' = 1$ .

$\varepsilon_G'$  la rétention gaz dans le volume libre

$\varepsilon_L'$  la rétention liquide dans le volume libre  $\varepsilon_L' = 1 - \varepsilon_G'$

$G$  la vitesse de glissement ( $m.s^{-1}$ )

En colonne triphasique, l'expression devient:

$$G = \frac{U_G'}{\varepsilon_G'} - \frac{U_L'}{1 - \varepsilon_G'} \quad \text{Equation 35}$$

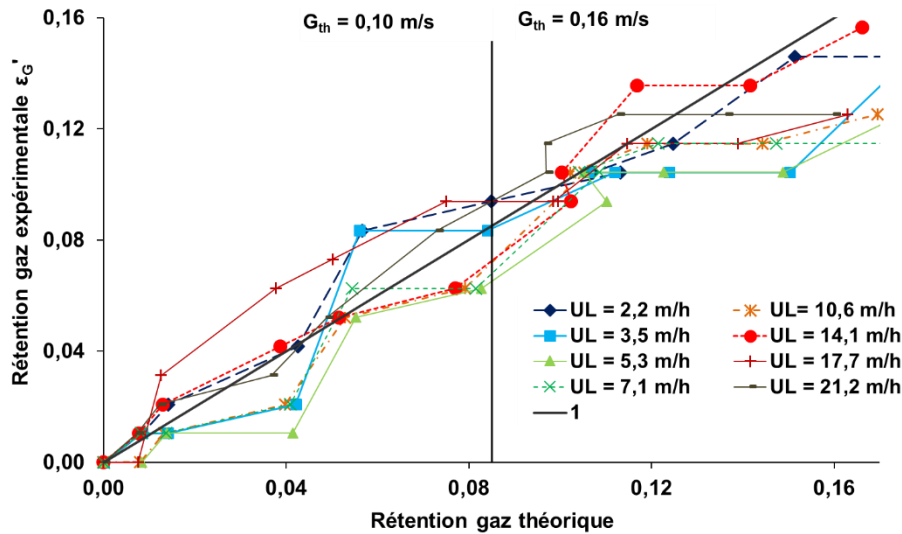
La rétention théorique correspond donc à la solution de l'équation du second degré suivante.

$$-G.\varepsilon_G'^2 + (G + U_L' + U_G').\varepsilon_G' - U_G' = 0 \quad \text{Equation 36}$$

i.e. :

$$\varepsilon_G' = \frac{(G + U_L' + U_G') \pm \sqrt{(G + U_L' + U_G')^2 - 4.G.U_G'}}{2.G} \quad \text{Equation 37}$$

La Figure III.32 compare alors les valeurs expérimentales de la rétention gaz aux valeurs obtenus par le calcul théorique.



**Figure III.32.** Rétention gazeuse expérimentale en fonction de la rétention gazeuse calculée à partir de vitesses de glissement théoriques

Pour les débits du gaz les plus faibles ( $Q_G < 60 \text{ L.h}^{-1}$ ), la vitesse de glissement  $G$  trouvée par solveur pour corrélérer les valeurs expérimentales s'approche d'une valeur de  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$  et de  $0,16 \text{ m.s}^{-1}$  pour des valeurs plus hautes ( $Q_G > 60 \text{ L.h}^{-1}$ ). Cette différence peut être expliquée par la variation de comportement du gaz observée pour de grands débits gazeux (supérieurs à  $60 \text{ L.h}^{-1}$ ), avec l'apparition de plus grandes bulles. En effet, la vitesse de glissement est très sensible à la variation de taille des bulles.

La valeur de vitesse de glissement attendue dans une colonne à bulles sans catalyseur est voisine de  $0,24 \text{ m.s}^{-1}$  (Roustan, 2003). La vitesse de glissement diminue donc logiquement avec l'ajout de catalyseur, le lit catalytique gênant l'écoulement de gaz et de liquide. Ce phénomène est confirmé visuellement par l'attachement de bulles à l'arrêt des écoulements.

Au cours de cette étude, nous opérerons avec des débits gazeux faibles de l'ordre de  $20 \text{ L.h}^{-1}$ . La rétention gaz semble stable dans ces conditions-là, avec une vitesse de glissement de  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ .

Après l'étude du catalyseur et du fonctionnement hydrodynamique du réacteur, le prochain paragraphe présente les interactions du catalyseur et de l'ozone dans le réacteur triphasique : efficacité du transfert et décomposition de ce gaz.

### **III.5. Transfert et consommation d'ozone**

Lors d'une réaction catalytique triphasique, les étapes de transfert des différents réactifs gaz ou liquide jusqu'aux sites réactionnels situés sur la surface externe ou dans les pores du catalyseur,

ainsi que le transfert des produits en sens inverse peuvent être déterminantes. Elles peuvent contrôler la vitesse globale du processus dans le cas où elles seraient trop lentes et limiter les performances du réacteur.

L'étude de la décomposition et du transfert de l'ozone en présence de catalyseur en lit fixe est par conséquent le sujet du prochain paragraphe, ce phénomène impactant indirectement l'élimination la matière organique en solution.

Plusieurs configurations sont donc étudiées avec et sans circulation de liquide en lit fixe: décomposition de l'ozone gazeux sur catalyseur sec, humide et immergé, afin d'évaluer l'influence de la teneur en liquide du solide sur la consommation de l'ozone.

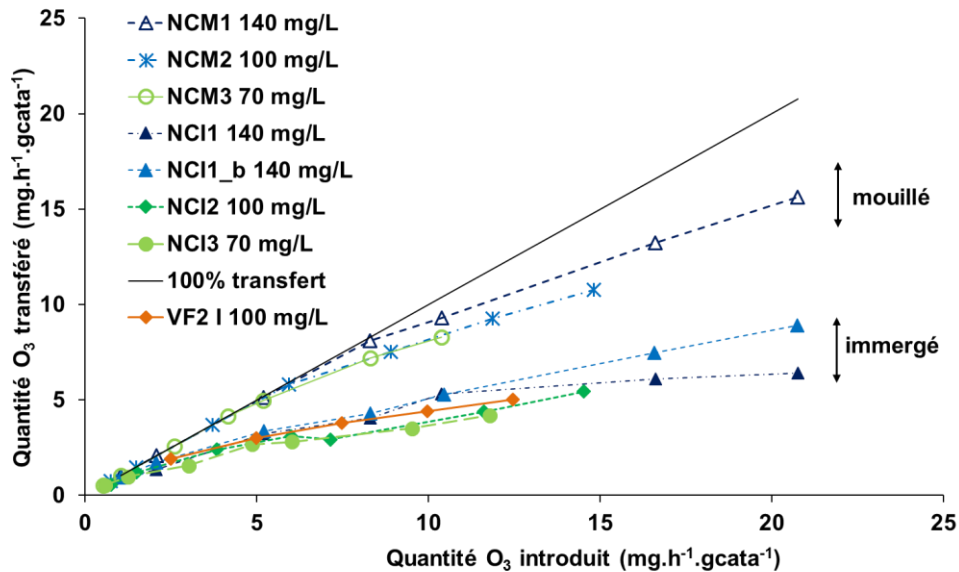
### **III.5.1. Influence du mode d'utilisation du catalyseur**

Une série d'expériences a été effectuée afin d'évaluer l'influence de la concentration initiale en ozone sur sa décomposition par le catalyseur. Les concentrations en ozone mises en jeu sont  $140 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $70 \text{ mg.L}^{-1}$  CNTP. Le débit gazeux considéré varie entre  $5 \text{ L.h}^{-1}$  et  $100 \text{ L.h}^{-1}$  CNTP. Les expériences ont été menées sur un lit de catalyseur non-calciné sec de 50 cm, humide et immergé dans 500 mL d'eau ultrapure à température ambiante et à pH 7,4, afin que l'eau arrive à ras du catalyseur. Il n'y a donc pas de recirculation de liquide. Pour chaque essai, le temps d'expérience correspond au temps de stabilisation de la concentration en ozone gazeux en sortie du réacteur avec ensuite prise de mesure des valeurs.

*Tableau III.18. Conditions opératoires pour les expériences de l'influence du mode d'utilisation du catalyseur sur le transfert d'ozone*

	<b>Catalyseur</b>	<b>Configuration</b>	<b>Q<sub>G</sub> (L.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>[O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>NCM1</b>	NC	Humide	5 - 100	140
<b>NCM2</b>				100
<b>NCM3</b>				70
<b>NCI1</b>		Immergé		140
<b>NCI2</b>				100
<b>NCI3</b>				70
<b>NCI1 b</b>			140	
<b>VF2 I</b>	VF2	Immergé	10 - 50	100

La Figure III.33 retrace l'évolution de la quantité d'ozone transférée en fonction de la quantité d'ozone introduit pour les différentes configurations : catalyseur mouillé (M) ou immergé (I). Les résultats sont comparés à ceux de la thèse de Virginie Fontanier (VF2) (Fontanier, 2003), avec une configuration catalyseur immergé (2,5 L), concentration  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , avec une recirculation liquide de  $30 \text{ L.h}^{-1}$ .



**Figure III.33.** Evolution de la quantité d'ozone transférée en fonction de la quantité d'ozone introduite sur catalyseur humide (NCM) et immergé (NCI), et le catalyseur VF mouillé

Dans le cas du catalyseur sec, tout l'ozone introduit est consommé pour une concentration de 140 mg.L<sup>-1</sup>.

Dans le cas du catalyseur humide, la totalité de l'ozone introduit n'est pas consommée. La présence d'un film de liquide à la surface des grains du catalyseur crée donc une résistance au transfert de l'ozone jusqu'aux sites actifs où a lieu la réaction de l'ozone. La quantité d'ozone transféré augmente de manière quasi-linéaire avec la quantité introduite quelle que soit la concentration d'ozone en entrée. Cependant, le taux de transfert est meilleur pour de faibles valeurs d'ozone introduit (faibles vitesses). En effet, d'après la Figure III.33, les courbes sont proches de la première bissectrice aux faibles vitesses superficielles de gaz et s'en éloignent aux vitesses plus élevées pour une même concentration. Ceci peut être dû au fait que pour les faibles vitesses, le temps de contact du gaz avec le catalyseur est plus élevé ce qui favorise la réaction ozone-catalyseur.

Lorsque le catalyseur est totalement immergé, le taux de transfert est toujours constant mais beaucoup plus faible à cause de la résistance au transfert accrue par la présence du liquide. La quantité d'ozone transféré augmente de manière linéaire avec la quantité d'ozone introduit. Il n'y a donc toujours pas d'influence de la concentration introduite en ozone sur le taux de transfert d'ozone en tête de réacteur. Comme dans le cas du catalyseur humide, pour une concentration donnée, la courbe s'éloigne de la première bissectrice aux vitesses les plus élevées.

La même valeur de taux de transfert est retrouvée pour le catalyseur utilisé dans les thèses précédentes (Farines, 2000), i.e. environ 40% : le nouveau mode de fabrication du catalyseur ne semble donc pas impacter la décomposition de l'ozone par ce dernier.

En conclusion, les concentrations d’ozone introduites dans le lit catalytique n’ont pas d’impact sur le taux de transfert. La présence de liquide limite le transfert de l’ozone par le catalyseur à cause de la résistance au transfert induite par la présence de liquide.

### III.5.2. Influence des débits de liquide et de gaz sur le transfert d’ozone

Des mesures ont été effectuées dans le réacteur triphasique afin de quantifier le transfert d’ozone sur le catalyseur non calciné avec recirculation de liquide et de comparer son comportement aux résultats obtenus lors des thèses précédentes.

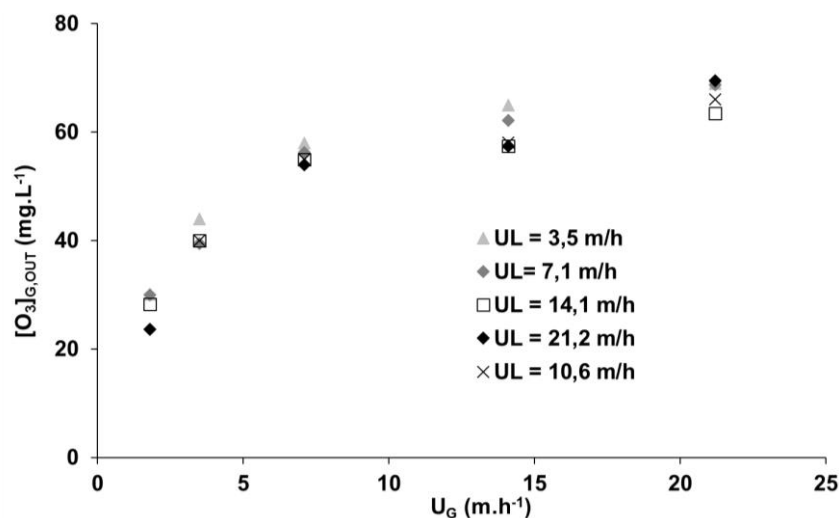
Ce paragraphe est dédié à l’étude de l’influence des débits liquide et gazeux sur le transfert d’ozone.

Le réacteur fonctionne à co-courant ascendant de gaz et de liquide avec un lit fixe de 50 cm de catalyseur NC. Les conditions opératoires sont les suivantes : concentration d’entrée en ozone de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  CNTP, avec un volume d’eau ultrapure dans la colonne de 1,3 L et une recirculation du liquide grâce au bac tampon. Pour chaque essai, le temps d’expérience correspond au temps de stabilisation de la concentration en ozone gazeux en sortie du réacteur avec ensuite prise de mesure des valeurs.

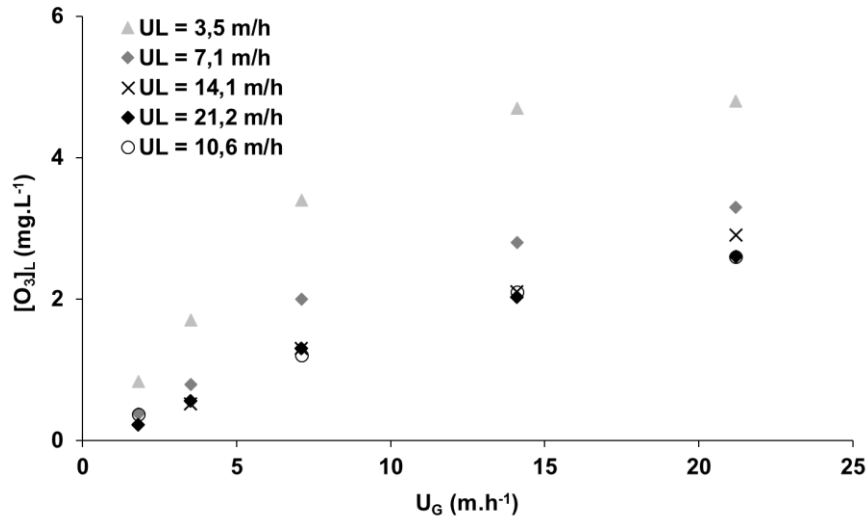
**Tableau III.19.** Conditions opératoires pour les expériences de l’influence du mode d’utilisation du catalyseur sur le transfert d’ozone

$[\text{O}_3]_{\text{G,IN}} (\text{mg.L}^{-1})$	$U_L (\text{m.h}^{-1})$	$U_G (\text{m.h}^{-1})$	V (L)
100	3,5 – 10,6	1,8 – 21,2	1,3

Les Figure III.34 et Figure III.35 représentent respectivement l’évolution de la concentration en ozone dans la phase gazeuse et dans la phase liquide en sortie du lit de catalyseur en fonction du débit gazeux, pour les différents débits de liquide étudiés.



**Figure III.34.** Evolution de la concentration d’ozone en sortie gaz du réacteur en fonction de la vitesse superficielle de gaz pour différentes vitesses superficielles de liquide,  $[\text{O}_3]_{\text{G,IN}}=100 \text{ mg.L}^{-1}$



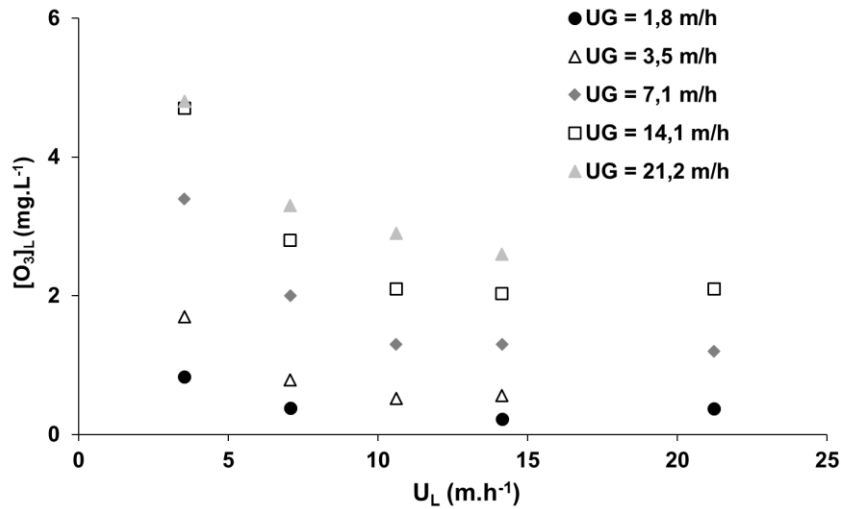
**Figure III.35.** Evolution de la concentration d'ozone dissous en fonction de la vitesse superficielle de gaz pour différentes vitesses superficielles de liquide,  $[O_3]_{G,IN}=100 \text{ mg.L}^{-1}$

De manière globale, les concentrations en ozone dissous sont très faibles comparées aux concentrations trouvées par le calcul de la concentration à l'équilibre avec la phase gazeuse en entrée (coefficient de partage  $m=0,311$ ) et  $[O_3]_L = m[O_3]_{G,IN} = 31 \text{ mg.L}^{-1}$ . L'ozone dissous résiduel représentant une très faible fraction de l'ozone transféré.

D'après la Figure III.35, le débit gazeux semble ainsi avoir une grande influence sur les concentrations en ozone gazeux en sortie de réacteur et en ozone dissous. Le transfert semble être plus élevé pour les vitesses les plus faibles. Pour une vitesse superficielle de liquide considérée, l'augmentation du débit initial en ozone induit une augmentation des concentrations en ozone dans les phases gaz et liquide. Au niveau de l'évolution de la concentration dans la phase gazeuse, une stabilisation est à noter pour les vitesses superficielles de gaz les plus grandes. Concernant l'ozone dissous, l'augmentation semble quasi-linéaire avec le débit gazeux ( $R^2 > 0,96$  pour toutes les régressions linéaires). Le débit du liquide ne semble pas avoir une grande influence sur les concentrations en ozone dans le gaz en sortie de réacteur mais semble cependant avoir un impact sur la concentration en ozone dissous.

La quantité d'ozone transférée par rapport à l'ozone introduit est une fonction décroissante de la vitesse superficielle gazeuse. Un transfert optimal de la quantité d'ozone introduit s'obtient donc pour de faibles vitesses superficielles du gaz (75% pour  $U_G=1,8 \text{ m.h}^{-1}$ ).

L'influence du débit de liquide sur le transfert doit être étudiée plus en profondeur. C'est pourquoi la Figure III.36 représente l'évolution de la concentration en ozone dans la phase liquide en sortie du lit de catalyseur en fonction du débit liquide pour les différents débits de gaz étudiés.



**Figure III.36.** Evolution de la concentration d'ozone dissous en fonction de la vitesse superficielle de liquide pour différentes vitesses superficielles de gaz

Pour un débit de gaz donné, l'augmentation du débit liquide induit ainsi une diminution des concentrations en ozone au sein de la phase liquide, mais n'a pas d'impact sur la concentration en ozone dans le gaz de sortie de réacteur. La concentration en ozone dissous étant très faible, l'influence du débit de liquide est faible (5% pour les vitesses de liquide variant entre 3,5 et 10,6 m.h<sup>-1</sup>) sur la consommation globale en ozone du catalyseur.

### **III.5.3. Coefficient volumique de transfert de matière $k_{L,a}$ et facteur d'accélération**

Devant l'effet majeur du débit de gaz, le paramètre de transfert gaz-liquide  $k_{L,a}$  est nécessaire pour comprendre les différents phénomènes impliqués lors du transfert de l'ozone de la phase gaz à la phase liquide. Les calculs et bilans détaillés dans ce paragraphe permettent de calculer ce coefficient, selon ces hypothèses :

L'écoulement dans le réacteur est considéré de type piston pour les deux phases car les dimensions du réacteur sont telles que  $Z/d_c > 0,5$  et  $Z/d_p > 50$  et d'après Fontanier (2003), la concentration en ozone dissous varie linéairement avec la hauteur du lit

- Le réacteur fonctionne en régime à bulles comme vu précédemment
- Le diamètre moyen des grains de catalyseur inférieur à 3 mm permet de négliger les phénomènes de diffusion intraparticulaires
- Le transfert gaz-liquide est isotherme



D'après le modèle de double film de Lewis et Whitman, le flux d'ozone transféré se définit ainsi :

$$T_{O_3} = k_L \cdot a \cdot V_L \cdot \overline{([O_3]_L^* - [O_3]_L)} \quad \text{Equation 38}$$

Où  $T_{O_3}$  est le flux massique d'ozone transféré ( $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k_L a$  le coefficient volumique de transfert G/L ( $\text{s}^{-1}$ ),  $V_L$  est le volume de liquide dans la colonne (L),  $[O_3]_L$  la concentration en ozone dissous ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et  $[O_3]_L^*$  la concentration en ozone à saturation en phase liquide ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), et  $\overline{([O_3]_L^* - [O_3]_L)}$  la moyenne logarithmique de ces concentrations dans la phase liquide à l'équilibre et dans le réacteur ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

D'après la loi de Henry, l'équation d'équilibre entre les phases aqueuse et gazeuse à 20°C s'écrit :

$$[O_3]_L^* = m \cdot [O_3]_G \quad \text{Equation 39}$$

Avec  $m = 0,311$  le coefficient de partage (López-López et al., 2007).

Le bilan matière de la phase gazeuse permet d'exprimer le flux transféré tel que :

$$T_{O_3} = Q_G \cdot ([O_3]_{G,IN} - [O_3]_{G,OUT}) \quad \text{Equation 40}$$

Avec  $Q_G$  le débit volumique gazeux ( $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) considéré comme constant et  $[O_3]_{G,IN}$  et  $[O_3]_{G,OUT}$  les concentrations massiques en ozone gazeux en entrée et sortie de réacteur respectivement ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Le  $k_L a$  peut s'exprimer selon l'expression suivante :

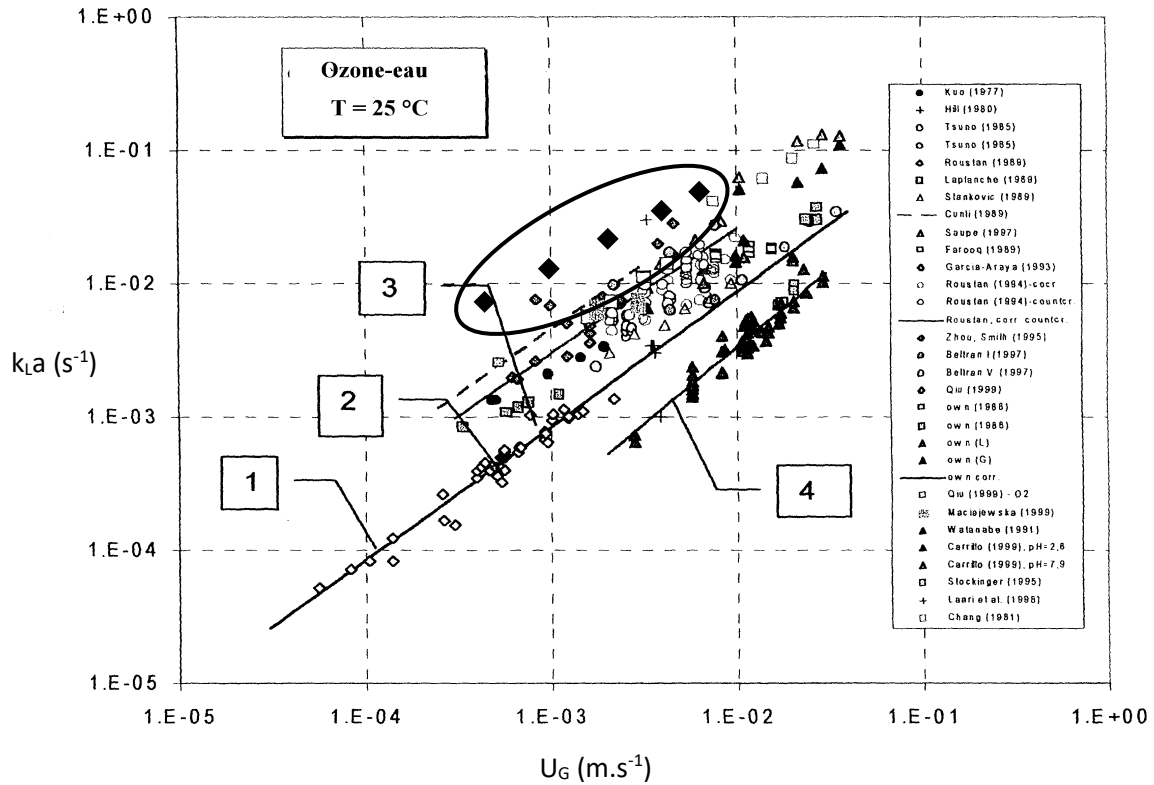
$$k_L \cdot a = \frac{Q_G}{V_L} \frac{([O_3]_{G,IN} - [O_3]_{G,OUT})}{\overline{([O_3]_L^* - [O_3]_L)}} \quad \text{Equation 41}$$

D'où il s'ensuit :

$$k_L \cdot a = \frac{Q_G}{V_L} \frac{([O_3]_{G,IN} - [O_3]_{G,OUT})}{\ln\left(\frac{0,311 \cdot [O_3]_{G,IN} - [O_3]_L}{0,311 \cdot [O_3]_{G,OUT} - [O_3]_L}\right)} \quad \text{Equation 42}$$

Le volume de liquide dans la colonne est déduit des valeurs de rétention et de vitesse de glissement. La rétention de liquide est calculée à partir de la vitesse de liquide, et en prenant  $G = 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  comme vu calculé précédemment. Elle est ensuite multipliée au volume de liquide dans le réacteur calculé à partir du degré de vide. Le volume de liquide réellement présent dans le réacteur est ainsi déduit.

De nombreuses corrélations et valeurs expérimentales sont proposées dans la bibliographie pour le calcul de  $k_L a$  pour les colonnes à bulles. Une compilation de ces valeurs a été réalisée par Bin et Roustan (2000). Les résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude sont positionnés dans le diagramme Figure III.37 (zone entourée) :



**Figure III.37.** Valeurs expérimentales de  $k_L a$  en cuve agitée et colonne à bulles en fonction de la vitesse superficielle de gaz (Bin et Roustan, 2000)

La Figure III.38 représente le coefficient  $k_L a$  en fonction de la vitesse superficielle de liquide en fût vide  $U_L$ , calculé à partir de l'expression précédente:

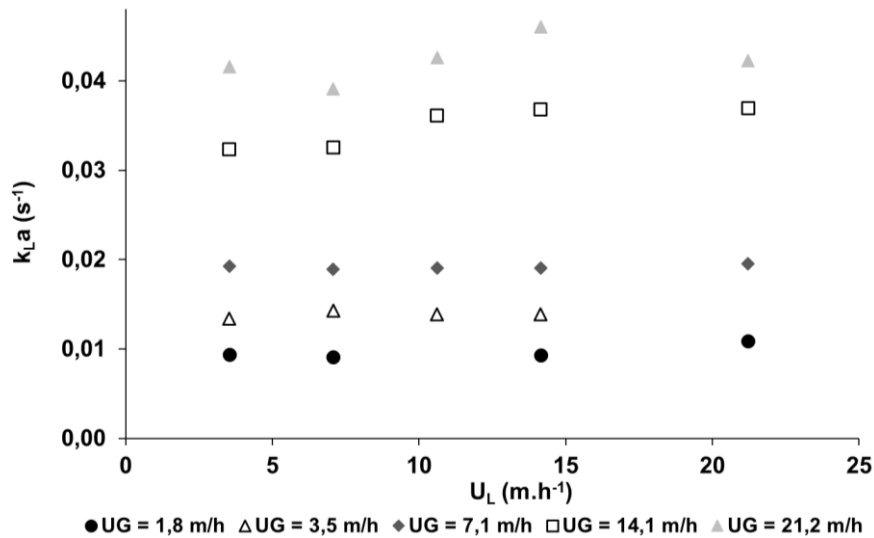


Figure III.38. Evolution du  $k_{L.a}$  en fonction de la vitesse superficielle de liquide

Comme observé précédemment, le coefficient de transfert gaz-liquide n'est pas impacté par le débit liquide.

Quatre types de loi avec la dépendance du débit gaz seule ont été ainsi recensés par Bin et Roustan (2000), avec  $U_G$  vitesse superficielle du gaz en  $m.s^{-1}$  et  $k_{L.a}$  en  $s^{-1}$  :

$$1) \quad k_{L.a} = 0,867.U_G \quad \text{Equation 43}$$

$$2) \quad k_{L.a} = 1,89.U_G^{0,932} \quad \text{Equation 44}$$

$$3) \quad k_{L.a} = 4,12.U_G^{1,02} \quad \text{Equation 45}$$

$$4) \quad k_{L.a} = 0,67.U_G^{1,15} \quad \text{Equation 46}$$

Les valeurs de  $k_{L.a}$  peuvent de plus différer suivant la phase utilisée. Selon Beltran (Beltran et al., 1995), les valeurs de  $k_{L.a}$  obtenues avec des eaux résiduaires sont supérieures à celles obtenues dans de l'eau ultrapure.

Dans la thèse de Fontanier (2003), le  $k_{L.a}$  ( $s^{-1}$ ) trouvé en présence du support silice seul peut être donné en fonction de  $U_G$  ( $m.s^{-1}$ ) par une loi proche d'une de celles présentées par Bin et Roustan :

$$k_{L.a} (\text{silice}) = 0,60.u_G^{2/3} \quad \text{Equation 47}$$

Cette expression est valable pour une gamme de vitesse du gaz  $U_G$  comprises entre 5 et 10  $m.h^{-1}$ , qui correspondent à de faibles vitesses par rapport aux vitesses explorées dans cette étude.

Cependant, la présence de métal actif sur le support silice influence le transfert de l'ozone, et il est nécessaire de prendre en compte un facteur d'accélération potentiel E lié à l'impact de la réaction chimique de consommation d'ozone.

L'expression du transfert de matière en ozone devient alors :

$$T_{O_3\_react} = E \cdot k_L \cdot a \cdot (\text{silice}) \cdot V_L \cdot \overline{(C_L^* - C_L)} \quad \text{Equation 48}$$

L'identification de E est faite par solveur numérique en égalisant le  $k_L a$  calculé par l'Equation 42 à partir des données expérimentales avec l'Equation 47 multipliée par le facteur E. Elle conduit à une valeur de  $E = 2,21$ . L'expression du transfert de l'ozone en présence de catalyseur peut donc s'écrire:

$$\begin{aligned} k_L \cdot a \text{ (catalyseur)} &= E \times k_L \cdot a \text{ (silice)} \\ &= 2,21 \times 0,60 \cdot U_G^{2/3} \end{aligned} \quad \text{Equation 49}$$

$$\text{Soit} \quad k_L \cdot a \text{ (catalyseur)} = 1,32 \cdot U_G^{2/3} \quad \text{Equation 50}$$

Avec  $U_G$  la vitesse superficielle du gaz en fût vide en  $m \cdot s^{-1}$  et  $k_L \cdot a$  en  $s^{-1}$ , valable pour la gamme des vitesses de gaz  $U_G = 1,8 - 21,2 \text{ m} \cdot h^{-1}$  et des vitesses de liquide  $U_L = 3,5 - 21,2 \text{ m} \cdot h^{-1}$ .

Lors des thèses précédentes, le facteur d'accélération E avait une valeur de 2,13. Le catalyseur NC accélère donc un peu mieux le transfert d'ozone par rapport au support silice seul.

Ce facteur d'accélération est lié au nombre de Hatta. Pour une réaction irréversible d'ordre 2, le nombre de Hatta peut être défini par :

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{O_3} \cdot k_{react} [O_3]_L}}{k_L} \quad \text{Equation 51}$$

Avec :

Ha le nombre de Hatta

$D_{O_3}$  le coefficient de diffusivité ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

$[O_3]_L$  concentration de l'ozone dans la phase liquide ( $mol \cdot L^{-1}$ )

$k_L$  : coefficient de transfert de masse côté film liquide ( $m \cdot s^{-1}$ )

### Chapitre III : Etude préliminaire du catalyseur et du réacteur

$k_{\text{react}}$  : constante de vitesse de la réaction ( $M^{-1}.s^{-1}$ )

Ce nombre peut aussi être exprimé en fonction du facteur d'accélération pour une réaction d'ordre 1 selon l'expression :

$$Ha = \sqrt{E^2 - 1} \quad \text{Equation 52}$$

D'après Bin et Roustan (2000) :

Si  $Ha < 0,02$  il n'y a pas de réaction dans le film liquide. La réaction est très lente et se produit au sein de la masse de liquide et  $E = 1$ .

Si  $0,02 < Ha < 0,3$  la réaction a lieu dans la solution liquide. La réaction est cependant trop lente pour accélérer la vitesse d'adsorption.  $E = 1$ .

Si  $0,3 < Ha < 3$  la réaction a lieu en partie dans la solution liquide et en partie dans la solution liquide et  $E > 1$ .

Pour  $Ha > 3$  la réaction est très rapide et a totalement lieu dans le film liquide  $E > 1$ . La concentration en ozone dissous est alors proche de zéro et l'équation suivante est applicable

$$T_{O_3\_react} = E.k_L.a.V_L \cdot (\overline{[O_3]_L^*}) \quad \text{Equation 53}$$

Le nombre de Hatta calculé est de  $Ha = 1,97$ . Il permet donc de situer le domaine de fonctionnement du réacteur : ici,  $0,3 < Ha < 3$ , et une partie de la réaction de consommation de l'ozone prend place dans le film de liquide, l'autre se produit au sein de la masse de liquide (Bin et Roustan, 2000).

Une nouvelle expression du  $k_L a$  est trouvée pour nos valeurs expérimentales grâce à un solveur numérique Equation 54. Cette fois-ci, l'Equation 42 est égalisée à une équation avec deux inconnues, telle que :  $k_L.a$  (silice) =  $A.u \frac{B}{G}$ . L'expression alors trouvée est :

$$k_L.a = 1,16.U_G^{0,643} \quad \text{Equation 54}$$

L'influence du gaz est ainsi représentée Figure III.39 et semble bien prédominante sur le comportement du  $k_L a$ . Les valeurs expérimentales du  $k_L a$  (calculées avec l'Equation 42) se rapprochent très fortement des valeurs calculées par les deux expressions théoriques proposées précédemment (Equation 50 et l'Equation 54). Le transfert liquide /solide semble donc être le paramètre déterminant de la consommation d'ozone.

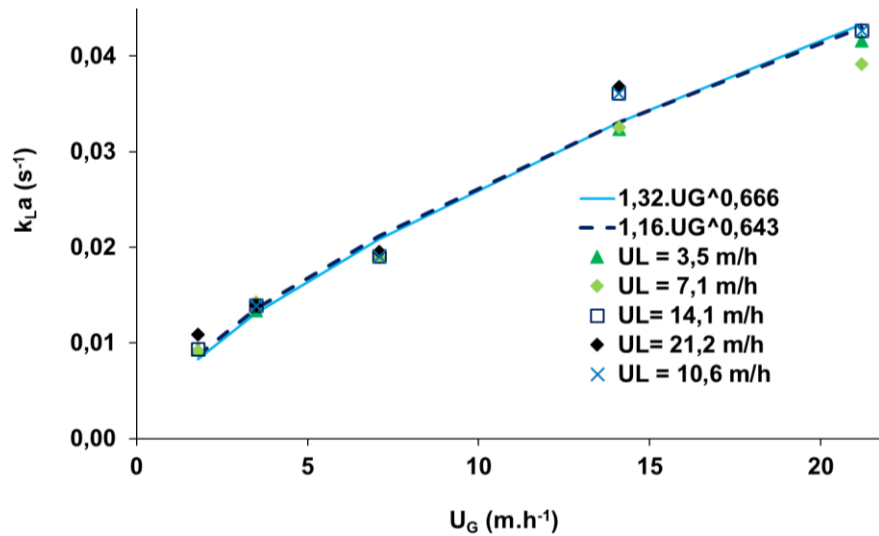


Figure III.39. Evolution du  $k_L.a$  expérimental avec catalyseur et avec les deux expressions semi-empiriques en fonction de la vitesse superficielle de gaz

Cette démarche permet d'obtenir les valeurs de  $k_L.a$  calculés en fonction des valeurs de  $k_L.a$  expérimentales avec une très bonne corrélation.

### III.5.4. Consommation d'ozone

La constante de décomposition de premier ordre  $k_g$  de l'ozone gazeux par rapport à l'ozone liquide tend vers 0 en présence de liquide. Le support du catalyseur étant de la silice hydrophile, la présence d'un film liquide entourant les grains de catalyseur empêche le contact direct gaz-solide.

#### Calcul du $kd$

En tenant compte des hypothèses précédentes (L'écoulement dans le réacteur est considéré de type piston, régime à bulles, phénomènes de diffusion intraparticulaires négligés, isotherme) les équations du bilan matière sont les suivantes (Farines, 2000):

- Bilan matière de l'ozone en phase gaz :

$$\frac{Q_G}{S} \times \frac{d[O_3]_G}{dz} = -k_L \cdot a \times ([O_3]_L^* - [O_3]_L^\infty) \quad \text{Equation 55}$$

- Bilan matière de l'ozone en phase liquide:

$$\frac{Q_L}{S} \times \frac{d[O_3]_L}{dz} + k_d \times [O_3]_L = k_L \cdot a \times ([O_3]_L^* - [O_3]_L^\infty) \quad \text{Equation 56}$$

Avec:

- $Q_G$  ( $Q_L$ ) : Débit de gaz (ou de liquide)  
 $S$  : Section de la colonne  
 $dz$  : Elément de la hauteur du lit (L)  
 $[O_3]_{L^\infty}$  : Concentration en  $O_3$  dissous mesurée à l'état stationnaire  
 $[O_3]_{L^*}$  : Concentration en  $O_3$  dissous à saturation calculée à partir de la relation de Roth et Sullivan  
 $k_d$  : Constante de décomposition de l'ozone dissous  
 $k_{L,a}$  : Paramètre global de transfert de matière

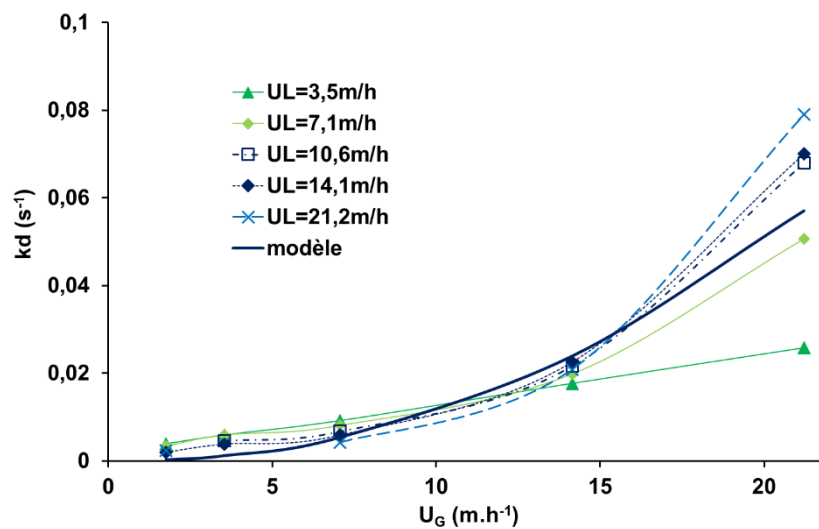
Les deux équations différentielles sont résolues par la méthode d'intégration numérique de Runge-Kutta d'ordre 4. Le modèle est intégré sur la hauteur totale du lit ( $L = 0,5$  m) avec les conditions aux limites suivantes :

à  $z = 0$ ,  $[O_3]_G = [O_3]_{G,IN} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  CNTP dans le cas du gaz

à  $z = 0$ ,  $[O_3]_L = 0 \text{ mg.L}^{-1}$  dans le cas du liquide

La constante de décomposition est obtenue par minimisation (au sens des moindres carrés) de l'écart entre les valeurs expérimentales d'ozone dissous et gazeux en sortie du réacteur et les valeurs calculées.

L'expression ainsi obtenue par solveur numérique est  $k_d = 3449.U_G^{2,144}$ , avec  $U_G$  en  $\text{m.s}^{-1}$  et  $k_d$  en  $\text{s}^{-1}$ . L'évolution de la constante de décomposition  $k_d$  est tracé Figure III.40 en fonction de la vitesse de gaz en fût vide.



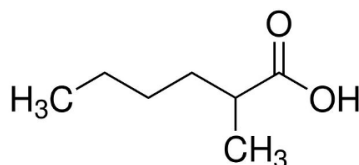
**Figure III.40.** Evolution de la constante  $k_d$  obtenu par solveur numérique et du modèle global empirique en fonction de  $U_G$

Le modèle semble être adapté pour les conditions de vitesses superficielles de gaz et de liquide jusqu'à 15 m.h<sup>-1</sup>. La vitesse superficielle de liquide semble cependant avoir un effet pour les débits de gaz élevés.

En comparant avec les expériences ultérieures effectuées sur le catalyseur calciné, ce dernier semble avoir le même comportement hydrodynamique que le catalyseur non-calciné et dans la décomposition de l'ozone.

### III.6. Etude de l'ozonation catalytique sur l'acide hexanoïque

L'étude s'intéresse maintenant à la mise en œuvre d'un système complet d'ozonation catalytique comprenant ozone, catalyseur et composé organique modèle. Différents tests ont ainsi été effectués avec comme composé modèle l'acide hexanoïque (Figure III.41), afin de comprendre la mise en œuvre du système oxydant ozone/catalyseur en vue de valider les formules catalytiques dans la minéralisation de la matière organique.



*Figure III.41. Structure élémentaire de l'acide hexanoïque.*

Ce composé est en effet connu pour sa faible réactivité avec l'ozone moléculaire, sa bonne solubilité dans l'eau et sa non-volatilité (Tableau III.20). Il permet donc de tester l'efficacité réelle de l'ozonation catalytique des catalyseurs calciné et non-calciné.

*Tableau III.20. Constantes caractéristiques de l'acide hexanoïque*

Formule	pKa	$k_{O_3}$ (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_{OH^\bullet}$ (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Solubilité 20°C (g.L <sup>-1</sup> )	Pression de vapeur saturante 20°C (Pa)
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	4,8	< 6.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup>	11	27

$k_{O_3}$  : constante de vitesse de réaction avec l'ozone (Hoigné, 1983b)

$k_{OH^\bullet}$  : constante de vitesse de réaction avec le radical OH<sup>°</sup> (Buxton, 1988)

Les résultats ont été comparés avec ceux publiés dans des thèses précédentes afin de vérifier que les catalyseurs ont le même comportement, dans des conditions similaires, que les matériaux plus anciens VF (Fontanier, 2003) au mode de fabrication différent.



### III.6.1. Conditions opératoires

Le réacteur fonctionne en mode semi-continu, en lit fixe à co-courant ascendant de gaz et de liquide, avec recyclage du liquide. Le réacteur est rempli de catalyseur sur une hauteur de 50 cm soit 674,85 g de catalyseur non calciné ou 558,38 g de catalyseur calciné. Le volume du lit catalytique est de 1,41 L. Une légère surpression de 200 mbars en tête de colonne favorise la dissolution de l’ozone en phase aqueuse.

Les conditions opératoires sont les mêmes que l’expérience test lors des thèses précédentes excepté la valeur initiale en COD plus faible. Dans les thèses précédentes, pour lesquelles l’application était le traitement d’eaux usées industrielles (ERIs), la concentration initiale en acide hexanoïque était forte, avec un COT d’environ 200 mg.L<sup>-1</sup>. Ici, la quantité introduite est beaucoup moins grande afin de se rapprocher de la charge en COT d’une ERU en sortie de station d’épuration (i.e. inférieure à 20 mgC.L<sup>-1</sup>). Les solutions ont donc un COD autour de 20 mgC.L<sup>-1</sup>, i.e. 10 fois moins élevé que lors des études précédentes. Les tests sont faits à température ambiante.

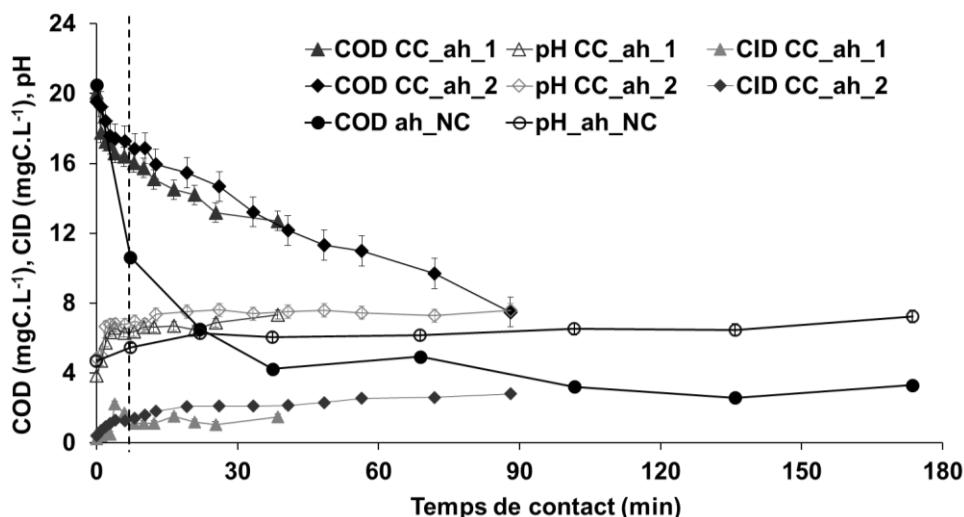
La solution d’acide hexanoïque est préparée dans de l’eau ultrapure (1,3 L, COD<sub>ini</sub>= 20 mgC.L<sup>-1</sup>). Elle recircule dans le réacteur empli de 50 cm de catalyseur non calciné, à un débit volumique de 40 L.h<sup>-1</sup>. Une première étape d’adsorption seule est observée pendant les 15 premières minutes d’expérience (i.e. 6 minutes de temps de contact au cours de la première expérience). Le flux gazeux est ensuite introduit au débit de 19,7 L.h<sup>-1</sup> CNTP pendant une durée de 6 heures avec une concentration en ozone de [O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> = 102 +/- 4 mg.L<sup>-1</sup>. L’expérience sur le catalyseur calciné a été répétée deux fois à cause de la présence de fines bloquant la recirculation liquide. Les conditions opératoire sont résumées Tableau III.21.

*Tableau III.21. Conditions opératoires des expériences d’ozonation catalytique sur l’acide hexanoïque*

Expérience	tc (min)	V <sub>tot</sub> (L)	COD initial (mgC.L <sup>-1</sup> )	pH <sub>i</sub>	Q <sub>L</sub> (L.h <sup>-1</sup> )	Q <sub>G</sub> (L.h <sup>-1</sup> ) CNTP	[O <sub>3</sub> ] <sub>G,IN</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
NC_ah	212	1,0	20,51	4,68	40,0	19,7	100,33+/-1,08
CC_ah_1	39	1,3	20,04	3,86	40,0	19,7	102,13+/-1,32
CC_ah_2	88	1,3	19,55	4,85	40,0	19,7	102,48+/-4,00

### III.6.2. Résultats

Les principaux résultats, évolution en CID, en COD et en pH, sont présentés Figure III.42.



**Figure III.42.** Evolution du COD, du CID et du pH lors de la minéralisation de l'acide hexanoïque avec les différents catalyseurs

Le catalyseur NC permet d'atteindre une forte élimination de l'acide hexanoïque (92%), accompagnée par une augmentation du pH cohérente avec cette l'élimination. L'élimination du COD se fait principalement lors des 30 premières minutes de temps de contact puis la valeur se stabilise autour de 3,5 mg.L<sup>-1</sup>.

L'ozonation catalytique sur catalyseur CC élimine assez bien l'acide hexanoïque (67% au bout de 3h d'expérience), accompagnée par une augmentation du pH comme précédemment (Figure III.42). Le CID augmente légèrement au cours de l'expérience, correspondant à la matière organique minéralisée en solution lors de l'expérience. Les deux expériences sur le catalyseur CC montrent que le comportement du catalyseur est bien reproductible en termes de variation de COD, CID et pH. Cependant, comparé à la réactivité du catalyseur non calciné, les cinétiques semblent moins rapides que précédemment, puis qu'au bout de 3h, le catalyseur non calciné parvenait à dégrader 80% de la matière organique initiale.

De plus, le bilan carbone d'une expérience montre que tout le carbone adsorbé sur le catalyseur est minéralisé lors de l'ozonation catalytique. L'interaction ozone/substrat/catalyseur améliore donc la dégradation de la matière organique car l'acide hexanoïque est quasi-inerte face à l'ozone seul.

Les résultats globaux sont présentés pour chaque expérience Tableau III.22.

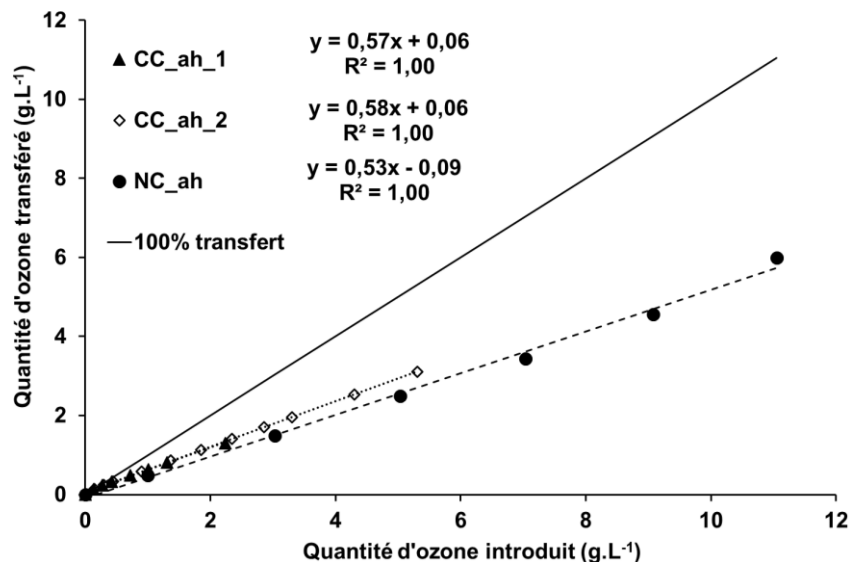
**Tableau III.22.** Minéralisation de l'acide hexanoïque durant l'ozonation catalytique

Essai	[O <sub>3</sub> ] <sub>G,IN</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) CNTP	Q <sub>G</sub> (L.h <sup>-1</sup> ) CNTP	Dose O <sub>3</sub> appliqué (mg.L <sup>-1</sup> )	ηO <sub>3</sub> (%)	COD <sub>IN</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	COD <sub>F</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	CI <sub>recupéré</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	pH <sub>IN</sub>	pH <sub>F</sub>	ΔO <sub>3</sub> /Δ COD (g.g <sup>-1</sup> )
NC_ah	100	19,7	11181	54,69	20,51	1,60	32,63	4,7	6,2	621,2
CC_ah_1	102	19,7	1923	53,54	20,04	10,26	9,64	3,9	7,4	232,2
CC_ah_2	102	19,7	4229	55,62	19,55	6,42	5,19	4,8	7,7	356,1

Concernant le catalyseur NC et le catalyseur CC, la dose d'ozone spécifique par rapport au COD est importante. Cependant, le COD atteint une valeur palier au bout d'une heure d'ozonation catalytique. Si l'on ramène ce rapport à la durée nécessaire pour la stabilisation de la valeur en COD, i.e. au bout d'une heure de fonctionnement, le rapport diminue mais reste toujours assez élevé, i.e.  $\Delta O_3/\Delta COD = 67,09 \text{ g.g}^{-1}$  pour le catalyseur NC.

Afin de comparer la réactivité du catalyseur calciné, le rapport de consommation d'ozone pour la dégradation de la matière organique est aussi ramené à 1 h de fonctionnement, i.e.  $\Delta O_3/\Delta COD_{1h} = 90,30 \text{ g.g}^{-1}$  et  $\Delta O_3/\Delta COD_{1h} = 100,83 \text{ g.g}^{-1}$ . Le même rapport est trouvé pour 1h de fonctionnement lors de la deuxième expérience.

L'étude du transfert d'ozone a été approfondie en traçant la quantité d'ozone transféré en fonction de la quantité d'ozone introduit pour les différentes expériences Figure III.43. Le transfert d'ozone semble similaire pour les différentes expériences. L'ozone est légèrement plus transféré dans le cas du catalyseur calciné que dans le cas du non-calciné.



**Figure III.43.** *Quantité d'ozone transféré en fonction de la quantité d'ozone introduit lors de la minéralisation de l'acide hexanoïque*

Le catalyseur NC montre une légère perte en cobalt ( $4 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et en MES ( $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ ) au cours de l'expérience même après conditionnement. Ces valeurs sont toutefois moins élevées que les valeurs finales du conditionnement. Les MES peuvent être dues à de la lixiviation et sont responsables de la présence de fines observées au cours de l'expérience.

Contrairement au catalyseur non calciné, le matériau calciné semble stable au cours du temps : les MES sont faibles:  $0,03 \text{ g.L}^{-1}$ , et les pertes en cobalt nulles.

Une loi du premier ordre est proposée pour cette minéralisation. La constante est calculée après linéarisation type  $\ln(C/C_0) = -k_{OC}.t$  en traçant  $\ln(C/C_0)$  en fonction de  $t_c$ . Le temps  $t=0$  est pris

à partir du temps d'ozonation, i.e. après les 15 minutes d'adsorption initiale. La valeur de  $C_0$  utilisée lors du calcul est la concentration initiale. Comme les durées d'expériences sont plus courtes dans le cas du CC, la constante de vitesse pour l'élimination du catalyseur NC a été calculée sur un temps similaire ( $t_c = 102$  min). Les résultats sont présentés Tableau III.23.

**Tableau III.23.** Résultats de la modélisation cinétique des essais d'ozonation catalytique de l'acide hexanoïque avec les catalyseurs

	$k_{OC}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
NC_ah	0,0093	83%
CC_ah_1	0,0082	94%
CC_ah_2	0,0097	99%

Au final, les principaux résultats sont comparés dans le Tableau III.24. Le catalyseur VF (Fontanier, 2003) correspond au catalyseur issu des travaux précédents.

**Tableau III.24.** Principaux résultats des essais d'ozonation catalytique de l'acide hexanoïque avec le catalyseur calciné, non-calciné et référence VF

	Catalyseur NC	Catalyseur CC	Catalyseur VF
<b>COD (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b>	20,5	19,5	205,0
<b>V (L)</b>	1,0	1,3	1,0
<b><math>Q_G</math> CNTP (<math>\text{L.h}^{-1}</math>)</b>		19,7	20,4
<b><math>Q_L</math> (<math>\text{L.h}^{-1}</math>)</b>		40	20
<b><math>[\text{O}_3]_{IN}</math> (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>) CNTP</b>	100+/-1	102+/-1	102+/-4
<b><math>t_c</math> (min)</b>	212	88	17
<b><math>\text{COD}_{ini}/\text{COD}_{Fin}</math> (mgC)</b>	20,5/2,5	25,4/10,0	205,0/115,0
<b><math>\text{CID}_{ini}/\text{CID}_{Fin}</math> (mgC)</b>	-/1,2	0,5/3,6	-
<b>CI récupéré (mgC)</b>	21,3	10,3	-
<b>Manque au bilan C (%)</b>	10,1	11,5	4,8
<b><math>\Delta\text{COD}</math> (%)</b>	92	67	90
<b>pH</b>	4,7 → 6,2	4,8 → 7,7	4,0
<b><math>\eta_{\text{O}_3}</math> (%)</b>	54,7	55,6	47
<b><math>\text{O}_{3\text{transf}}/\text{C}_{\text{consommé}}</math> (<math>\text{g.g}^{-1}</math>)</b>	340,0	198,05	14,2
<b><math>\text{O}_{3\text{transf}}/\text{C}_{\text{consommé}}</math> (<math>\text{g.g}^{-1}</math>) 1h</b>	67,09	100,83	-
<b>Constante de vitesse <math>k_{OC}</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$

Les performances du catalyseur non calciné et calciné vis-à-vis de la minéralisation de l'acide hexanoïque s'avèrent être comparables dans des conditions sensiblement semblables. Cependant, l'élimination du COD est plus élevée dans le cas du catalyseur non calciné (92%). Le catalyseur VF utilisé lors de la thèse de Virginie Fontanier montre une vitesse de dégradation plus élevée, notamment due à la valeur initiale de COD 10 fois supérieure à celle traitée dans les expériences NC et CC.

Les rapports sont meilleurs pour la dégradation de la matière organique par l'ozone avec le catalyseur VF, mais cela est principalement dû à la charge initiale en COD car le pourcentage

de dégradation du catalyseur trouvé dans nos conditions est meilleur (autour de 90%). L'ozone est en effet en large excès pour les expériences avec concentrations plus faibles. Le rapport  $O_{3\text{transf}}/C_{\text{consommé}}$  ( $\text{g.g}^{-1}$ ) est calculé et rapporté à une heure de fonctionnement, ce temps correspondant au temps nécessaire pour la stabilisation de la matière organique.

Le transfert d'ozone semble plus élevé avec les catalyseurs NC et CC.

La valeur élevée de la constante de vitesse obtenue lors de l'expérience avec le catalyseur des thèses précédentes s'explique aussi par la dose initiale élevée en substrat de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , qui correspond à une dose 10 fois plus élevée que celle effectuée sur les expériences avec le catalyseur calciné et non-calciné.

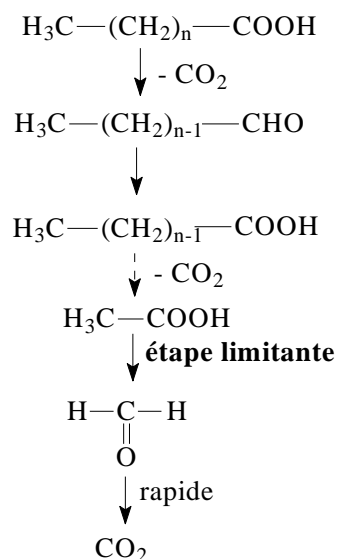
Afin de mieux comprendre les phénomènes impliqués, le paragraphe suivant détaille les aspects mécanistiques déjà étudiés sur le catalyseur lors de travaux antérieurs.

#### **III.6.3. Aspects mécanistiques**

Le cobalt supporté sur le catalyseur silice est principalement de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Fontanier, 2003). Cet oxyde n'est actif que lorsqu'il est supporté. La calcination ne change pas significativement la structure du catalyseur.

Les études antérieures à propos du procédé TOCCATA® montrent que la dégradation de l'acide hexanoïque procède par cycles successifs ( $\text{Acide } C_n \rightarrow \text{Aldéhyde } C_{n-1} \rightarrow \text{Acide } C_{n-1}$ ) avant d'aboutir au  $\text{CO}_2$ . Les principaux produits d'oxydation de l'acide hexanoïque sont les acides carboxyliques de chaîne carbonée plus courte (acide acétique, propionique, butyrique et valérique et oxalique). La présence d'aldéhydes est remarquée sous forme de traces. Le sous-produit majoritaire est l'acide acétique et son élimination est par conséquent l'étape limitante de la minéralisation de l'acide hexanoïque en  $\text{CO}_2$ .

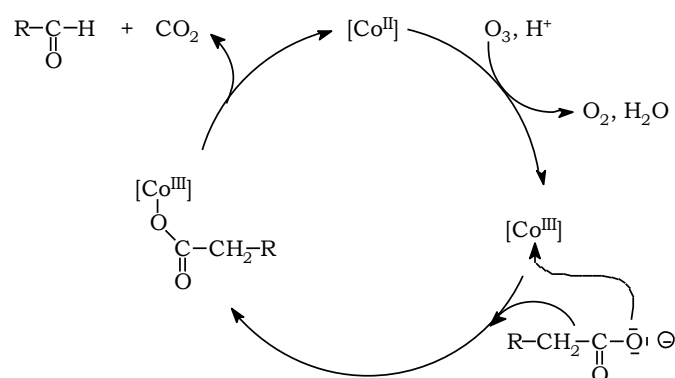
Le mécanisme de dégradation de l'acide hexanoïque par ozonation catalytique alors proposé est le suivant :



**Figure III.44.** Processus général de dégradation d'un acide carboxylique par ozonation catalytique.

L'oxydation initiale porte sur le carbone en  $\alpha$  du groupement carbonyle, ce qui conduit à la formation de l'aldéhyde en  $\text{C}_5$  simultanément avec la libération d'une molécule de dioxyde de carbone. L'oxydation de l'aldéhyde permet ensuite d'aboutir à la formation de l'acide carboxylique correspondant. Ce schéma est alors répété jusqu'à la formation de l'acide acétique, dont l'élimination constitue l'étape limitante du procédé.

Cela aboutit à la proposition du mécanisme suivant, avec comme espèce active le cobalt (II) contenu dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$  :



**Figure III.45.** Proposition d'un mécanisme d'ozonation catalytique de l'acide hexanoïque (Fontanier, 2003)

Selon ce schéma, il y a formation initiale d'un complexe carboxylate de cobalt (III). L'oxydation porte ensuite sur le carbone en  $\alpha$  du groupement carbonyle pour conduire à la formation de l'aldéhyde en  $\text{C}_5$  conjointement à la libération d'une molécule de dioxyde de carbone.

L'oxydation rapide des aldéhydes en acides carboxyliques peut s'expliquer par l'autooxydation avec l'oxygène, l'oxydation par l'ozone ou encore l'ozonation catalytique.

### **Conclusion intermédiaire**

L'oxydation par ozonation catalytique d'un composé connu et réfractaire à l'attaque de l'ozone moléculaire permet d'obtenir des cinétiques d'oxydation d'ordre 1 avec les deux catalyseurs à l'étude. Elle permet aussi de comparer leurs performances avec celles obtenues avec d'autres catalyseurs lors des thèses précédentes.

La méthode d'activation est comparable entre les différents catalyseurs mais le catalyseur des thèses précédentes à celle-ci semble avoir une meilleure cinétique d'oxydation car la charge initiale sur laquelle le travail est fondé est beaucoup plus élevée car elle correspond à une charge d'eaux industrielles.

La réactivité du catalyseur lors de ce test de vérification d'activité du catalyseur vis-à-vis d'un composé modèle permet de conclure que les catalyseurs calciné et non calciné ont des réactivités semblables et proche de celles du catalyseur utilisé lors des thèses précédentes. Il sera donc préféré par la suite le catalyseur calciné car il souffre de moins d'attrition que le catalyseur non calciné et le cobalt est mieux fixé sur sa surface.

### **III.7. Conclusion générale**

Le but de ce chapitre consistait en l'étude préliminaire pour la mise en œuvre du procédé TOCCATA®. L'accent a tout d'abord été mis sur le conditionnement du matériau catalytique en vue de sa stabilisation, avec l'étude comparée du comportement de deux catalyseurs. Un point sur l'hydrodynamique du réacteur a ensuite été effectué. Enfin, le transfert et la décomposition de l'ozone par le catalyseur ont été à l'étude.

Deux types de catalyseurs, calciné et non calciné, ont ainsi été étudiés pour l'application du procédé TOCCATA® pour le traitement des ERUs. Des étapes de conditionnement se révèlent nécessaires au vu du nouveau mode de fabrication de ce catalyseur. Elles allient oxydations à l'ozone et lavages à l'eau ultrapure. Le suivi de paramètres liés à leur altération a été appréhendé : pertes en MES, cobalt et carbone organique, qui se stabilisent lors des premières oxydations et lavages. Moyennant l'ajustement de la procédure, le catalyseur calciné s'est avéré plus stable que le non-calciné, car le cobalt est mieux fixé sur la surface du catalyseur et il n'y a plus de matière organique. La calcination permet donc bien d'éliminer le carbone présent sur le catalyseur et simplifie grandement la mise en route du système catalyseur. De même, elle permet de stabiliser le cobalt greffé sur la surface du catalyseur.

Cependant, les pertes en MES restent problématiques pour les deux catalyseurs. Si elles tendent à se stabiliser au cours du temps, elles sont toujours présentes ou formées en fin de

conditionnement et correspondent aux fines présentes sur le catalyseur. Il a donc été jugé nécessaire de faire un suivi précis de MES au cours des expériences suivantes. Les catalyseurs ne montrent aucune perte d'activité au cours du conditionnement pour la décomposition de l'ozone et leurs caractéristiques structurelles et physiques sont peu (voire pas) changées après utilisation.

Pour conclure, le catalyseur calciné semble plus adapté pour le procédé TOCCATA® car il conserve la teneur en cobalt tout en n'ayant pas de matière organique initiale sur sa surface. Le catalyseur non-calciné a malgré tout été utilisé pour les premières études hydrodynamiques mais au vu de sa perte importante en cobalt et en carbone organique, le catalyseur calciné est préféré pour les études sur les eaux usées urbaines et les micropolluants par la suite.

Le fonctionnement hydrodynamique du réacteur catalytique a ensuite été appréhendé, afin de comprendre en premier lieu l'influence de l'écoulement des phases au sein du procédé.

Le régime d'écoulement pour nos conditions opératoires est caractérisé par la présence de bulles de gaz de petite taille dispersées dans la phase liquide continue.

L'étude des pertes de charge montre que leur augmentation est une fonction croissante du débit liquide et suit la loi d'Ergun dans le cas monophasique. Pour de hauts débits gaz ( $Q_G > 60 \text{ L.h}^{-1}$ ), les variations de pressions augmentent fortement en fonction du débit liquide. Il sera donc préféré d'opérer à de faibles débits gaz pour un comportement plus stable ce qui est conforme au critère d'optimisation de la quantité d'ozone mise en œuvre.

La rétention de gaz est comme attendue une fonction croissante du débit gazeux. Une loi empirique pour sa variation et le paramètre global de transfert ont par conséquent été déduits. Le modèle du glissement a permis d'aboutir à deux valeurs de vitesses de glissement selon le régime observé,  $G = 0,1 \text{ m.s}^{-1}$  pour les vitesses de gaz inférieures à  $7,1 \text{ m.h}^{-1}$  et  $G = 0,16 \text{ m.s}^{-1}$  pour les vitesses plus élevées, supérieures à  $7,1 \text{ m.h}^{-1}$ .

L'étape suivante a consisté à appréhender la capacité du catalyseur non calciné à décomposer l'ozone en phase aqueuse et de caractériser le transfert d'ozone à l'aide du coefficient de transfert  $k_{La}$  et de la constante de décomposition de l'ozone.

La totalité de l'ozone introduit est consommée dans le cas du catalyseur sec.

Lorsque le catalyseur est humide ou immergé, la présence d'un film de liquide à la surface des grains du catalyseur crée une résistance au transfert de l'ozone jusqu'aux sites actifs où a lieu la réaction de décomposition de l'ozone et influence le transfert solide-gaz global. Il n'y a pas d'influence de la concentration introduite en ozone sur le taux de transfert d'ozone en tête de réacteur. La quantité d'ozone consommée par rapport à l'ozone introduit est de plus une fonction décroissante de la vitesse superficielle gazeuse. Une consommation optimale de l'ozone introduit s'obtient donc pour de faibles vitesses superficielles du gaz en fût vide ( $U_G < 10,6 \text{ m.h}^{-1}$ ). Le nouveau mode de fabrication du catalyseur ne semble donc pas impacter



### Chapitre III : Etude préliminaire du catalyseur et du réacteur

la décomposition de l'ozone sur ce dernier en comparaison avec le catalyseur des thèses précédentes.

Le transfert gaz-liquide  $k_{La}$  est particulièrement favorisé par l'augmentation de la vitesse du gaz. Une expression semi-empirique du  $k_{La}$  à partir du débit gazeux est alors proposée en fonction de la vitesse de gaz en fût vide  $U_G$ . Un facteur d'accélération  $E$  dû à la réaction chimique de l'ozone avec le cobalt catalyseur par rapport à de la silice seule est calculé par solveur numérique.

La constante de décomposition de l'ozone a aussi été établie à partir des bilans matière et par solveur numérique. Une expression semi-empirique fonction de la vitesse de gaz  $U_G$  est développée.

Une étude préliminaire de l'ozonation catalytique appliquée à un composé connu, l'acide hexanoïque, a été enfin mise en œuvre afin de vérifier que le catalyseur respecte bien la même réactivité que lors des thèses précédentes avec un mode de fabrication différent. Cependant, la quantité initiale en acide est divisée par 10 afin de se placer dans des conditions expérimentales correspondantes à celles trouvées dans les ERUs. Les deux catalyseurs calciné et non-calciné (NC et CC) ont des comportements similaires dans la minéralisation de ce composé dans les mêmes conditions opératoires qui peuvent être assimilés à celles des thèses antérieures. La dégradation de l'acide hexanoïque procède par cycles successifs (Acide  $C_n \rightarrow$  Aldéhyde  $C_{n-1} \rightarrow$  Acide  $C_{n-1}$ ) avant d'aboutir au  $CO_2$ .

Le chapitre suivant est dédié à l'application du procédé d'ozonation catalytique au traitement de la macropollution contenue dans les eaux résiduaires urbaines.



## **Chapitre IV : Application aux eaux résiduaires urbaines**

---



Comme vu dans le Chapitre I Bibliographie, la matière persistante contenue dans les eaux résiduaires urbaines est une problématique majeure. Ce chapitre est ainsi dédié à l'application de l'ozonation catalytique aux effluents réels de sortie de STEP près traitement secondaire.

Il tout d'abord important de comprendre les mécanismes binaires impliqués lors de l'ozonation catalytique :

L'ozonation simple de la matrice des ERUs a par conséquent tout d'abord été réalisée, accompagnée d'une étude cinétique.

Des expériences d'adsorption simple ensuite été effectuées sur des effluents réels secondaires de STEP. Le processus d'adsorption est alors examiné dans son ensemble, du point de vue cinétique et équilibre chimique.

Une étude complète de l'ozonation catalytique appliquée à pollution globale persistante contenue dans les ERUs est ensuite effectuée avec les deux catalyseurs. L'optimisation des paramètres opératoires du procédé, débit de liquide, débit de gaz, dose d'ozone, concentration d'ozone, catalyseur impliqué est aussi abordée en vue d'une application à plus grande échelle. Différentes eaux ont été testées afin de vérifier la répétabilité des résultats. Les cinétiques et mécanismes impliqués sont étudiés.

La stabilité des catalyseurs a aussi été estimée au cours de ces expériences.

Ces études préliminaires permettront d'aborder le processus d'ozonation catalytique appliqué aux micropolluants en ERU par la suite.

#### **IV.1. Caractéristiques des ERUs et récapitulatif des expériences**

Les ERUs, ERU1 et ERU2, proviennent de deux STEP's différentes, en sortie de traitement secondaire biologique. Plusieurs échantillons ont été pris pour chaque ERU. Le Tableau IV.1 détaille les principales caractéristiques des ERUs à l'étude.

*Tableau IV.1. Caractéristiques des ERUs à l'étude*

		<b>ERU1</b>	<b>ERU2</b>
pH		7,4-8,3	8,0
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	982	656
DCO	$\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$	23	32
COD	$\text{mg C.L}^{-1}$	6,59	9,15
CID	$\text{mg C.L}^{-1}$	53,71	45,59

Les conditions opératoires des différentes expériences sont résumées Tableau IV.2. Chaque expérience d'ozonation catalytique et l'adsorption est précédée par des lavages/strippings à l'oxygène afin de récupérer toute la matière organique restante sur le catalyseur.

Chapitre IV : Application aux eaux résiduaires urbaines

Tableau IV.2. Conditions opératoires des expériences d'ozonation simple et d'ozonation catalytique sur les catalyseurs CC et NC

Expérience	OS_1	OS_2	Ads_NC	OC_NC_1	OC_NC_2	OC_CC_1	OC_CC_2	OC_CC_3	Ads_CC	OC_CC_5	OC_CC_6	OC_CC_7	OC_CC_8	OC_CC_9	OC_CC_10	OC_CC_11	ADS_CC_μ	OC_CC_μ1	OC_CC_μ2	OC_CC_μ3	
<b>Catalyseur 50 cm</b>	-		NC 674,5 g			CC 558,4 g															
<b>ERU</b>	1	2	1	1	2	1			2						1						
<b>V<sub>tot</sub> (L)</b>	2,2	2,6	1,3	1,25	1,25	1,5	1,7						1,6	1,7	1,25						
<b>Adsorption</b>	-		6 h	15 min			6 h	15 min						11 min	-						
<b>Oxydation</b>	6 h		-	6 h			-	6 h	2 h	6 h			3 h	-	11 min	29 min	58 min				
<b>t<sub>c</sub> (min)</b>	231	214	159	144	144	134	124	134	118	39	121	119	127	60	3	3	10	20			
<b>Q<sub>G</sub> (L.h<sup>-1</sup>)</b>	19,7	6	-	19,7	19,7	20	6	-	6			12	6	12	20	-	6				
<b>[O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	101	101	-	101	102	105	104	104	-	103	102	102	101	102	53	32	-	100			
<b>Incertitude [O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	2	2	-	1	1	2,5	5,4	4,4	-	2,9	3,5	2,6	4,6	3,9	1,9	4,8	-	2			
<b>Q<sub>L</sub> (L.h<sup>-1</sup>)</b>	40					20	40					30	40								

## IV.2. Ozonation simple

### IV.2.1. Cinétique de l'ozonation seule

Deux expériences d'ozonation simple ont été effectuées sur les ERUs, nommées OS\_1 et OS\_2. Les conditions opératoires sont  $[O_3]_{G,IN} = 101 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $Q_L = 40 \text{ L.h}^{-1}$  pour les deux expériences, et  $Q_G = 20 \text{ L.h}^{-1}$  ou  $Q_G = 6 \text{ L.h}^{-1}$  pour OS\_1 et pour OS\_2 respectivement.

La Figure IV.1 présente l'évolution du COD, du CID et du pH de l'ERU lors des deux expériences.

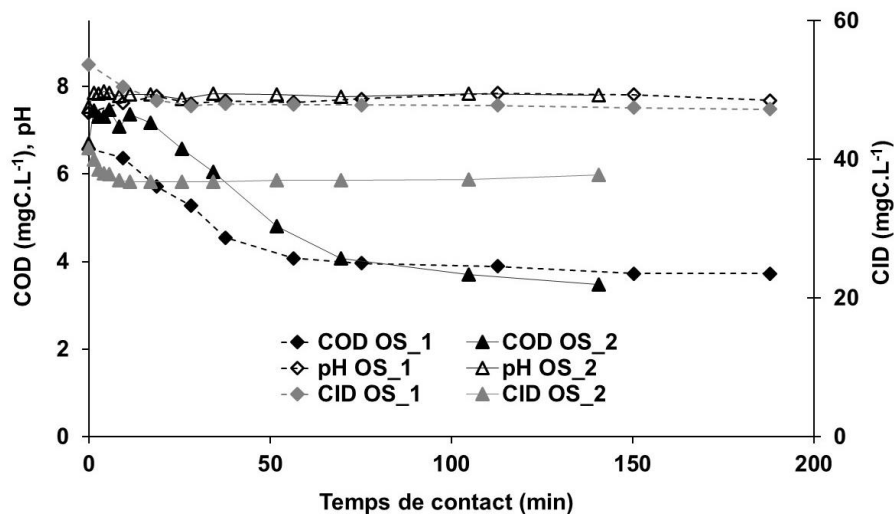


Figure IV.1. Evolution du COD, du CID et du pH lors des expériences d'ozonation simple

Les deux expériences présentent des profils similaires pour les différents paramètres :

Le COD diminue jusqu'à une valeur palier à environ 40% de dégradation pour les deux expériences, représentative des espèces récalcitrantes au traitement par ozonation simple. Comme attendu, l'évolution du CID montre que ce dernier ne varie pas lors de l'ozonation simple : 16% pour OS\_1 et 9% pour OS\_2. Le pH augmente légèrement car les espèces acides sont dégradées.

Une cinétique du premier ordre par rapport à l'évolution du COD a d'abord été proposée mais une forte déviation de la linéarisation a été observée ( $R^2 = 0,62$ ).

Dans la bibliographie, un ordre global du 2<sup>nd</sup> ordre est habituellement utilisé (1<sup>er</sup> ordre par rapport au COD et 1<sup>er</sup> ordre par rapport à l'ozone dissous, Equation 57).

$$-\frac{dCOD}{dt} = k_{O_3,S} \cdot COD \cdot [O_3]_L \quad \text{Equation 57}$$

La valeur de l'ozone dissous est prise en continu au cours de l'expérience. La Figure IV.2 présente ainsi la relation  $\ln\left(\frac{COD_t}{COD_0}\right)$  en fonction de l'intégrale  $\int_0^t [O_3]_L dt$ . Cette relation semble

linéaire avec un coefficient de corrélation élevé dans les deux cas, ce qui montre que la cinétique de la réaction d'élimination du COD se produit suivant un ordre un par rapport à l'ozone. Les constantes de vitesse apparentes du second ordre ainsi déduites sont  $k_{O_3,S}=3,82.10^{-4} \text{ L.mgO}_3^{-1}.\text{min}^{-1}$  pour OS\_1 et  $k_{O_3,S}=5,10.10^{-4} \text{ L.mgO}_3^{-1}.\text{min}^{-1}$  pour OS\_2. Les durées considérées pour la modélisation ne prennent pas en compte les temps à partir desquels le COD a atteint une valeur palier et ne réagit plus.

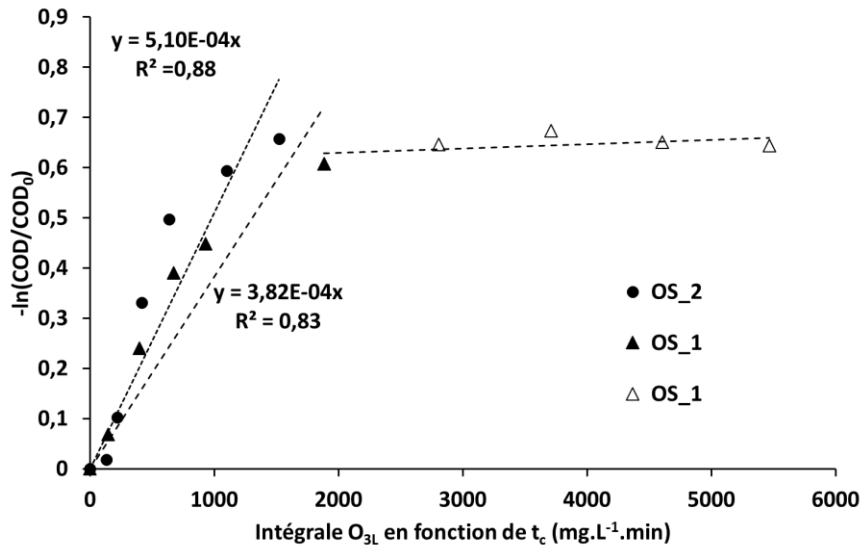


Figure IV.2. Mise en évidence d'une cinétique d'élimination d'ordre 1 par rapport à l'ozone pour l'ozonation simple du COT

Le Tableau IV.3 compare les constantes de vitesses apparentes obtenues pour les différents débits opératoires à même concentration  $[O_3]_{G,IN}=101 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Tableau IV.3. Comparaison des cinétiques globales de l'élimination du COD par l'ozone

$Q_G \text{ L.h}^{-1}$	6	20
$[O_3]_{G,IN} \text{ mg.L}^{-1}$	100,99 +/- 5,31	101,16 +/- 2,71
$k_{\text{COD}_g \text{ O}_3\text{simple}} \text{ apparente}$ ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$5,10.10^{-4}$	$3,82.10^{-4}$
$R^2$	0,88	0,83

La présence de composés résistants à l'ozone seul et les faibles taux transferts d'ozone observés (38% pour OS\_2 et 24% pour OS\_1) amènent donc à considérer l'application du procédé d'ozonation catalytique par rapport à l'ozonation simple afin d'atteindre de meilleures performances.



### **IV.3. Adsorption**

#### **IV.3.1. Vitesse d'adsorption**

Le processus d'adsorption simple peut généralement être décrit par 4 étapes principales, comme vu au Chapitre I : migration des molécules vers le catalyseur (convection des molécules), diffusion au travers de la couche limite sur la surface du catalyseur, diffusion dans les pores et liaison avec les sites actifs surfaciques du catalyseur.

La modélisation cinétique a par conséquent été menée afin d'estimer les taux de sorption et déterminer les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption.

##### **IV.3.1.1. Présentation des différents modèles et des conditions d'étude**

Les modèles les plus courants de la bibliographie ont été développés :

- Modèle du pseudo premier ordre de Lagergren (Lagergren 1898) qui est une relation empirique simplifiée qui suppose la vitesse proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée au temps  $t$ . L'adsorption est considérée comme réversible.
- Modèle du pseudo second ordre de Ho et Mc Kay (Ho et McKay 1999; Ho et McKay 1998). C'est une relation empirique simplifiée souvent utilisée pour décrire la cinétique de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle permet de prendre en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et une fixation lente sur les sites d'énergie faible.
- Le modèle de Weber et Morris (Weber et Morris 1963) basé sur la diffusion intraparticulaire. La molécule migre par diffusion dans le liquide et pénètre dans les pores tout en s'équilibrant localement le long de la paroi du pore par adsorption.
- L'équation d'Elovich (Elovich 1939) décrit des cinétiques de chimisorption du substrat, et suppose que la quantité adsorbée n'a pas de valeur maximale

On parle de « pseudo » ordre car ces modèles cinétiques dépendent de la quantité adsorbée en substrat et non de la concentration en phase liquide.

Ces modèles sont décrits dans par le Tableau IV.4 et les équations 1, 2, 3, 4, avec :

- $t$  le temps de contact (min)
- $q_e$  la quantité de COD adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg}_{\text{COD}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ )
- $q_t$  la quantité de COD adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg}_{\text{COD}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ )
- $k_1$  la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )
- $k_2$  la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre ( $\text{g}_{\text{cata}} \cdot \text{mg}_{\text{COD}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
- $k_i$  la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg}_{\text{COD}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )
- $C_{wm}$  l'intersection avec l'origine du modèle de Weber et Morris ( $\text{mg}_{\text{COD}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ )
- $\alpha$  et  $\beta$  les constantes cinétiques d'Elovich

**Tableau IV.4.** Equations des différents modèles cinétiques d'adsorption et équations linéaires associées

Modèle	Equation	Equation linéaire
<b>Lagergren</b> <b>Pseudo premier ordre</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t$
<b>Ho et McKay</b> <b>Pseudo second ordre</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
<b>Weber et Morris</b> <b>Diffusion</b> <b>intraparticulaire</b>	$q_t = k_1 t^{1/2} + C_{wm}$	
<b>Elovich</b> <b>Chimisorption</b>	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln(t)$

Il est tout d'abord nécessaire de mener les expériences sur la matrice des ERUs car c'est la matière organique contenue dans les ERUs (majoritairement des acides fulviques comme vu précédemment) qui sera adsorbée en grande quantité sur le catalyseur.

Deux expériences, ADS\_NC et ADS\_CC, ont ainsi été menées afin de comparer les vitesses d'adsorption sur catalyseur calciné et non-calciné. Ces expériences se sont déroulées dans des conditions similaires avec recirculation totale du liquide dans le réacteur à vitesse superficielle constante en fût vide  $U_L=14,1 \text{ m.h}^{-1}$ .

#### IV.3.1.2. Adsorption seule sur le catalyseur non-calciné

Les caractéristiques de l'ERU1 utilisée pour l'expérience ADS\_NC sont résumées Tableau IV.5.

**Tableau IV.5.** Caractéristiques principales de l'ERU pour l'adsorption sur le catalyseur NC

pH	Conductivité ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	DCO ( $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$ )	COD ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )	CID ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )
8,11	982	23	6,59	53,71

L'expérience d'adsorption simple sur 50 cm de catalyseur non-calciné élimine 86% du COD. Au cours des 20 premières minutes de temps de contact, le COD montre une forte baisse (70%) puis une stabilisation à 85% d'élimination (Figure IV.3). Le CID montre aussi une baisse drastique (98%) jusqu'à atteindre un palier à de faibles valeurs ( $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

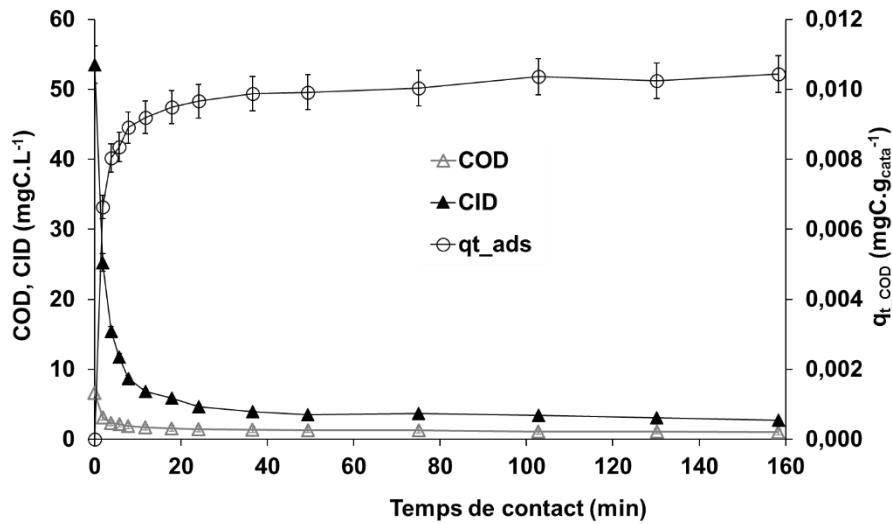


Figure IV.3. Evolution du COD, CID et de la quantité de COD adsorbée au cours de l'adsorption sur le catalyseur non-calciné

Le Tableau IV.6 rassemble les différents résultats de la linéarisation des différents modèles cinétiques. Les coefficients de corrélation linéaire avec les données expérimentales et les constantes de vitesse ont été calculés pour chaque modèle par linéarisation comme expliqué dans le Chapitre I.

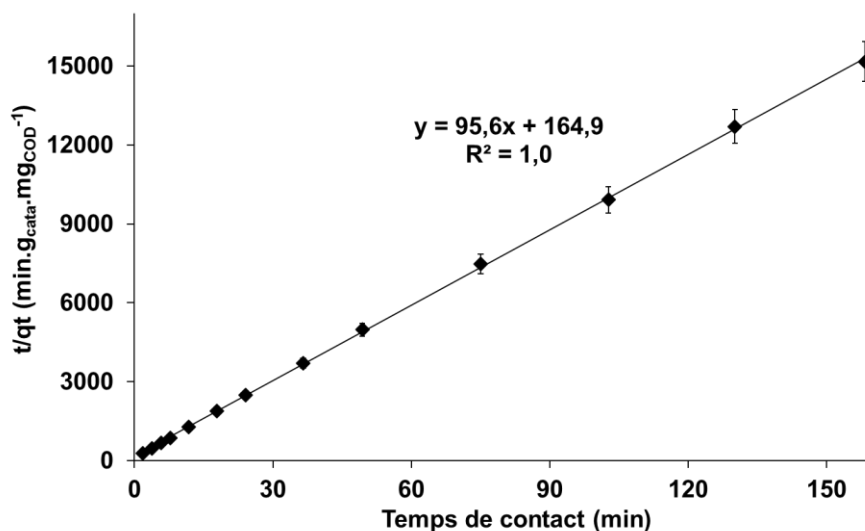
Tableau IV.6. Comparaison des différents modèles cinétiques d'adsorption

Modèle	Lagergren	Ho et Mc Kay	Weber et Morris	Elovich
<b>R<sup>2</sup></b> Coefficient de régression linéaire	0,83	1,00	Etape 1: 0,94 Etape 2 : 0,81	0,89
<b>q<sub>e</sub></b> mg <sub>COD</sub> .g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup>	2,02.10 <sup>-3</sup>	1,05.10 <sup>-2</sup>	-	-
<b>k<sub>1</sub></b> min <sup>-1</sup>	2,98.10 <sup>-2</sup>	-	-	-
<b>k<sub>2</sub></b> g <sub>cata</sub> .mg <sub>COD</sub> <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	-	55,42	-	-
<b>k<sub>i</sub></b> mg <sub>COD</sub> .g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>	-	-	Etape 1 : 3,84.10 <sup>-3</sup> Etape 2 : 1,86.10 <sup>-4</sup>	-
<b>C<sub>wm</sub></b> mg <sub>COD</sub> .g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup>	-	-	Etape 1 : 5,20.10 <sup>-4</sup> Etape 2 : 8,54.10 <sup>-3</sup>	-
<b>α</b> <b>β</b> g <sub>cata</sub> .mg <sub>COD</sub> <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	-	-	-	9,21 1329,79

Le modèle de Lagergren montre un coefficient de corrélation élevé avec les valeurs expérimentales. Cependant, la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement  $q_{exp} = 1,05.10^{-2} \text{ mg}_{\text{DOC}}.g_{\text{cata}}^{-1}$  est différente de celle obtenue après linéarisation du modèle de Lagergren  $q_e = 2,02.10^{-3} \text{ mg}_{\text{DOC}}.g_{\text{cata}}^{-1}$ .

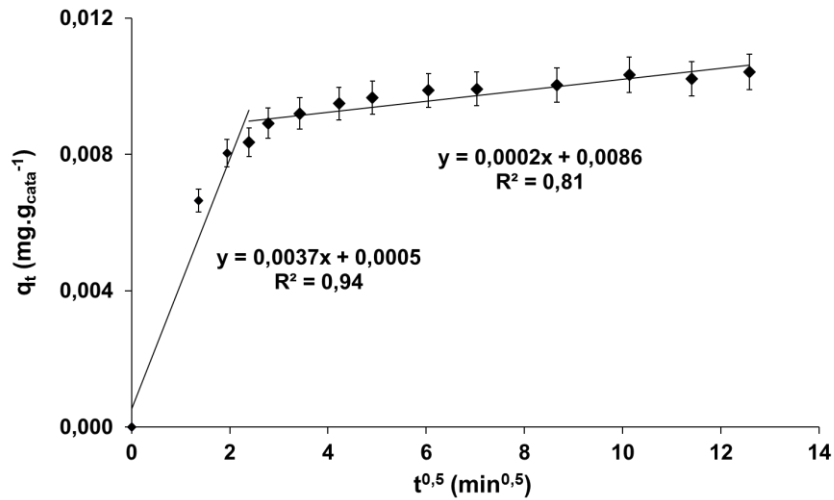
Le modèle d'Elovich peut être également écarté de l'étude d'une part à cause du faible coefficient de corrélation linéaire obtenu et d'autre part car les isothermes de Freundlich montrée adéquates (paragraphe IV.3.2) induisent que l'adsorption du COD sur le catalyseur est peu favorable ce qui n'est pas en accord avec les hypothèses de ce modèle.

La Figure IV.4 présente la linéarisation du pseudo-second ordre basée sur le modèle de Ho et Mc Kay, qui suppose à la fois une fixation rapide des polluants sur les sites actifs les plus réactifs du catalyseur et une fixation lente sur les sites possédant l'énergie la plus faible. Les coefficients de régression linéaire sont très élevés pour toutes les expériences. Les paramètres du modèle alors obtenus sont:  $q_e = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mg}_{\text{DOC}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$  et  $k_2 = 55,42 \text{ g}_{\text{cata}} \cdot \text{mg}_{\text{DOC}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . La quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement est proche de celle calculée en utilisant le modèle de cinétique du pseudo-second ordre.



**Figure IV.4.** *Modèle cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay appliqué à l'adsorption simple sur le catalyseur NC*

Afin de mieux comprendre le mécanisme de diffusion, le modèle de Weber et Morris a aussi été étudié. Ce modèle suppose que la diffusion dans le film est négligeable et que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante. La courbe de  $q_t$  en fonction de  $t^{0,5}$  tracée sur la Figure IV.5 montre plusieurs sections linéaires avec des pentes différentes, prouvant la présence d'étapes successives ayant lieu au cours de l'adsorption. L'adsorption n'est donc pas seulement contrôlée par la diffusion intraparticulaire le tracé du modèle n'est pas une seule droite qui passe par l'origine. L'adsorption du COD a donc d'abord lieu sur la surface externe du catalyseur la plus accessible suivie d'une étape d'interaction du COD avec les pores les moins accessibles. L'adsorption externe est en effet une étape montrant une faible résistance et se révèle assez rapide, alors que l'adsorption interne oppose une forte résistance à la diffusion, résultant en une étape plus lente (Crini et Badot 2010), ce qui est corroboré par le fait que la valeur de l'intersection  $C_{WM}$  soit proche de zéro pour la première section linéaire.



**Figure IV.5.** Modèle d'adsorption intraparticulaire de Weber et Morris corrélé avec les valeurs expérimentales pour l'adsorption sur catalyseur NC

Le modèle correspondant le mieux aux données expérimentales semble alors être le modèle du pseudo-second ordre de Ho et McKay, qui aboutit à la bonne valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e = 0,011 \text{ mg}_{\text{DOC}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ ) et a le meilleur coefficient de corrélation avec les données expérimentales sur toute la durée de l'expérience d'adsorption.

#### IV.3.1.3. Adsorption sur le catalyseur calciné

L'expérience décrite précédemment a été répétée dans les mêmes conditions opératoires pour le catalyseur calciné, nommée ADS\_CC. Les caractéristiques de l'ERU utilisée pour cette expérience sont résumées Tableau IV.7. Elle provient de la même origine que celle utilisée pour l'expérience d'adsorption sur le catalyseur non-calciné (ERU1).

**Tableau IV.7.** Caractéristiques de l'ERU pour l'adsorption sur le catalyseur CC

pH	Conductivité ( $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	DCO ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )	COD ( $\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ )	CID ( $\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ )
7,9	917	24	6,19	56,25

Les principales évolutions en fonction du temps de contact sont présentées Figure IV.6.

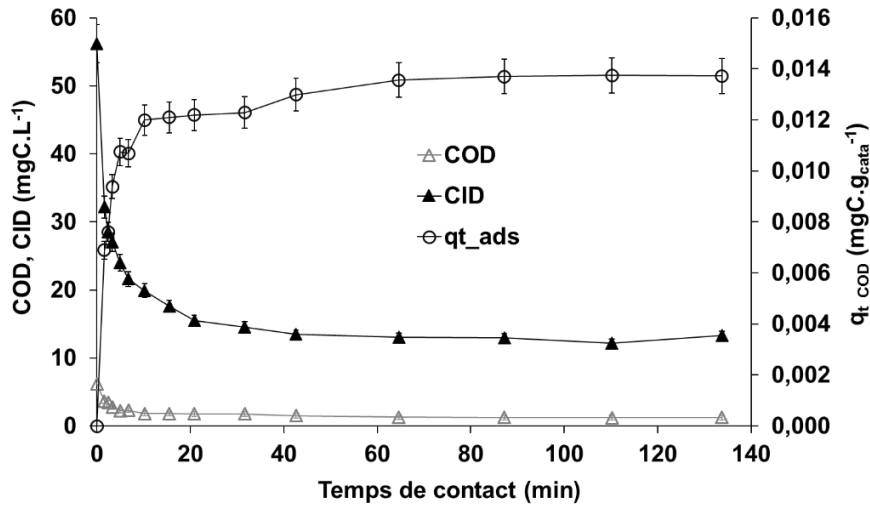


Figure IV.6. Evolution du COD, du CID et de la quantité de COD adsorbée au cours du temps pour l'adsorption sur le catalyseur calciné

Une forte baisse du COD est observée lors des premières minutes de contact, avec l'atteinte d'un palier après 20 minutes de temps de contact à  $\Delta\text{COD}=80\%$ . Le CID est éliminé jusqu'à l'atteinte d'un palier pour  $\Delta\text{CID}=76\%$ .

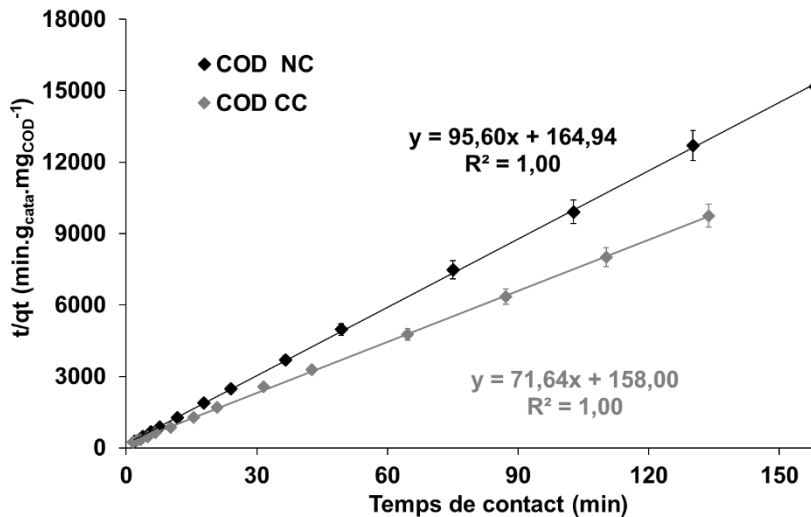
Il est intéressant d'observer la même démarche qu'avec le catalyseur non-calciné dans la recherche du modèle cinétique le plus adapté à l'adsorption du COD sur le catalyseur. La comparaison des paramètres obtenus avec les différents modèles et les coefficients de corrélation est résumée dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8. Comparaison des différents modèles cinétiques d'adsorption pour le catalyseur calciné

	Lagergren	Ho et Mc Kay	Weber et Morris	Elovich
<b>R<sup>2</sup></b>	0,93	1,00	Etape 1: 0,96 Etape 2 : 0,91	0,89
<b>q<sub>e</sub></b> <b>mgCOD.g<sub>cata</sub><sup>-1</sup></b>	$5,93 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	-	-
<b>k<sub>1</sub></b> <b>min<sup>-1</sup></b>	$6,89 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
<b>k<sub>2</sub></b> <b>g<sub>cata</sub>.mgCOD<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup></b>	-	32,48	-	-
<b>k<sub>i</sub></b> <b>mgCOD.g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup></b>	-	-	Etape 1 : $4,70 \cdot 10^{-3}$ Etape 2 : $3,00 \cdot 10^{-4}$	-
<b>C<sub>wm</sub></b> <b>mgCOD.g<sub>cata</sub><sup>-1</sup></b>	-	-	Etape 1: $6,00 \cdot 10^{-4}$ Etape 2: $1,11 \cdot 10^{-2}$	-
<b>α</b>	-	-	-	0,24
<b>β</b> <b>g<sub>cata</sub>.mgCOD<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup></b>	-	-	-	666,7

La loi cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption selon la théorie de Ho et Mc Kay est aussi retenue pour l'adsorption avec le catalyseur calciné puisque c'est elle qui offre la meilleure corrélation avec les données expérimentales.

La linéarisation comparée des modèles cinétiques d'adsorption du COD de l'ERU avec les différents catalyseurs est présentée Figure IV.7.



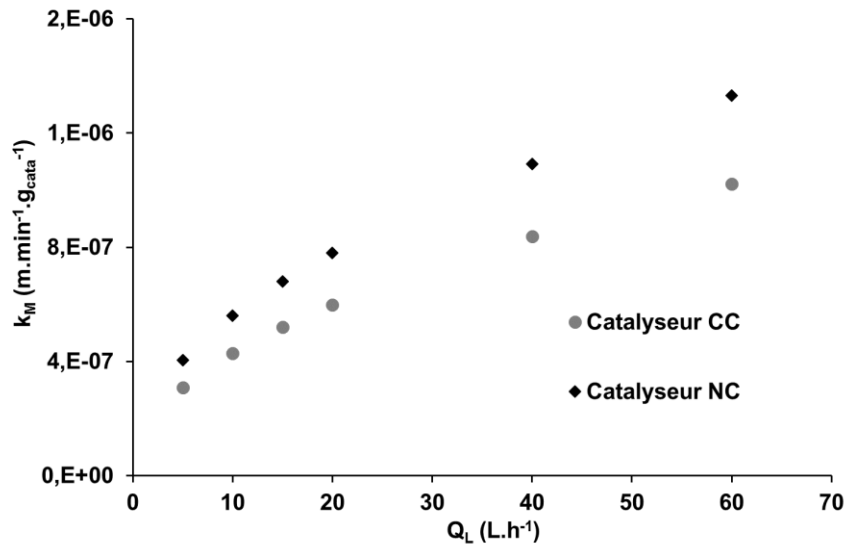
**Figure IV.7.** Comparaison des vitesses d'adsorption simple du catalyseur NC et CC avec le modèle de Ho et Mc Kay

Les paramètres caractéristiques du modèle de Ho et McKay ainsi déduits sont :  $k_2 = 32,48 \text{ g}_{\text{cata}}.\text{mg}_{\text{COD}}^{-1}.\text{min}^{-1}$  et  $q_e = 1,40.10^{-2} \text{ mg}_{\text{COD}}.\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ .

L'adsorption simple du COD de l'ERU avec le catalyseur calciné des paramètres de vitesse proches de ceux trouvés précédemment avec le catalyseur non-calciné. Ceci paraît logique au vu des valeurs très proches de surface spécifique (autour de  $290 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et de volume poreux ( $1,1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) des deux catalyseurs. L'adsorption semble un peu moins rapide dans le cas du catalyseur CC.

En regardant la taille moyenne des grains de catalyseur, le catalyseur calciné ( $d_{\text{moyen}} = 2,91 \text{ mm}$ ) est plus gros que le catalyseur non calciné ( $d_{\text{moyen}} = 1,79 \text{ mm}$ ). La taille des particules semble influencer le transfert avec l'augmentation de la constante de vitesse pour le catalyseur non-calciné comparé au catalyseur calciné. Ceci est probablement lié au transfert externe qui est facilité lorsque diamètre des grains diminue. Il peut être en effet intéressant de comparer les coefficients de transfert de matière externe des deux catalyseurs. En se basant sur la corrélation de Ranz Levenspiel pour les lits fixes et sur les différents diamètres de particules, et en prenant la valeur de  $3.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour la diffusivité des acides fulviques considérés comme composés modèles du COD, on peut calculer un coefficient de transfert de matière externe. Cette corrélation s'écrit :  $Sh = 2 + 1,8. Re_p^{1/2}. Sc_F^{1/3}$ . Avec Sh le nombre de Sherwood,  $Re_p$  le Reynolds particulaire et  $Sc_F$  le nombre de Schmidt.

La Figure IV.8 est ainsi obtenue.



**Figure IV.8.** Coefficient de transfert de matière externe ramené à la masse de catalyseur en fonction du débit de liquide pour les deux catalyseurs

Le coefficient de transfert de matière s'avère légèrement supérieur pour le catalyseur non calciné, ce qui est en accord avec les vitesses légèrement supérieures obtenues pour ce catalyseur vis-à-vis du catalyseur calciné. Ils sont du même ordre de grandeur.

#### IV.3.1.3.1. Matière organique adsorbée

Des analyses ont été effectuées par LC-OCD afin de mieux comprendre la composition de la matière organique contenue dans les ERUs (Chapitre V). Ces analyses ont été effectuées sur l'expérience d'adsorption ADS\_CC\_μ de la matière organique, i.e. 15 minutes d'adsorption à une vitesse de recirculation liquide de  $U_L=14,1$  m.h<sup>-1</sup>.

La matière organique se décline principalement sous la forme :

- Matière organique réfractaire (MOR) : substances humiques (HS) (masse molaire autour de 1000 g.mol<sup>-1</sup>), de constituants élémentaires des HS (BB) (masse molaire entre 350 et 500 g.mol<sup>-1</sup>)
- Matière organique biogénique (MOB) : biopolymères (BP) (masse molaire supérieure à 20000 g.mol<sup>-1</sup>), acides organiques et éléments neutres à faible poids moléculaire (AO et NEU respectivement, masse molaire inférieure à 350 g.mol<sup>-1</sup>)
- Matière organique synthétique (MOS) (floculants, additifs, ...)

Les Figure IV.9 et Figure IV.10 décrivent ainsi la répartition précise de la matière organique sous forme de biopolymères, substances humiques, sous-produits des substances humiques, acides organiques et éléments neutres à faible poids moléculaire dans l'ERU après traitement secondaire et au cours de l'adsorption ADS\_CC\_μ de la matière organique.



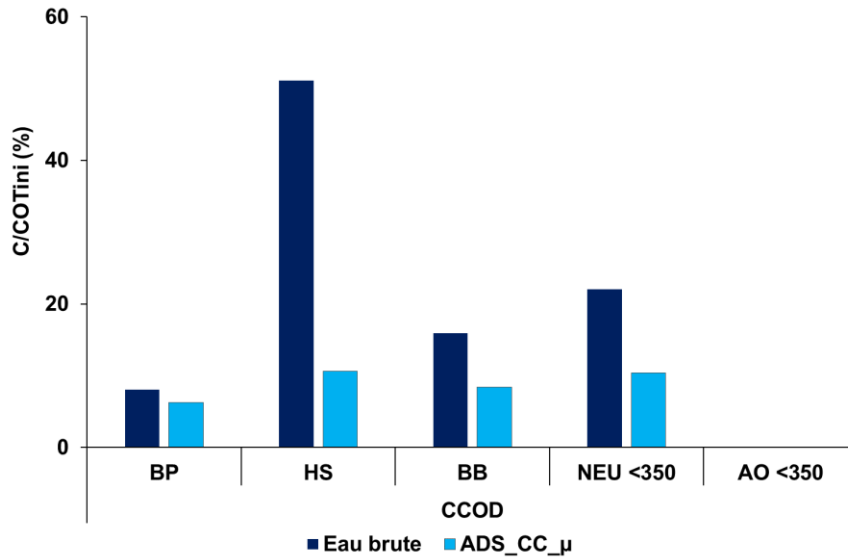


Figure IV.9. Répartition du COD de l'ERU secondaire initiale et après adsorption

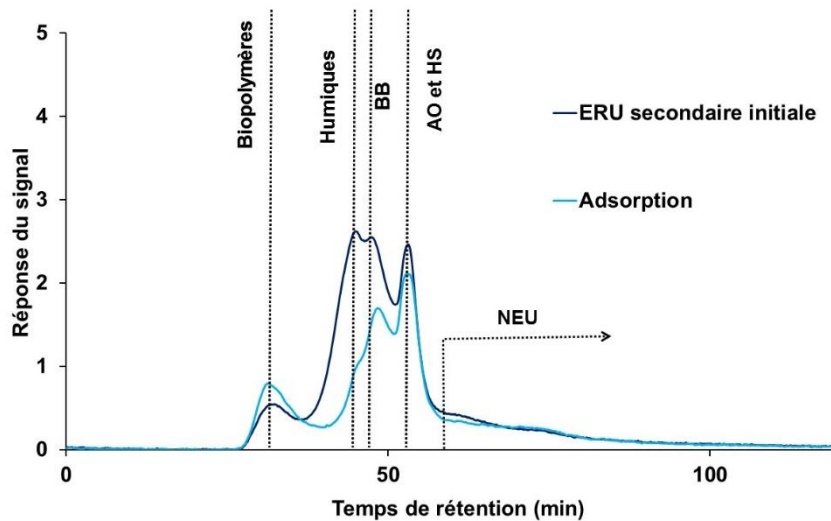


Figure IV.10. Chromatogrammes du COD de l'ERU secondaire initiale et après adsorption

Les ERUs issues du traitement secondaire sont principalement composées de substances humiques, notamment des acides fulviques constitués de noyaux aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques et des groupements fonctionnels à caractère acide, et constitués de groupes fonctionnels avec plus d'oxygène que les acides humiques. Ce sont des colloïdes caractérisés par un rayon entre 0,6 et 0,9 nm, une aire spécifique de 3300 à 5000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et une masse moléculaire de l'ordre de 545 à 1840 g.mol<sup>-1</sup> (De Wit et al., 1993).

Lors de l'adsorption ADS\_CC\_μ, toutes les concentrations des constituants de la matière organique initiale observent une baisse importante exceptée pour les biopolymères. Une réduction drastique des substances humiques est notable. Il n'y a pas de formation de sous-produits lors de l'adsorption car les substances adsorbées restent sur la surface du catalyseur.

La nature hydrophile du catalyseur (principalement composé de silice) implique une adsorption favorable pour les composés de nature hydrophile et polaire. Les acides fulviques et humiques sont des colloïdes hydrophiles au vu de leur affinité pour l'eau et sont donc sujet à l'adsorption sur le catalyseur. Cette dénomination n'est cependant que partiellement exacte car certains groupements aliphatiques/aromatiques des acides fulviques peuvent être hydrophobes. Les faibles dimensions des acides fulviques sont de plus adaptées pour l'adsorption sur le catalyseur mésoporeux. L'adsorption inexistante des biopolymères peut s'expliquer par leur taille trop élevée pour être adsorbée par les mésopores du catalyseur (masse molaire supérieure à 20000 g.mol<sup>-1</sup>).

### **IV.3.2. Equilibre et isothermes d'adsorption des ERUs**

#### **IV.3.2.1. Principe**

Le principe de ces expériences réside en la mise en contact ERUs/ matériau catalytique sous agitation afin d'homogénéiser les phases. Les expériences ont été effectuées sur le catalyseur non calciné réduit en poudre. L'agitation et l'utilisation du catalyseur sous forme de poudre sont nécessaires pour s'affranchir des limitations diffusionnelles extragranulaires. En effet, la résistance au transfert solide-liquide augmente avec le diamètre des particules.

Les expériences sont réalisées sur différents échantillons, provenant de deux stations d'épuration biologique, ERU1 et ERU2.

Un volume de 0,15 L est mis en contact avec une masse donnée de catalyseur non-calciné conditionnée variable entre 0 et 20 g, dans des flacons en verre avec bouchon en téflon pour éviter toute adsorption parasite sur les parois. Les flacons sont entourés de papier aluminium (permettant d'éviter une éventuelle influence de la lumière) et installés dans un agitateur rotatif à 15 tr.min<sup>-1</sup>. La température est de 25°C. Un échantillon est pris au bout de 24 h et après une semaine d'agitation par précaution pour vérifier que l'équilibre est bien atteint. Un flacon sans catalyseur est aussi analysé afin de témoigner de la stabilité de la matrice aqueuse, appelé témoin.

Les échantillons initiaux sont filtrés à 1 µm avant contact avec le matériau catalytique. Les échantillons sont ensuite filtrés à 0,45 µm et analysés au COT-mètre afin d'obtenir les valeurs de COD et CID.

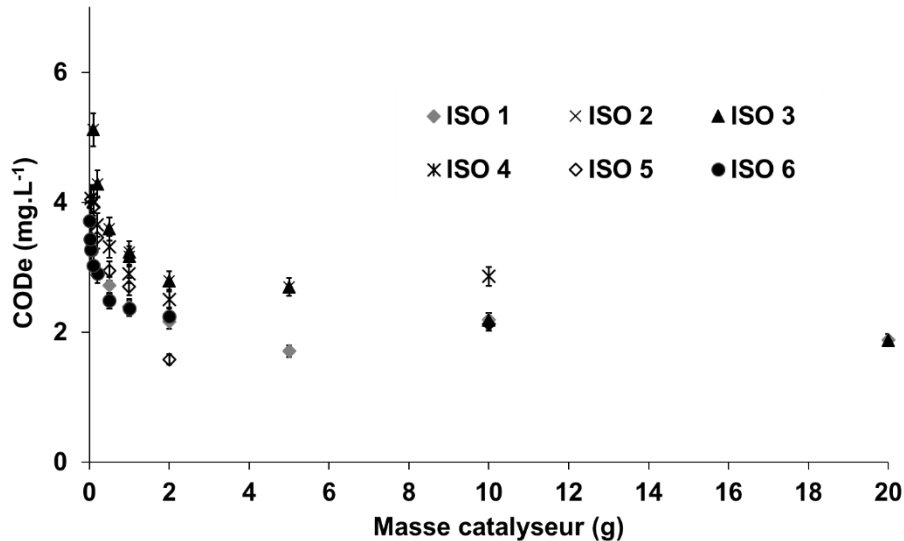
Les conditions initiales des différentes expériences effectuées sont résumées dans le Tableau IV.9, ainsi que la valeur témoin pour chaque expérience.

**Tableau IV.9.** Conditions initiales et valeurs du témoin pour chaque expérience  
 $COD_i$ ,  $CID_i$ ,  $COD_T$ ,  $CID_T$  : COD, CID initiaux et témoins ;  $\sigma_i$  : Conductivité initiale

	Eau 0,15 L	Masse de catalyseur (g)	$COD_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$COD_T$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$CID_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$CID_T$ (mg.L <sup>-1</sup> )	pH <sub>i</sub>	$\sigma_i$ ( $\mu$ S.cm <sup>-1</sup> )
ISO 1		20; 10; 5; 2; 1; 0,5; 0	4,70	4,75	49,40	44,43	7,9	
ISO 2		20; 10; 5; 2; 1; 1; 0,5; 0,1; 0	9,09	5,57	33,78	24,7	7,4	Non quantifiée
ISO 3	ERU 1	20; 10; 5; 2; 1; 1; 0,5; 0,2 ; 0,1; 0	9,00	5,41	33,78	30,13	7,4	
ISO 4		10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 ; 0,1; 0,05; 0	4,63	4,39	56,07	55,74	7,7	920
ISO 5		5; 3,5; 2; 1; 0,5; 0,2 ; 0,1; 0,05; 0,01; 0	6,86	4,39	58,46	54,88	7,7	920
ISO 6	ERU 2	2; 1; 0,5; 0,2 ; 0,1; 0,05; 0,034, 0,02; 0,01; 0	6,53	3,71	45,06	45,75	7,7	589

#### IV.3.2.2. Résultats en COD

L'équilibre est atteint à 24h de mise en contact quelle que soit la masse de catalyseur. La Figure IV.11 présente l'évolution de la concentration en carbone organique dissous en solution à l'équilibre obtenu à 24h de contact en fonction de la masse de catalyseur utilisées lors des différentes expériences.



**Figure IV.11.** Evolution du COD à l'équilibre d'adsorption en fonction de la masse de catalyseur pour les 6 expériences

La valeur du COD à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse de catalyseur en solution jusqu'à atteindre un palier autour de  $2,50 \text{ mg.L}^{-1}$  pour toutes les expériences pour les masses de catalyseur introduites élevées et échantillons d'ERUs considérés. Il y a donc bien adsorption d'une partie de la matière organique contenue dans les ERUs. Ce phénomène est tout de même limité et une partie du COD ne s'adsorbe pas sur le catalyseur. La matière organique contenue dans les ERUs est en effet une matrice complexe, composée de diverses espèces (acides fulviques, humiques, biopolymères, ...), de tailles, compositions et natures différentes. Certains des composés sont donc réfractaires à l'adsorption.

Un léger phénomène de relargage de COD est noté pour les masses élevées de catalyseur en début d'expérience qui tend vers un équilibre. Ceci peut être dû à la précision expérimentale (5%). De plus, le matériau catalytique utilisé est le catalyseur non-calciné après conditionnement. Il reste donc sûrement une faible valeur de carbone organique sur le catalyseur, ce qui fausse l'étude d'adsorption pour les grandes masses de catalyseur. Ces valeurs ne seront donc pas considérées pour la suite de l'étude pour la modélisation des isothermes.

Les isothermes expérimentaux obtenus à partir des valeurs expérimentales sont tracés Figure IV.12.

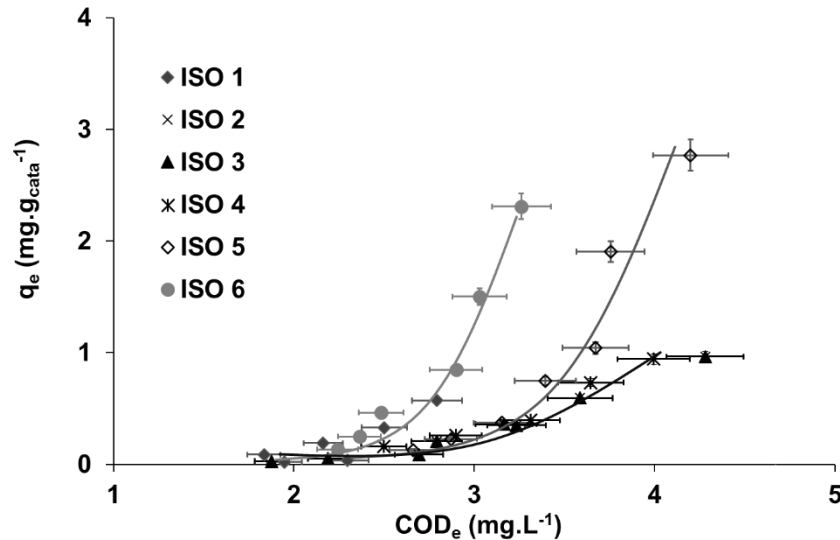


Figure IV.12. Isothermes expérimentaux du COD pour les 6 expériences.

Les courbes obtenues, représentant la quantité de COD  $q_e$  adsorbée à l'équilibre et la concentration  $COD_e$  du COD à l'équilibre, sont croissantes sans palier.

De nombreux modèles mathématiques ont été développés dans la bibliographie afin de représenter les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse. Les courbes expérimentales semblent correspondre à des isothermes de type II (Freundlich) ou à un début de type I (Langmuir) sans véritable atteinte d'un palier dans nos conditions car le COD initial est très faible. Pour rappel, les isothermes de type II sont observées dans le cas des adsorbants ayant une porosité hétérogène avec des distributions larges de tailles de pores ce qui est le cas du catalyseur dans le domaine des mésopores.

Il est souvent impossible d'atteindre un palier caractéristique pour de faibles concentrations ce qui est le cas ici, avec une concentration initiale en COD autour de 6 mg.L<sup>-1</sup>. La matière organique est de plus constituée de nombreux composés (acides fulviques, humiques, biopolymères, ...), qui peuvent avoir un comportement différent quant à leur adsorption sur le catalyseur. Une compétition entre espèces peut de plus alors être induite.

Les modèles les plus classiques et les plus simples à utiliser dans le cas de l'adsorption en phase liquide sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

#### IV.3.2.2.1. Application du modèle de Langmuir

Pour rappel, le modèle de Langmuir se base sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est de type monocouche et une seule molécule est adsorbée par site
- Les sites d'adsorption sont énergétiquement équivalents et en nombre fini : l'adsorbant est homogène

- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées
- L'énergie d'adsorption est constante et indépendante du taux de recouvrement

Ce modèle est représenté par l'équation 58 :

$$q_e = q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equation 58}$$

Avec :

- $b$  : la constante d'affinité (de l'adsorbat pour l'adsorbant) de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ ),  $b = b_0 \cdot e^{E/RT}$  (relation de Van't Hoff). Plus  $b$  est élevée, plus l'affinité de l'adsorbat sur pour l'adsorbant est forte.  $T$  représente la température en Kelvin et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).
- $E$  : l'énergie d'activation de l'adsorption ( $J \cdot mol^{-1}$ )
- $q_e$  : la quantité de substrat adsorbé à l'équilibre par unité de masse ( $mg \cdot g_{cata}^{-1}$ )
- $q_m$  : la quantité maximale de substrat adsorbé à l'équilibre par unité de masse ( $mg \cdot g_{cata}^{-1}$ ). Elle correspond à une saturation complète des sites d'adsorption en monocouche.
- $C_e$  : la concentration en substrat en phase liquide à l'équilibre ( $mg \cdot L^{-1}$ )

Cette équation peut alors être linéarisée selon l'équation 59 :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e \cdot b \cdot q_m} \quad \text{Equation 59}$$

En traçant  $\frac{1}{q_e}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$ , représenté Figure IV.13, on peut ainsi déduire les constantes du modèle de Langmuir si ce dernier se révèle adapté.

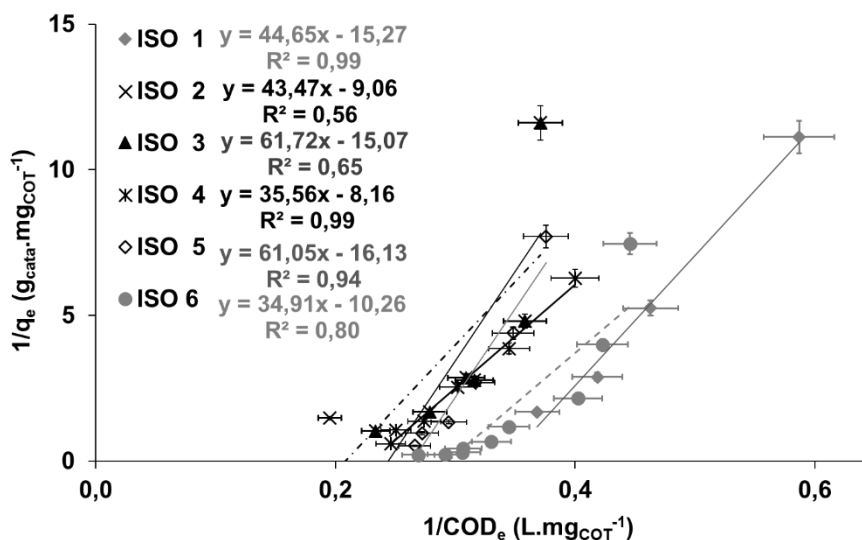


Figure IV.13. Linéarisation de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption du COD pour les 6 expériences

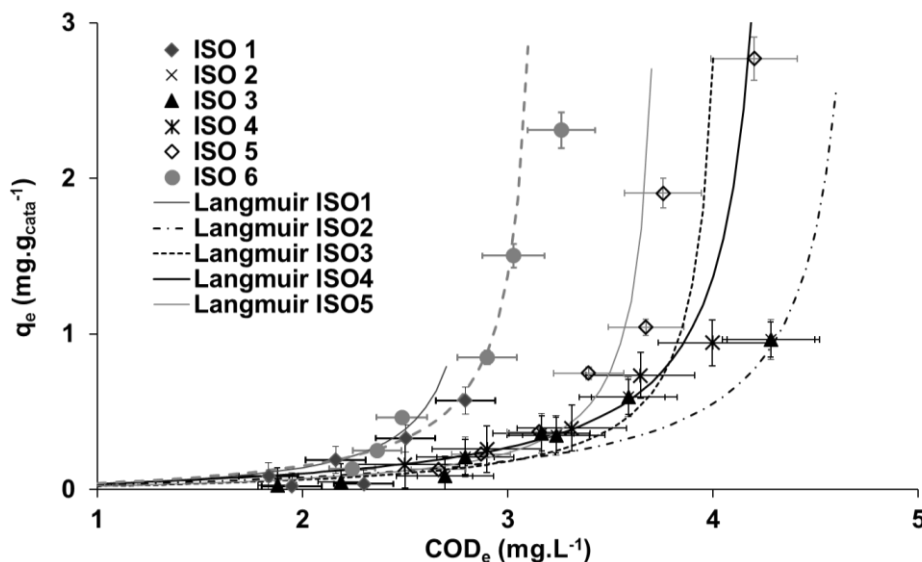
Des droites sont obtenues avec des coefficients de régression linéaires autour de 0,8.

Les différents paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir peuvent alors être calculés comme résumés dans le Tableau IV.10.

**Tableau IV.10.** Coefficients caractéristiques du modèle de Langmuir déduits des régressions linéaires

	ISO 1	ISO 2	ISO 3	ISO 4	ISO 5	ISO 6
<b>Pente (<math>g_{cata} \cdot L^{-1}</math>)</b>	44,65	43,47	61,72	35,56	61,05	34,91
<b>Ordonnée à l'origine (<math>g_{cata} \cdot mg^{-1}</math>)</b>	-15,27	-9,06	-15,07	-8,16	-16,13	-10,91
<b>R<sup>2</sup></b>	0,99	0,56	0,65	0,99	0,94	0,80
<b>q<sub>m</sub> (<math>mg \cdot g_{cata}^{-1}</math>)</b>	-0,06	-0,11	-0,07	-0,12	-0,06	-0,09
<b>b (<math>L \cdot mg^{-1}</math>)</b>	-0,34	-0,21	-0,24	-0,23	-0,26	-0,31

A quelques exceptions, les coefficients de corrélation linéaires ne sont pas excellents. De plus, la valeur adsorbée maximale obtenue avec le modèle de Langmuir est une valeur négative, ce qui n'a pas de sens physique. Nous traçons néanmoins les différentes courbes relatives à l'application du modèle de Langmuir Figure IV.14.



**Figure IV.14.** Représentation de l'adsorption de COD selon le modèle de Langmuir

Les valeurs calculées avec le modèle de Langmuir atteignent des valeurs négatives de quantités adsorbées pour les grandes valeurs en COD. La Figure IV.14 ne montre par conséquent le tracé du modèle que les valeurs faibles en COD. Le modèle de Langmuir semble donc inadapté à la représentation des isothermes d'adsorption des ERUs pour le catalyseur NC. Ceci peut s'expliquer par le fait que les concentrations initiales en jeu sont faibles ( $COD_{initial}$  autour de  $6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ ) et que le modèle de Langmuir est plus adapté pour de hautes concentrations. Or le modèle de Langmuir est de type monocouche et est adapté à un système mono-constituant ce qui n'est pas le cas de nos expériences car la matrice des ERUs est variée et complexe, composée d'acides fulviques, humiques et biopolymères principalement. Ce modèle est en effet peu adéquat lorsque qu'il peut y avoir compétition entre différentes espèces à adsorber. De

plus, une des hypothèses du modèle de Langmuir stipule que les espèces adsorbées n'interagissent pas entre elles, ce qui est peut être le cas au cours de nos expériences.

#### IV.3.2.2.2. Modèle de Freundlich

Pour rappel, le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui se base sur les hypothèses suivantes :

- La surface de l'adsorbant est hétérogène : les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents
- Le modèle est valable dans le domaine de faibles concentrations : pas de quantité maximale d'adsorption prévue
- Les phénomènes de chimisorption et de physisorption sont considérés
- L'énergie d'adsorption décroît exponentiellement lorsque le taux de recouvrement des sites d'adsorption augmente
- L'adsorption est de type multicouche avec interaction des molécules adsorbées

Le modèle de Freundlich est représenté par l'équation 60 :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad \text{Equation 60}$$

Avec:

$n_F$  : la constante d'affinité de Freundlich

$K_F$  : le coefficient de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n_F} \cdot \text{L}^{1/n_F} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$q_e$  : la quantité de substrat adsorbée à l'équilibre par unité de masse ( $\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ )

$C_e$  : la concentration en substrat en phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Les paramètres empiriques  $n_F$ ,  $K_F$  sont des fonctions de la température et du couple adsorbant/adsorbat. La valeur de  $1/n_F$  indique le degré de non-linéarité de l'isotherme :

- Si le terme  $1/n_F$  est égal à 1, l'isotherme (et l'adsorption) est linéaire et l'énergie libre d'adsorption peut être considéré comme constante pour toute concentration en substrat.  $K_F$  représente alors le coefficient de répartition entre la solution et la phase solide.
- Si  $1/n_F < 1$ , le processus d'adsorption est favorable à l'adsorption et implique des forces élevées de liaison.
- Si  $1/n_F > 1$ , l'adsorption est faible et une masse importante d'adsorbant doit être utilisée pour adsorber une fraction appréciable du soluté. Une valeur élevée de  $K_F$  indique une grande capacité d'adsorption de l'adsorbant.

Cette équation peut alors être linéarisée sous la forme :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad \text{Equation 61}$$

La Figure IV.15 représente ainsi l'expression des résultats selon la linéarisation de l'équation de Freundlich, en traçant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(\text{COD}_e)$ .



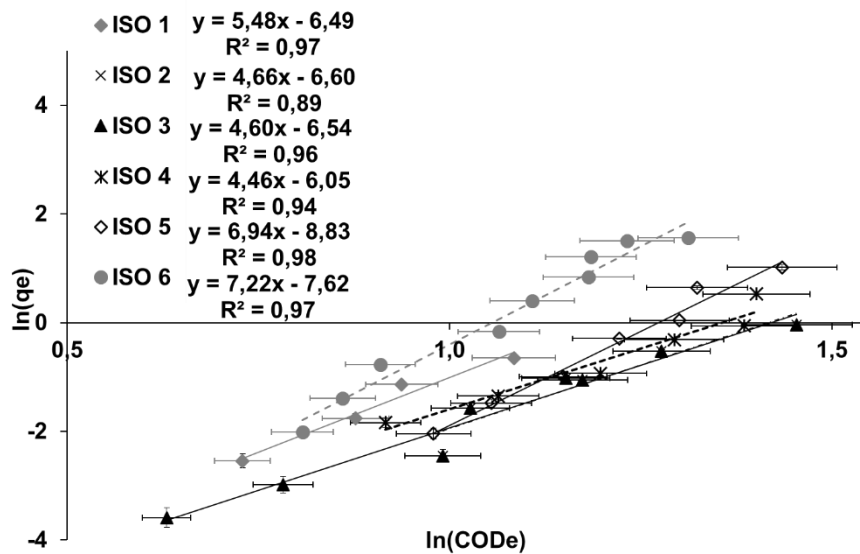


Figure IV.15. Représentation de l'adsorption de COD selon l'isotherme de Freundlich

La linéarisation des données expérimentales permet d'obtenir des droites avec de bons coefficients de régression linéaire autour de 0,95. Les coefficients de régression linéaires obtenus sont bien meilleurs que précédemment avec le modèle de Langmuir. Les différents paramètres caractéristiques du modèle de Freundlich alors déduits sont résumés dans le Tableau IV.11.

Tableau IV.11. Coefficients caractéristiques du modèle de Freundlich déduits des régressions linéaires

	ISO_1	ISO_2	ISO_3	ISO_4	ISO_5	ISO_6
<b>Pente</b>	5,48	4,66	4,60	4,46	6,94	7,22
<b>Ordonnée à l'origine</b> ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )	-6,49	-6,60	-6,54	-6,05	-8,83	-7,62
<b>R<sup>2</sup></b>	0,97	0,89	0,96	0,94	0,98	0,97
<b>n<sub>F</sub></b>	0,18	0,21	0,22	0,22	0,14	0,14
<b>K<sub>F</sub> (<math>\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-4}$

Les coefficients obtenus sont assez proches pour les différentes expériences. Les valeurs de  $n_F$  sont largement inférieures à 1 ce qui correspond à un processus d'adsorption peu favorable ( $1/n_F > 1$ ). Les valeurs de  $K_F$  sont de plus assez faibles ce qui indique une relativement faible capacité d'adsorption du catalyseur. Le tracé des différents isothermes est enfin représenté Figure IV.16 par les modèles de Freundlich correspondants.

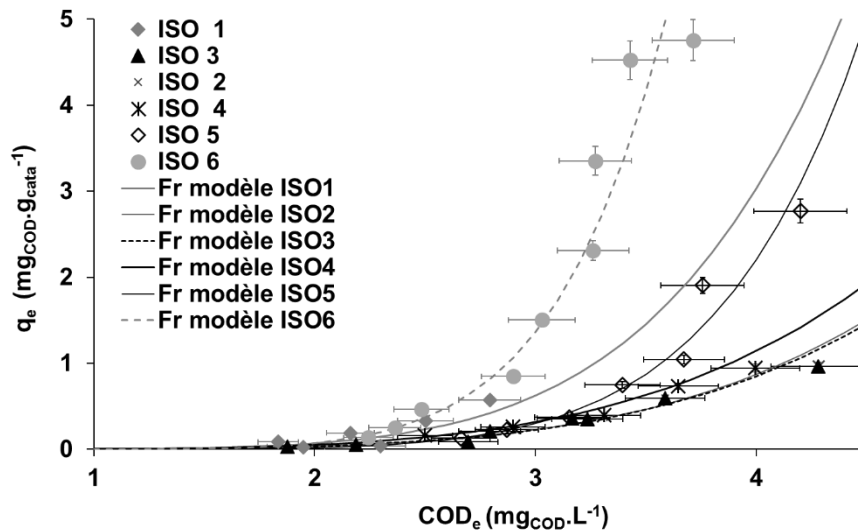


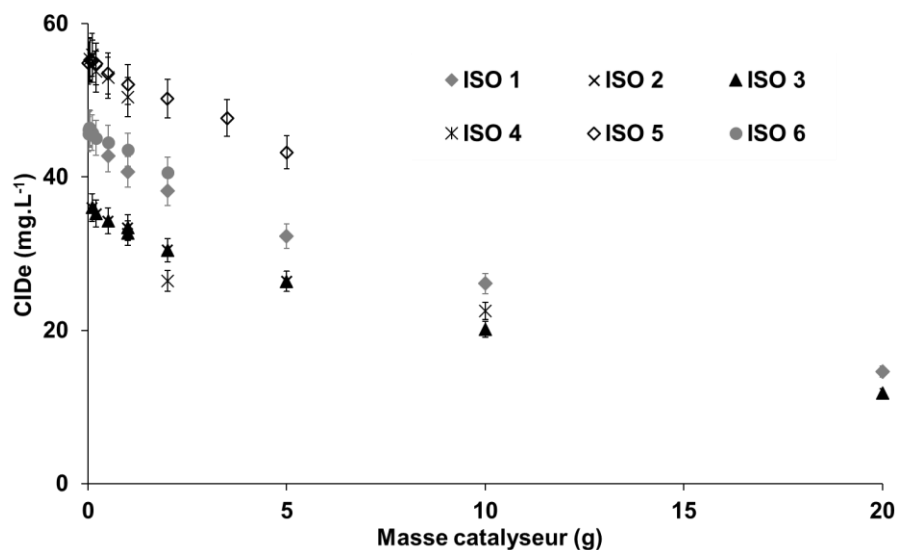
Figure IV.16. Isothermes d'adsorption du COD et modèles de Freundlich correspondants

Le modèle de Freundlich semble ainsi être adapté aux données expérimentales pour l'adsorption de la matrice organique contenu dans les ERUs sur le catalyseur. Cependant, les valeurs des constantes associées semblent varier légèrement selon la matrice initiale. Il est donc difficile de déduire une loi globale permettant de corréliser à la matière organique contenue dans les ERUs exprimée en COD.

Le modèle de Freundlich est plus adapté que le modèle de Langmuir à nos conditions expérimentales car celui-ci est plus général et plus adapté aux faibles concentrations. Il est important de nuancer ces résultats car l'ERU contient de nombreuses molécules variées au vu de leur taille et de leurs affinités avec le catalyseur. Certaines molécules vont par conséquent s'adsorber facilement et d'autres beaucoup moins. L'adsorption est vraisemblablement de type multiconstituants et probablement multisites pour les grosses molécules du fait de la diversité des polluants organiques sous le paramètre agrégé COD. D'après les valeurs des constantes obtenues, l'adsorption ne semble pas favorable. Ce modèle ne permet cependant pas de déduire des quantités maximales d'adsorption mais permet d'avoir une quantification de l'équilibre.

#### IV.3.2.3. Résultats en CID

Le CID constitue la majeure partie (autour de 90%) du carbone en jeu dans la matrice des ERUs. Selon le pH ERUs, il comprend des espèces ioniques type hydrogénocarbonates. Il est donc important de suivre son évolution au cours de l'adsorption des constituants sur le catalyseur. La Figure IV.17 permet de voir l'évolution du CID à l'équilibre en contact avec les différentes masses de catalyseur. La valeur moyenne du pH se situe entre 7 et 8,5, ce qui signifie que ce sont principalement les bicarbonates qui constituent la matière carbonée inorganique et qui sont adsorbés par le catalyseur. Une baisse de pH est donc attendue au cours de l'adsorption.



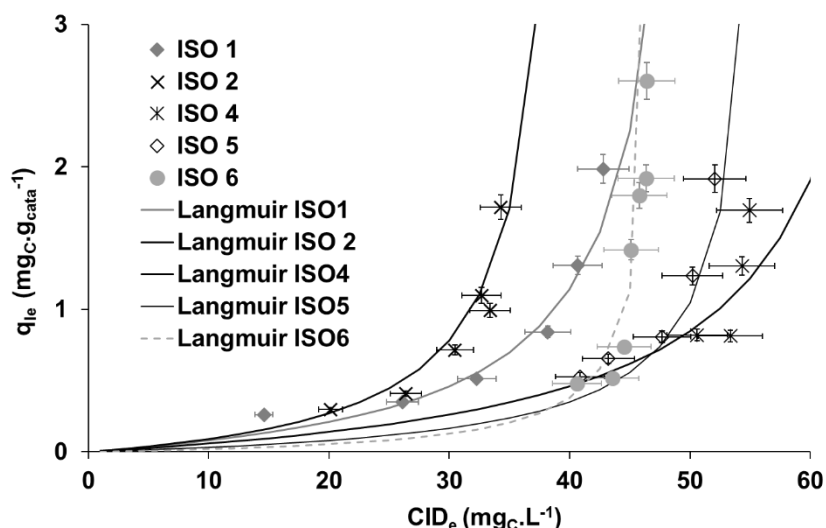
**Figure IV.17.** Evolution du CID à l'équilibre en fonction de la masse de catalyseur pour différentes expériences

Une adsorption conséquente du CID a lieu en fonction de la masse de catalyseur mise en jeu. L'étude des isothermes d'adsorption du CID semble donc nécessaire pour caractériser l'adsorption globale de la matière carbonée contenue dans les ERUs. L'exploitation de ces données a été effectuée sur les expériences ISO 1, 2, 4, 5, 6. La linéarisation selon le modèle de Langmuir donne les valeurs suivantes résumées dans le Tableau IV.12.

**Tableau IV.12.** Coefficients caractéristiques du modèle de Langmuir déduits des régressions linéaires sur le CID

	ISO 1	ISO 2	ISO 4	ISO 5	ISO 6
<b>Pente (<math>g_{cata}.L^{-1}</math>)</b>	155,87	145,17	197,61	381,32	631,3
<b>Ordonnée à l'origine (<math>g_{cata}.mg^{-1}</math>)</b>	-3,02	-3,56	-2,77	-6,67	-13,14
<b>R<sup>2</sup></b>	0,98	0,93	0,96	0,91	0,81
<b>q<sub>m</sub> (<math>mg.g_{cata}^{-1}</math>)</b>	-0,33	-0,28	-0,36	-0,15	-0,08
<b>b (<math>L.mg^{-1}</math>)</b>	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02	-0,02

Comme précédemment, la valeur du  $q_m$  calculé est négative et n'a pas de sens physique comme vu précédemment avec le COD, le modèle de Langmuir n'est donc pas applicable ici. Pour les valeurs de CID considérées ici, le modèle de Langmuir calculé semble bien suivre l'évolution de la quantité en CID adsorbée à l'équilibre par rapport au CID à l'équilibre (Figure IV.18). Cependant ce modèle n'est pas retenu car il aboutit à des valeurs décroissantes de quantité adsorbée pour de plus grandes valeurs en CIDe. Celles-ci ne sont pas tracées (Figure IV.18). Cela peut être dû au fait que les quantités impliquées sont relativement faibles et que le modèle de Langmuir est plus adapté aux concentrations plus élevées avec l'apparition d'un plateau lors du tracé de l'isotherme d'adsorption.



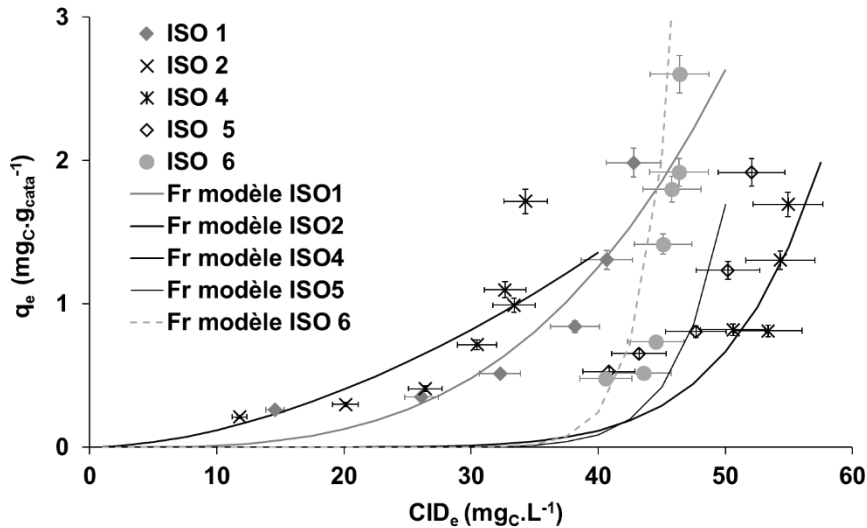
**Figure IV.18.** Isothermes d'adsorption du CID, données expérimentales et modèles de Langmuir correspondants

La linéarisation selon modèle de Freundlich permet d'obtenir des droites avec de bons coefficients de régression linéaire ( $R^2$  autour de 0,9) et aboutit aux différents paramètres caractéristiques résumés Tableau IV.13.

**Tableau IV.13.** Coefficients caractéristiques du modèle Freundlich déduits des régressions linéaires sur le CID

	ISO 1	ISO 2	ISO 4	ISO 5	ISO 6
<b>Pente</b>	3,32	1,75	2,46	13,23	17,97
<b>Ordonnée origine (<math>\text{mg}^{1-1/n_F} \cdot \text{L}^{1/n_F} \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	-12,02	-6,15	-8,81	-51,23	-67,71
<b><math>R^2</math></b>	0,91	0,80	0,61	0,57	0,40
<b><math>n_F</math></b>	0,30	0,57	0,13	0,08	0,06
<b><math>K_F</math> (<math>\text{mg}^{1-1/n_F} \cdot \text{L}^{1/n_F} \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	$6,02 \cdot 10^{-6}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$5,64 \cdot 10^{-23}$	$3,93 \cdot 10^{-30}$

Comme pour le COD, les valeurs obtenues de  $n_F$  sont encore inférieures à 1 et l'adsorption est faible. Les valeurs de  $K_F$  sont très faibles, ce qui signifie que la capacité d'adsorption est faible. Les coefficients de régression linéaire sont moins bons que précédemment avec le modèle de Langmuir, mais en traçant la quantité CID adsorbée à l'équilibre en fonction du CID à l'équilibre, la linéarisation suit assez bien les valeurs expérimentales est obtenue, particulièrement pour l'expérience 1 (Figure IV.19). L'équilibre d'adsorption des ERUs peut donc être représenté par un modèle de Freundlich pour l'évolution du COD et du CID. L'adsorbat s'adsorbe donc en multicouches sur le catalyseur.



*Figure IV.19. Isothermes d'adsorption du CID, données expérimentales et modèles de Freundlich correspondants*

En comparaison avec le COD, le modèle de Freundlich appliqué au CID montre des coefficients  $n_F$  similaires et les deux adsorptions semblent donc défavorables. Cependant, la capacité d'adsorption du COD est plus grande que celle du CID au vu des valeurs plus élevées de  $K_F$ .

#### **IV.3.2.4. Autres paramètres caractéristiques des ERUs**

##### **IV.3.2.4.1. Variation des sels**

La conductivité exprime le caractère ionique d'une solution, appelée électrolyte. Elle dépend de la concentration en ions, de la nature de la solution ionique et de la température de la solution. La Figure IV.20 détaille l'évolution de la conductivité en fonction de la masse de catalyseur mise en jeu. Ces valeurs expérimentales sont comparées à des valeurs calculées en considérant que la perte en conductivité est seulement liée à l'adsorption des bicarbonates.

Le calcul correspondant est :  $\Delta\sigma = \lambda_{\text{HCO}_3^-} \cdot \Delta\text{CID}$ , avec :

- $\sigma$  la conductivité ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
- $\lambda_{\text{HCO}_3^-} = 4,45$  la conductivité ionique molaire à 25°C ( $\text{mS} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- CID le carbone inorganique dissous ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

D'après la Figure IV.20, l'adsorption des espèces ioniques par le catalyseur influence peu la conductivité. Les courbes expérimentales et calculées sont pratiquement superposées. Par conséquent, la baisse de conductivité est liée à l'adsorption du carbone inorganique constitué de bicarbonates, qui constitue 6 à 10% de la conductivité.

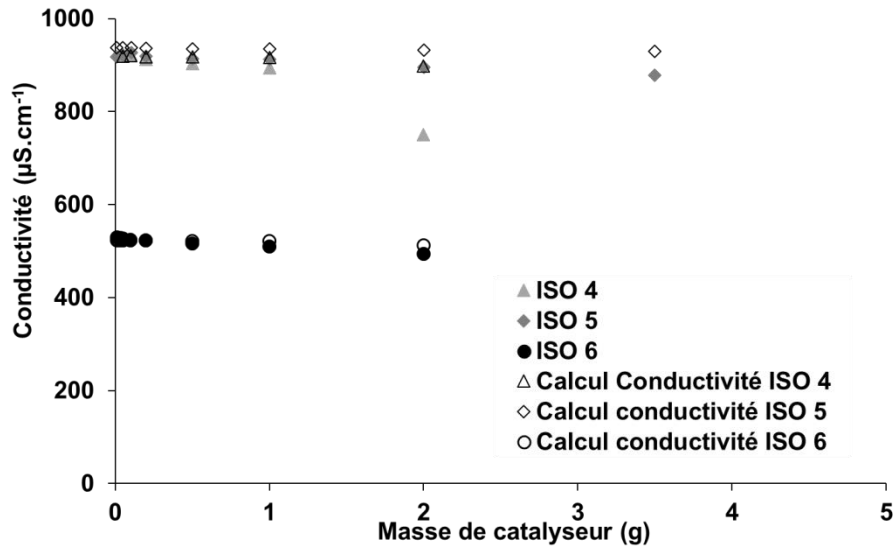


Figure IV.20. Evolution de la conductivité expérimentale et calculée en fonction de la masse de catalyseur pour différentes expériences

De même, l'évolution du pH au cours des expériences d'adsorption est décrite Figure IV.21. Le pH a été calculé pour l'expérience ISO 3 en considérant que l'évolution du pH au cours de l'adsorption est liée à celle des ions bicarbonates en solution. Une légère baisse du pH est ainsi à noter avec l'augmentation de masse de catalyseur pour toutes les expériences, due à l'adsorption des bicarbonates.

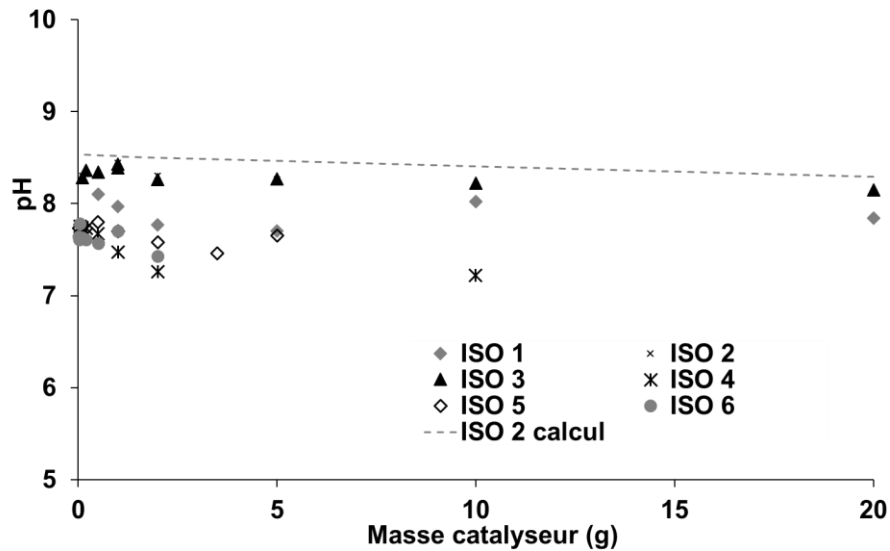


Figure IV.21. Evolution du pH en fonction de la masse de catalyseur

#### IV.3.2.4.2. Absorbance UV

En complément, des analyses UV-Vis ont été effectuées afin de connaître plus en détail la constitution des ERUs et leur évolution en contact avec le catalyseur. Le spectre UV [190-450 nm] a ainsi été tracé pour l'expérience ISO 6 sur la Figure IV.22.

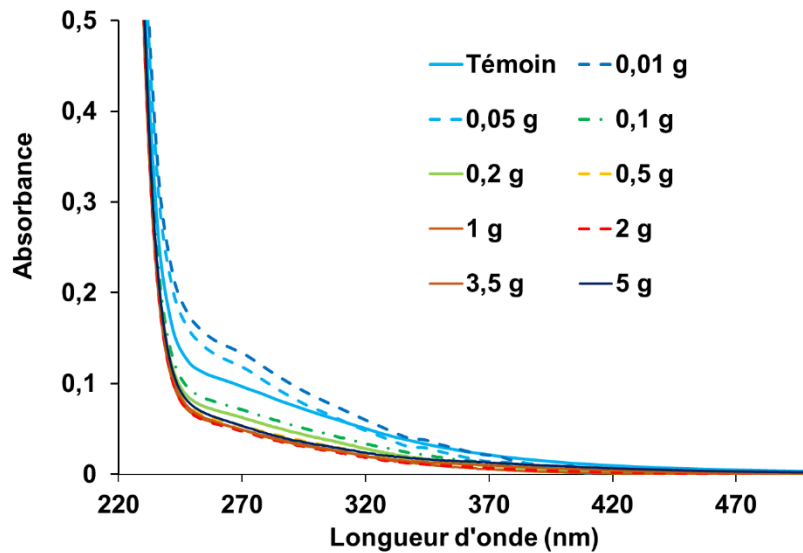


Figure IV.22. Spectres d'absorbance UV [210-480 nm] de l'expérience ISO 6

L'adsorption sur le catalyseur impacte l'absorbance à toutes les longueurs d'onde, et plus particulièrement les longueurs d'onde entre 230 et 300 nm et donc les aromatiques (longueur d'absorbance autour de 254 nm) qui sont caractéristiques d'une partie de la pollution persistante en sortie de STEP (Silverstein et Morill 1998). Comparée à l'absorbance autour de 210 nm pour laquelle il y a saturation, l'absorbance aux longueurs d'onde plus élevées (>220 nm) est assez faible.

Il est nécessaire de diluer l'échantillon afin d'analyser l'évolution de l'absorbance aux faibles longueurs d'onde. Chaque échantillon a donc été dilué 5 fois. Le spectre correspondant est tracé Figure IV.23.

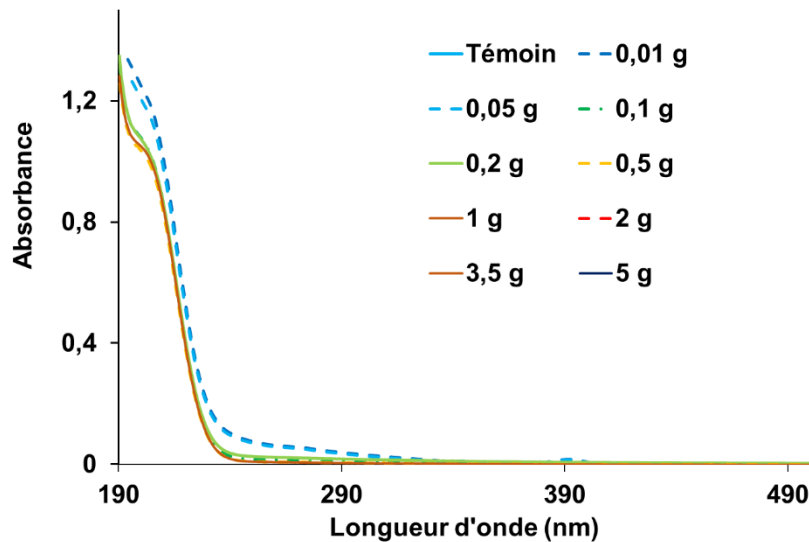
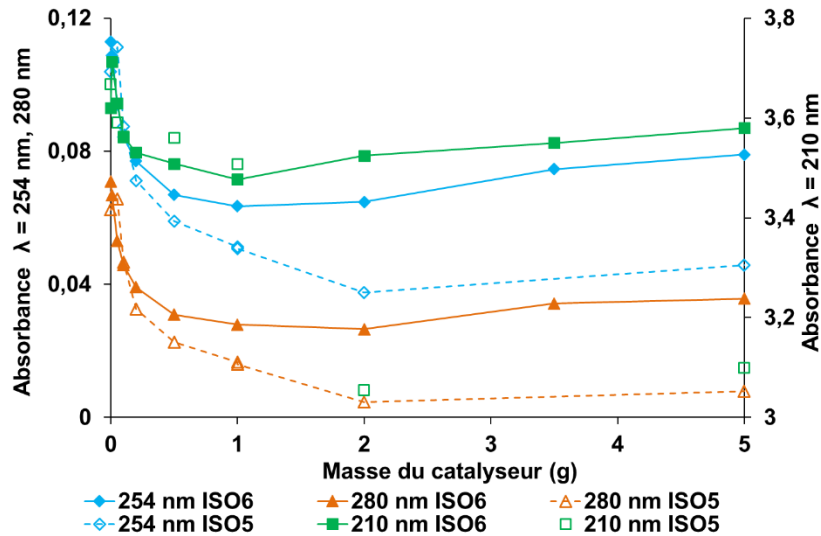


Figure IV.23. Spectres d'absorbance UV [210-480 nm] de l'expérience ISO 6 (dilution 5 fois)

L'absorbance reste plus élevée pour les échantillons avec de faibles masses de catalyseur mises en jeu.

Trois longueurs d'onde caractéristiques ont été choisies pour regarder l'évolution en détail : 210 nm, 254 nm (caractéristique des composés aromatiques), et 280 nm (caractéristiques des

protéines : acides aminés spécifiques comme la tyrosine et le tryptophane) (Silverstein et al., 1998). Les résultats de l'expérience ISO\_6 sont ainsi comparés à ceux de l'expérience ISO\_5 sur la Figure IV.24.



**Figure IV.24.** Evolution de l'absorbance à trois longueurs d'onde caractéristiques en fonction de la masse de catalyseur

Une forte baisse de l'adsorbance est notée pour 280 nm, qui est une longueur d'onde caractéristique des protéines. L'absorbance à 210 nm est peu impactée par l'adsorption sur le catalyseur. Les composés aromatiques, caractérisés par la longueur d'onde à 254 nm sont impactés par l'adsorption, mais ne sont pas totalement adsorbés.

La même évolution est observable pour les deux expériences. Lors de l'expérience ISO\_5, les aromatiques sont cependant quasi-totalement adsorbés sur le catalyseur.

#### IV.3.2.5. Conclusion

Le modèle de Freundlich semble le mieux décrire l'adsorption du COD et du CID des ERUs sur le matériau. Cependant, la valeur à l'équilibre semble varier selon les teneurs initiales en COD et CID des ERUs. Un modèle de Freundlich a été déduit pour les différentes expériences pour l'adsorption du COD et du CID. Les adsorptions du CID et du COD semblent ainsi peu favorable selon ce modèle.

Concernant les autres paramètres caractéristiques d'une ERU, le pH et la conductivité baissent légèrement avec l'augmentation en masse de catalyseur, ce qui s'explique par l'adsorption d'espèces ioniques, exclusivement les bicarbonates, par le catalyseur.

Les analyses UV permettent de plus d'affirmer que les aromatiques et les protéines sont principalement adsorbés. Ce sont plus précisément les substances humiques et plus précisément les acides fulviques qui sont adsorbées lors de l'adsorption de la matière organique sur le catalyseur.



#### **IV.4. Ozonation catalytique**

Le paragraphe suivant présente les résultats de la minéralisation de la matière organique en utilisant le procédé d'ozonation catalytique TOCCATA®, et le compare aux résultats de l'adsorption seule et l'ozonation seule. Cela permet de vérifier l'efficacité du procédé sur l'oxydation de la matière organique et sur les autres paramètres caractéristiques d'une ERU (pH, CID, DCO, Conductivité, absorbance UV-Vis,...). Les résultats compareront l'efficacité du procédé appliqué à deux ERUs différentes.

##### **IV.4.1. Expériences types et résultats globaux**

Les expériences ont lieu dans les deux réacteurs installés en parallèle et décrits au Chapitre II. Le premier est rempli d'un lit de 50 cm de catalyseur supporté par une grille en téflon et le deuxième est vide. Les catalyseurs sont sous forme de grains et sont issus de la fabrication avec ou sans calcination (catalyseurs NC et CC).

Pour les essais avec ozone, le réacteur fonctionne en mode semi-continu, avec co-courant d'oxygène ozone et d'eau à traiter, et une recirculation totale du liquide grâce à un bac tampon de 1 L. Les essais sont réalisés à température ambiante.

Des échantillons sont régulièrement collectés en bas de colonne puis filtrés à 0,45 µm avant analyse. Le COD, CID et CI sont mesurés, ainsi que des paramètres conventionnels de caractérisation d'une ERU : DCO, pH, absorbance UV-Vis, conductivité et concentrations ioniques. Des bilans sur le carbone et l'ozone sont établis.

Pour les essais d'adsorption, le même protocole est appliqué hormis l'alimentation en gaz.

Le détail des conditions opératoires figure dans le Tableau IV.2, au Paragraphe IV.1.

Les résultats globaux examinés ici ont trait aux expériences d'ozonation catalytique OC\_NC\_1 et OC\_NC\_2, d'adsorption ADS\_NC, et d'ozonation simple OS\_1.

Chaque expérience a été répétée deux fois afin d'éprouver la répétabilité. Les expériences d'ozonation catalytique ont été menées sur deux eaux différentes, ERU1 et ERU2 afin de comparer l'évolution des paramètres étudiés. Les expériences d'ozonation catalytique ont été précédées d'une phase de 15 minutes d'adsorption seule, i.e. 5 minutes de temps de contact, suivies de 6 heures d'ozonation avec recirculation de l'ERU.

La Figure IV.25 décrit l'évolution du COD avec le temps de contact, la Figure IV.26 présente l'évolution du COD avec la dose d'ozone transférée, la Figure IV.27 présente l'évolution du CID avec le temps de contact et la Figure IV.28 présente l'évolution du pH avec le temps de contact.

L'ozonation seule réduit en partie le COD (39% dégradation) et le CID (15% dégradation), et le transfert d'ozone est faible (taux de transfert d'environ 30%). Le COD décroît rapidement au cours des 20 premières minutes de temps de contact jusqu'à une valeur stable, probablement due à des sous-produits résistants à l'ozone. L'ozone introduit par la suite ne réussit pas à

réduire la matière organique résiduelle. Le pH est stable au cours de l'expérience (Figure IV.28).

L'ozonation catalytique permet l'élimination du COD jusqu'à 90% et celle du CID jusqu'à 99%. Le taux de transfert de l'ozone est proche de 70%. L'ozone dissous est stable à de faibles valeurs ( $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ ) au cours des expériences d'ozonation catalytique. Le COD diminue de 60% au cours de la phase d'adsorption initiale, puis diminue lentement au cours de l'ozonation catalytique.

L'adsorption seule sur le catalyseur conduit à une diminution brusque du COD (70%) au cours des 20 premières minutes, puis ralentit par la suite. Le taux de réduction atteint 85% pour le COD et 95% pour le CID après 6 heures d'expérience.

Le pH décroît jusqu'à une valeur palier proche de 6,5 pour toutes les expériences en présence de catalyseur (Figure IV.28) ce qui traduit une acidification globale de la matrice des eaux usées. Cela peut s'expliquer par la formation d'espèces acides dissoutes au cours de l'ozonation. Cette diminution va également de pair avec la croissance du CID.

L'ozonation catalytique semble donc bien améliorer la diminution de COD comparée à l'ozonation simple. La présence de catalyseur améliore le transfert d'ozone et l'efficacité de réduction de composés persistants. L'adsorption simple est aussi responsable d'une forte baisse du COD et du CID, en les concentrant à la surface du catalyseur.

L'étude des vitesses peut être utile pour une meilleure compréhension des mécanismes impliqués. De plus, un phénomène de catalyse de surface est toujours initié par l'adsorption des réactifs sur le catalyseur et la vitesse apparente globale alors déterminée inclut le phénomène d'adsorption. L'adsorption simple a par conséquent d'abord été étudiée afin d'évaluer la vitesse d'adsorption afin de la comparer à la vitesse globale en découplant les mécanismes.

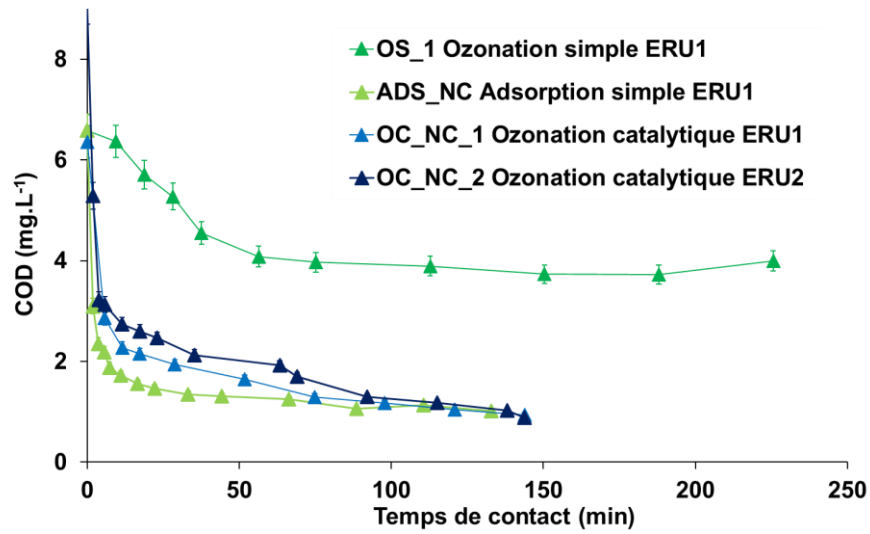


Figure IV.25. Evolution du COD avec le temps de contact

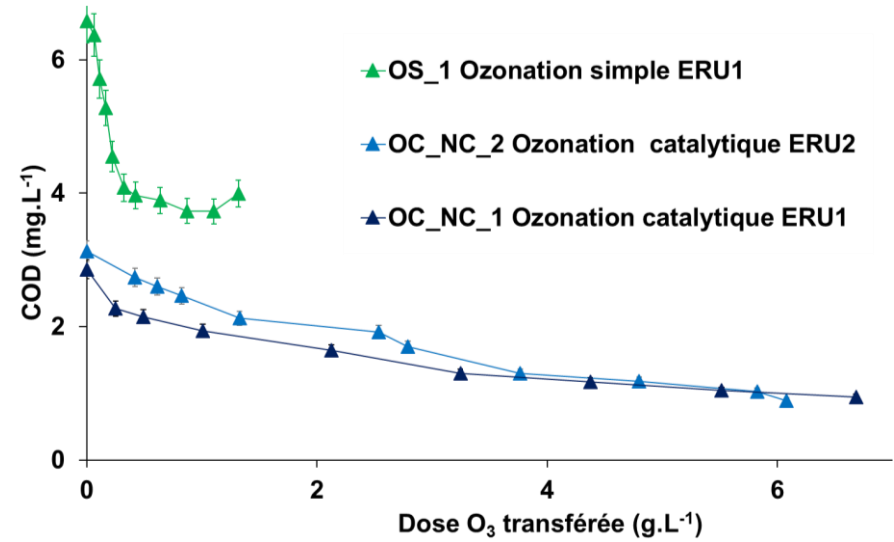


Figure IV.26. Evolution du COD en fonction de la dose d'ozone transférée

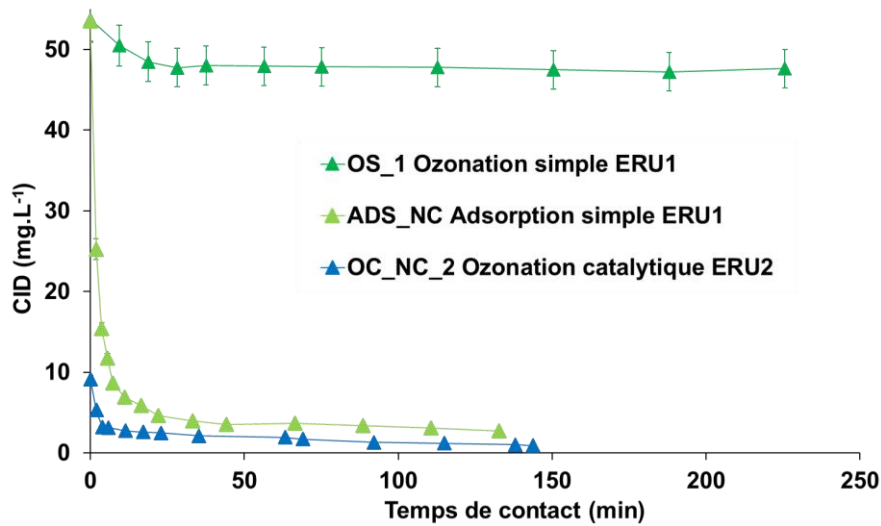


Figure IV.27. Evolution du CID avec le temps de contact

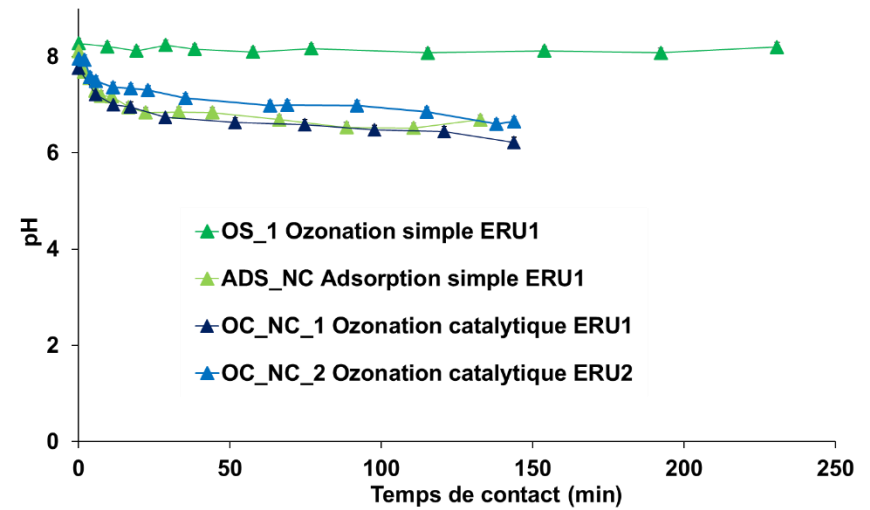


Figure IV.28. Evolution du pH avec le temps de contact

**IV.4.1.1. Vitesse d'ozonation catalytique**

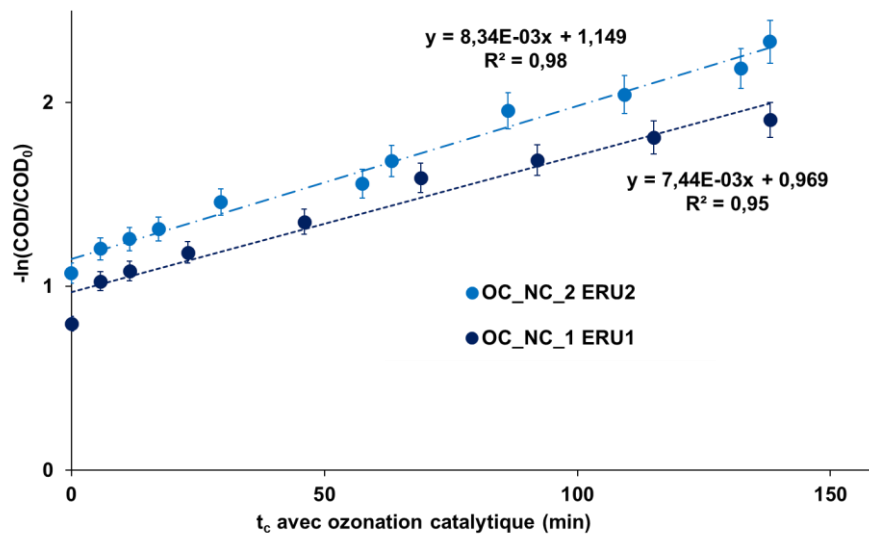
Au cours des expériences d'ozonation catalytique, la concentration en ozone dissous reste constante autour d'une faible valeur (valeurs maximales  $[O_3]_L = 0,87 \text{ mg.L}^{-1}$  pour ERU1;  $[O_3]_L = 0,74 \text{ mg.L}^{-1}$  pour ERU2, valeurs moyennes  $[O_3]_L = 0,40 \text{ mg.L}^{-1}$  pour ERU1;  $[O_3]_L = 0,21 \text{ mg.L}^{-1}$  pour ERU2). L'ordre 2 usuel dégénère alors en un premier ordre apparent comme défini Equation 62. Le temps de contact initial pour le calcul est pris au temps initial d'ozonation après la phase initiale d'adsorption simple. Le  $COD_0$  est pris comme le COD initial de l'eau usée.

$$-\frac{dCOD}{dt_c} = k_{OC} \cdot COD \quad \text{Equation 62}$$

Cette équation peut être intégrée et linéarisée (Equation 63). La courbe de linéarisation correspondante est tracée Figure IV.29.

$$\ln\left(\frac{COD}{COD_0}\right) = -k_{OC} \cdot t_c \quad \text{Equation 63}$$

Avec  $k_{OC}$  la constante apparente du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ), COD et  $COD_0$  le COD au temps  $t_c$  et initial ( $\text{mgC.L}^{-1}$ ) et  $t_c$  le temps de contact (min).



**Figure IV.29.** Linéarisation du modèle cinétique du premier ordre vis-à-vis du COD pour l'ozonation catalytique avec le catalyseur NC

La régression linéaire aboutit à des coefficients de corrélation satisfaisants, confirmant que l'ozonation catalytique peut être décrite par un modèle cinétique apparent du pseudo-premier ordre au cours de l'ozonation après l'étape initiale d'adsorption (i.e. les 5 premières minutes initiales de temps de contact entre le liquide et le catalyseur au cours de démarrage). La constante apparente moyenne du premier ordre correspondante est  $k_{OC} = 0,008 \text{ min}^{-1}$  pour les deux ERUs.

**IV.4.1.2. Bilans carbone**

Les bilans carbone après ozonation simple et ozonation catalytique Figure IV.30 montrent que tout le carbone organique éliminé de la solution a été minéralisé avec libération de dioxyde de carbone ensuite piégé en sortie gaz sous forme de carbone inorganique en milieu basique. Les valeurs de CI récupéré et désorbé Figure IV.30 représentent respectivement la quantité de carbone inorganique directement mesurée à la sortie gaz au cours de l'expérience et récupérée après des lavages post-expérience. Les bilans sont cohérents puisque les quantités de COD et COD de l'ERU correspond à la quantité de dioxyde de carbone collectée sous forme d'ions carbonates, avec une erreur acceptable (12,7%, 5,7% et 6,4% pour l'ozonation catalytique de ERU1 et ERU2 et pour l'ozonation simple de ERU1 respectivement).

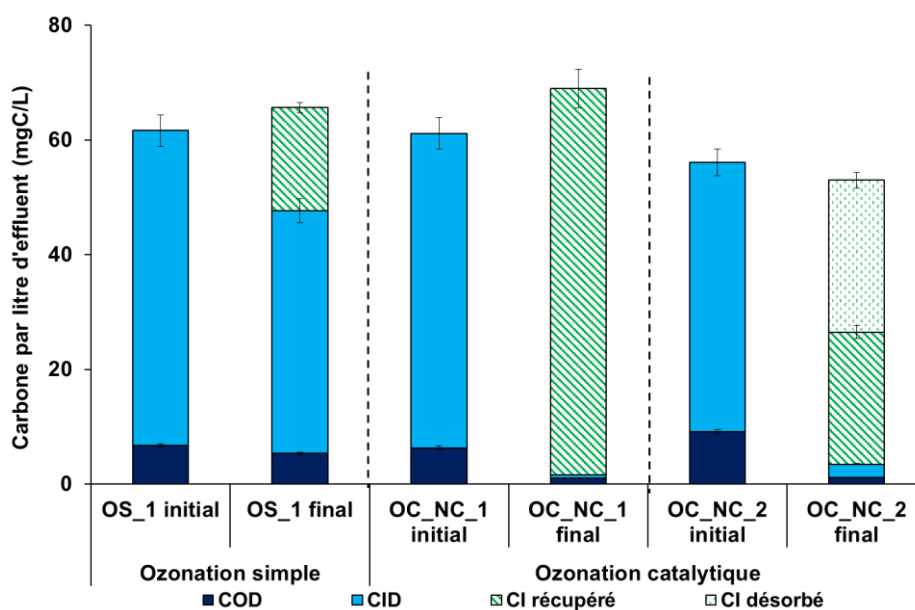


Figure IV.30. Bilan en carbone des oxydations sur le catalyseur NC

Au cours de l'ozonation simple, la plupart du COD et du CID reste dans la solution liquide et seulement 27% du carbone total recouvert est retrouvé sous forme de carbone inorganique dans le piège à soude en sortie gaz du réacteur. Le COD n'est pas totalement oxydé, probablement à cause de la présence de composés résistants à l'attaque de l'ozone, alors que le pH voisin de 8 est propice à la formation de radicaux hydroxyyles dont l'action peut être complémentaire de celle de l'ozone moléculaire.

Concernant l'ozonation catalytique de l'ERU1, le COD et CID disparus sont principalement récupérés à 98% sous forme de CO<sub>2</sub> en sortie gaz.

Concernant l'ozonation catalytique de l'ERU2, ce sont 94% du COD et du CID initiaux qui sont effectivement récupérés, principalement en sortie gaz sous forme de dioxyde de carbone : 47% seulement au cours de la réaction, et 53% restants après désorption au cours du lavage ultérieur. La désorption du carbone inorganique se fait alors en alternant des post-traitements

sur le catalyseur : lavages et dégazage à l'oxygène. Le COD initial plus élevé dans l'ERU<sub>2</sub> est probablement responsable de ce comportement spécifique.

Au vu des différents bilans carbone, il apparaît que l'utilisation du système catalytique améliore donc l'efficacité de l'oxydation pour la minéralisation de la matière organique, et permet vraisemblablement d'effectuer des réactions moins sélectives avec une vitesse plus rapide par rapport à l'ozonation seule.

Concernant l'adsorption seule, l'hypothèse soutenue par Ho et McKay repose sur la chimisorption. Cette hypothèse n'a cependant pas été vérifiée lors des différentes expériences. Le carbone total introduit a été récupéré suite à une ozonation post-expérience afin de régénérer le catalyseur, ce qui ne permet pas de distinguer une chimisorption ou une physisorption.

#### IV.4.1.3. Transfert d'ozone

Le taux de transfert d'ozone  $\eta_{O_3}$  est visualisé Figure IV.31. Il est constant au cours de chaque expérience d'ozonation catalytique comme non-catalytique.

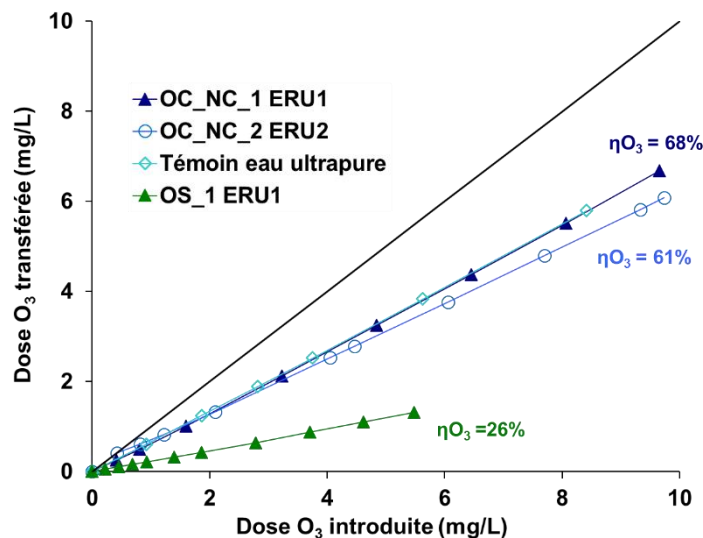
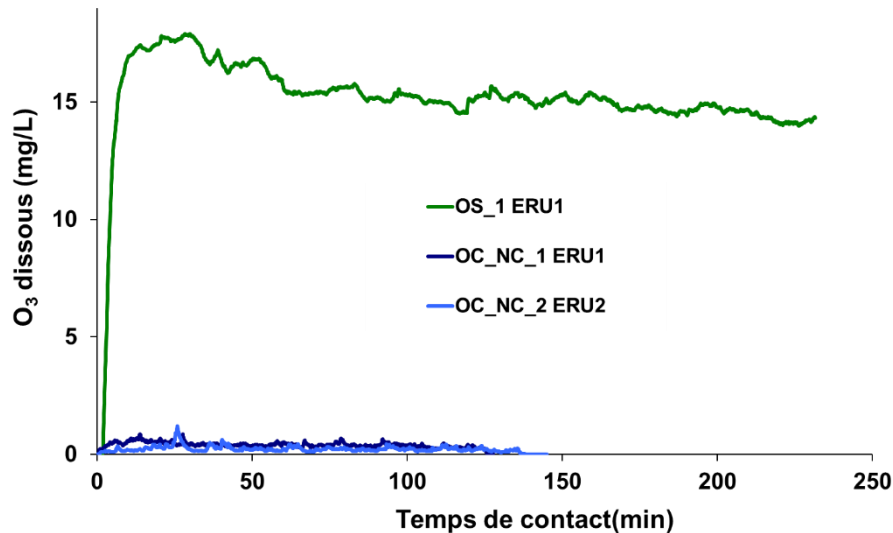


Figure IV.31. Dose d'ozone transférée en fonction de la dose d'ozone appliquée

L'expérience d'ozonation catalytique sur les ERUs a été comparée aux expériences menées avec de l'eau ultrapure dans les mêmes conditions expérimentales. Un taux de transfert très proche ( $\eta_{O_3}$ =65% environ) est trouvé selon que l'expérience soit effectuée sur les différentes ERUs ou de l'eau ultrapure. Le catalyseur semble donc gouverner le transfert d'ozone puisqu'il n'y a pas d'influence de la matrice des ERUs. Le transfert d'ozone en présence de catalyseur est assez rapide. Elle aboutit à une très faible concentration d'ozone dissous ( $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et à l'accélération du transfert (cf. Chapitre III). Ces observations sont en accord avec le chemin réactionnel proposé par Fontanier (Fontanier et al., 2006) consistant en deux réactions successives dans le cycle catalytique, la première étape étant la formation d'un oxyde métallique à partir de l'interaction ozone/catalyseur.

L'ozonation simple montre un taux de transfert en ozone plus faible ( $\eta_{O_3}=24\%$ ), à cause de vitesses plus lentes pour les réactions directes de l'ozone dans les ERUs. La concentration en ozone dissous alors mesurée est par conséquent beaucoup plus importante au cours de l'ozonation seule ( $17,9 \text{ mg.L}^{-1}$  atteints au cours des 20 premières minutes de réaction avec l'ERU1) en comparaison à l'ozonation catalytique (Figure IV.32).



*Figure IV.32. Evolution de l'ozone dissous lors de l'ozonation simple et catalytique*

L'effet de l'ozonation catalytique sur le transfert en ozone par rapport à l'ozonation simple est toutefois à moduler les conditions hydrodynamiques ne sont pas les mêmes pour l'ozonation seule et l'ozonation catalytique. La présence du lit catalytique augmente en effet les vitesses du gaz et du liquide, ce qui favorise le transfert de matière. Une légère amélioration du taux de transfert en ozone peut être attendue sans toutefois l'atteinte de l'écart observé.

#### **IV.4.1.4. Autres caractéristiques des eaux usées**

La variation d'autres caractéristiques de la matrice des ERUs a aussi été évaluée pour les solutions initiales et finales après expérience avec de l'ozone en présence et en absence de catalyseur.

Le contrôle de la demande chimique en oxygène (DCO) a ainsi montré un abattement jusqu'à la limite de détection ( $10 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ ) pour toutes les expériences d'ozonation seule et catalytique appliquée à l'ERU1.

Les concentrations ioniques (Figure IV.33) et la conductivité (Figure IV.34) ont été mesurées dans les solutions initiales et finales des expériences.

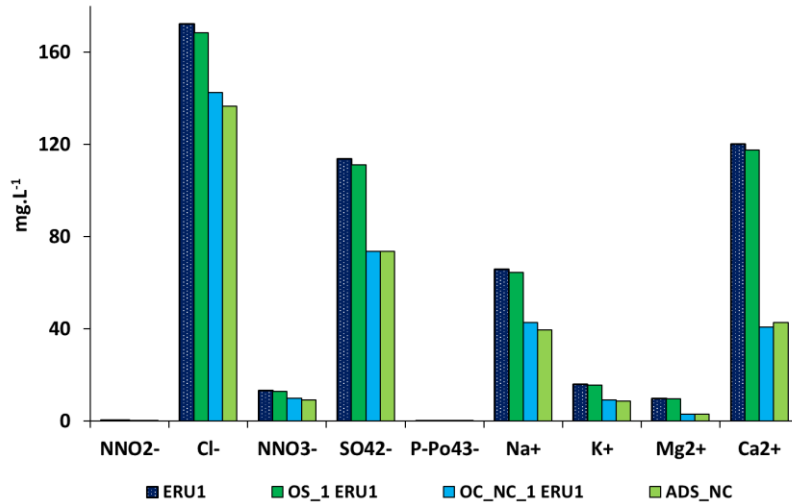


Figure IV.33. Concentrations ioniques des différents échantillons

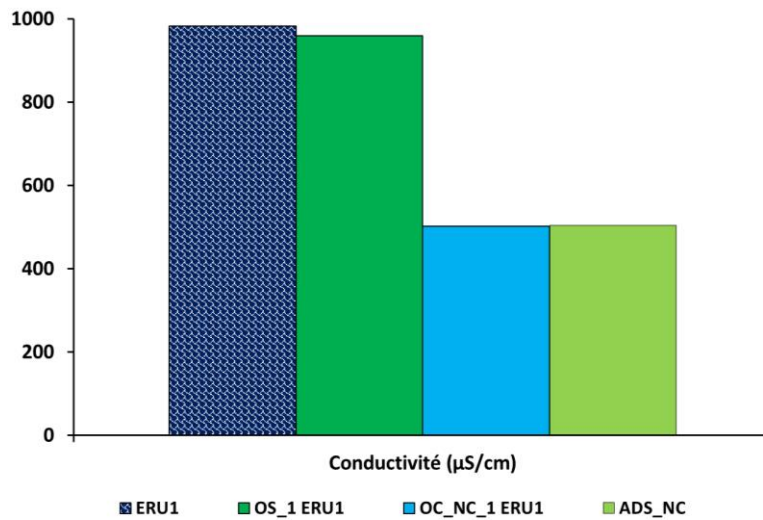
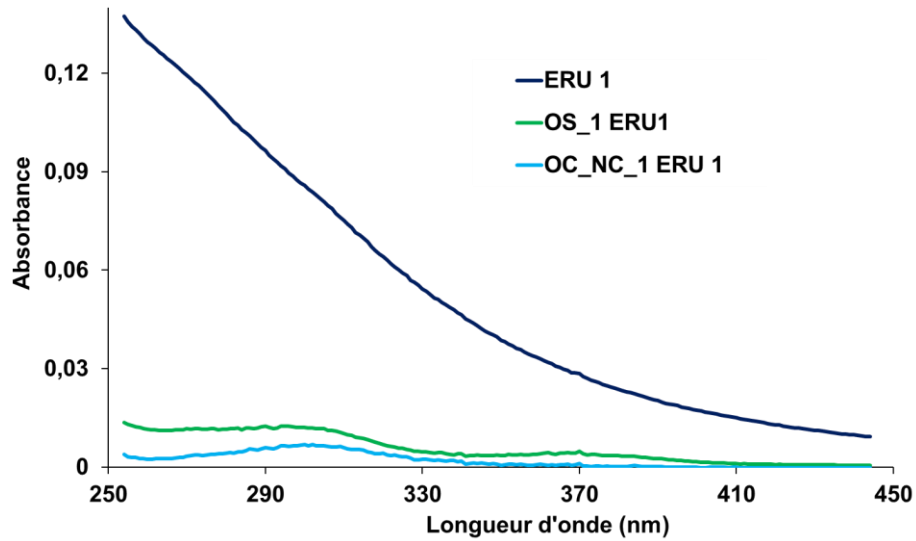


Figure IV.34. Conductivité des différents échantillons

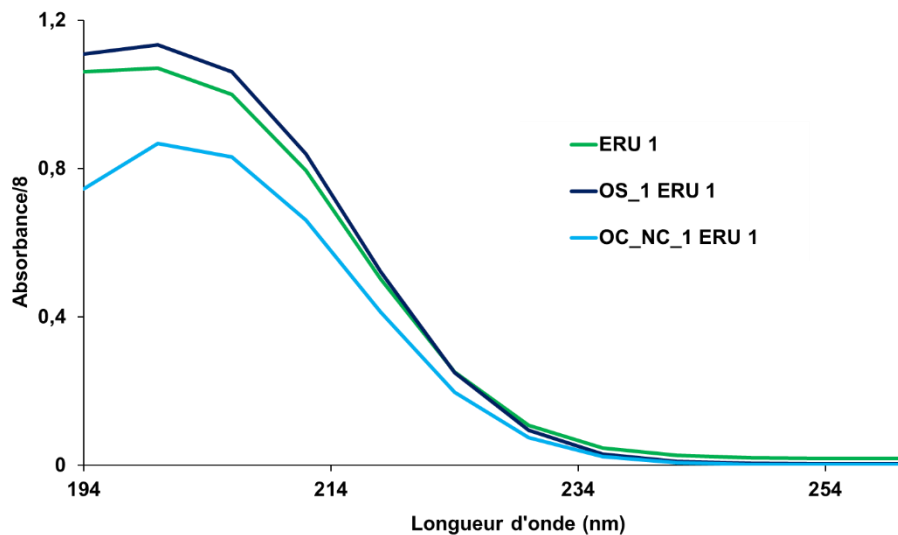
L'ozonation simple n'a pas d'influence sur la conductivité tandis que l'ozonation catalytique conduit à une baisse de 50%. Ceci est cohérent avec l'évolution des concentrations spécifiques ioniques, particulièrement pour  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . L'influence du catalyseur réduit donc la concentration des espèces ioniques de la matrice aqueuse d'une ERU probablement par interaction avec les charges de surfaces. La baisse de  $\text{Ca}^{2+}$  traduit probablement sa précipitation en  $\text{CaCO}_3$  qui peut aboutir à l'apparition d'un dépôt entartrant.

L'absorbance UV-Vis a aussi été mesurée afin de mieux comprendre quels types de composé organiques spécifiques ont été dégradés. Les Figure IV.35 et la Figure IV.36 mettent l'accent sur les principales différences des spectres d'absorbance pour l'ERU1 initiale et après les différents traitements. Le spectre des échantillons dilués huit fois est présenté Figure IV.36 afin de pouvoir évaluer l'impact des expériences aux faibles longueurs d'onde.





**Figure IV.35.** Spectre d'absorbance UV-VIS pour la gamme 250-450 nm pour l'ERU1 initiale et après ozonation simple et catalytique



**Figure IV.36.** Spectre d'absorbance UV-VIS pour l'ERU1 initiale et après ozonation simple et catalytique, dilué 8 fois

Les deux oxydations ont une grande influence sur tout le spectre d'absorbance dans la gamme 250 nm - 450 nm (Figure IV.35). Cela signifie que les composés du groupement absorbable correspondants ont été convertis au cours de tous les procédés d'oxydation. De manière générale, l'ozonation simple montre des valeurs finales d'absorbance plus élevées comparées à l'ozonation catalytique. Les protéines (spécifiquement les acides aminés comme la tyrosine et le tryptophane) et les composés absorbant à 280 nm sont seulement présents dans l'ERU secondaire initiale. Les composés aromatiques absorbant à 254 nm (Silverstein et Morill 1998) sont fortement réduits lors de tous les traitements, mais l'ozonation simple est moins efficace que l'ozonation catalytique pour laquelle l'élimination est presque totale.

Une valeur élevée de l'absorbance est notée Figure IV.36 pour les longueurs d'onde autour de 210 nm pour tous les échantillons. Elle peut correspondre aux fonctions et groupements

aldéhydes, carboxyles, esters, nitrates et à d'autres composés organiques variés (Silverstein et Morill 1998). L'ozonation seule montre une légère augmentation de l'absorbance comparé à l'ERU1 initiale. Cela peut être dû aux sous-produits qui absorbent à ces longueurs d'onde. Concernant l'ozonation catalytique, une réduction d'environ 20% de l'absorbance à 210 nm est mesurée. Cela montre aussi l'amélioration du taux d'oxydation pour l'ozonation catalytique comparé à l'ozonation seule.

Toutes les analyses complémentaires ont donc montré que l'ozonation catalytique est plus efficace que l'ozonation simple pour réduire les différents paramètres caractéristiques de la pollution d'une ERU. L'ozonation catalytique avec le procédé TOCCATA® améliore donc la réduction des composés organiques dans une ERU, plus particulièrement les composés aromatiques, qui représentaient une partie des composés résistants jusque-là même si ceux-ci ne sont pas réfractaires à l'ozonation seule.

Le Tableau IV.14 résume les principaux résultats obtenus avec les différentes expériences.

**Tableau IV.14.** Conditions opératoires et résultats expérimentaux principaux obtenus lors de la comparaison de l'adsorption et l'ozonation simples et de l'ozonation catalytique

	Ozonation catalytique		Ozonation simple	Adsorption simple
	OC_NC_2	OC_NC_1	OS_1	Ads_NC
<b>ERU</b>	ERU 2	ERU1	ERU1	ERU1
<b>Q<sub>G</sub> CNTP L.h<sup>-1</sup></b>	19,7	19,7	19,7	-
<b>[O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) CNTP</b>	101 +/- 3	105 +/- 2	101 +/- 2	-
<b>Q<sub>L</sub> L.h<sup>-1</sup></b>	40	40	40	40
<b>tc (min)</b>	134	124	231	159
<b>COD ini. Fin (mg)</b>	11,43/1,35	7,94/1,26	14,79/11,72	8,56/1,46
<b>CID ini. Fin (mg)</b>	58,71/2,87	68,50/0,70	120,85/93,16	69,60/3,60
<b>CI récupéré (mg)</b>	28,79	84,23	39,48	0
<b>CI lavage (mg)</b>	33,10	-	-	Lavage à l'ozone : 78,16
<b>Manque au bilan (%)</b>	5,76	12,75	6,42	5,95
<b>ΔCOD (%)</b>	92,1	87,2	39,9	85,9
<b>ΔCID (%)</b>	98,1	98,9	16,2	97,9
<b>ΔConductivité (%)</b>	68	47,8	1,0	47,5
<b>pH</b>	7,9 → 6,8	7,8 → 6,3	7,4 → 8,0	8,1 → 6,7
<b>ηO<sub>3</sub> (%)</b>	61,4	69,3	25,5	-
<b>O<sub>3</sub>transf/Cconsommé (g.g<sup>-1</sup>)</b>	754,3	1277,2	1035,9	-
<b>O<sub>3</sub>transf/Cconsommé stab (g.g<sup>-1</sup>)</b>	377,6	591,1	316,9	-
<b>O<sub>3</sub>appliqué/Cconsommé stab (g.g<sup>-1</sup>)</b>	633,1	881,9	1178,2	-
<b>Constante de vitesse (min<sup>-1</sup>)</b>	8,34.10 <sup>-3</sup>	7,43.10 <sup>-3</sup>	3,82.10 <sup>-4</sup> L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> = 62,41 g <sub>cata</sub> .mgDOC <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> q <sub>e</sub> = 1,05.10 <sup>-2</sup> mgCOD.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,98	0,95	0,83	1,00

Les rapports  $O_{3\text{transf}}/C_{\text{consommé}}$  ont été ramenés au temps de fonctionnement pour atteindre une valeur stable en COD : 1 h pour l'ozonation catalytique et 2 h pour l'ozonation simple pour avoir la réelle quantité d'ozone nécessaire pour une consommation optimale.

Le système d'oxydation catalytique met en jeu le même rapport de quantité consommation d'ozone transféré/COD éliminé mais il améliore le transfert en ozone et donc réduit drastiquement le rapport ozone introduit/ COD consommé.

### **IV.4.1.5. Conclusions intermédiaires**

Les expériences menées sur des eaux usées différentes permettent de comparer l'ozonation seule, l'adsorption et l'ozonation catalytique selon le procédé TOCCATA<sup>®</sup>, en termes d'élimination de la matière organique et du transfert d'ozone.

L'ozonation seule est relativement rapide mais concerne seulement 39% du COD probablement à cause de la présence de composés réfractaires à l'attaque de la molécule d'ozone.

L'ozonation catalytique selon le procédé TOCCATA<sup>®</sup> avec le catalyseur NC a permis d'améliorer l'avancement de l'oxydation atteignant 90% d'élimination du COD minéralisé à 98% dans des conditions semblables. Comme attendu, l'adsorption contribue à la baisse du COD au cours du processus catalytique, étant la première étape du mécanisme catalytique. Comme pour l'ozonation des composés dissous. Un modèle cinétique global apparent du premier ordre est proposé pour la minéralisation du COD au cours de l'ozonation catalytique, qui est en adéquation avec les données expérimentales. La constante de vitesse est trouvée plus élevée dans l'ozonation catalytique.

Les bilans carbones révèlent que l'ozonation catalytique atteint une minéralisation du carbone organique élevée comparé à l'ozonation seule. De plus, le taux de transfert d'ozone augmente de 24% à 68%, lorsque la réaction d'ozonation a lieu en présence de catalyseur et dans le même temps la concentration en ozone dissous est plus faible.

L'absorbance UV a montré qu'une plus grande quantité de composés organiques a été oxydée lors de l'ozonation catalytique comparé à l'ozonation simple, particulièrement les composés aromatiques. Cela englobe les acides fulviques qui constituent principalement la matrice des ERUs secondaires.

### **IV.4.2. Comparaison des catalyseurs**

Les résultats relatifs au catalyseur non-calciné sont ensuite comparés à ceux du catalyseur calciné pour vérifier si l'étape supplémentaire de calcination dans la fabrication du catalyseur influe sur son activité sur le carbone organique des ERUs.

La variation des principales caractéristiques de l'ERU au cours des expériences OC\_CC\_1 et OC\_NC\_1, effectuées dans les conditions similaires i.e.  $Q_G = 19,7 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $[\text{O}_3]_{G,IN} = 100 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $Q_L = 40 \text{ L.h}^{-1}$  avec le catalyseur CC et le catalyseur NC est présentée Figure IV.37.

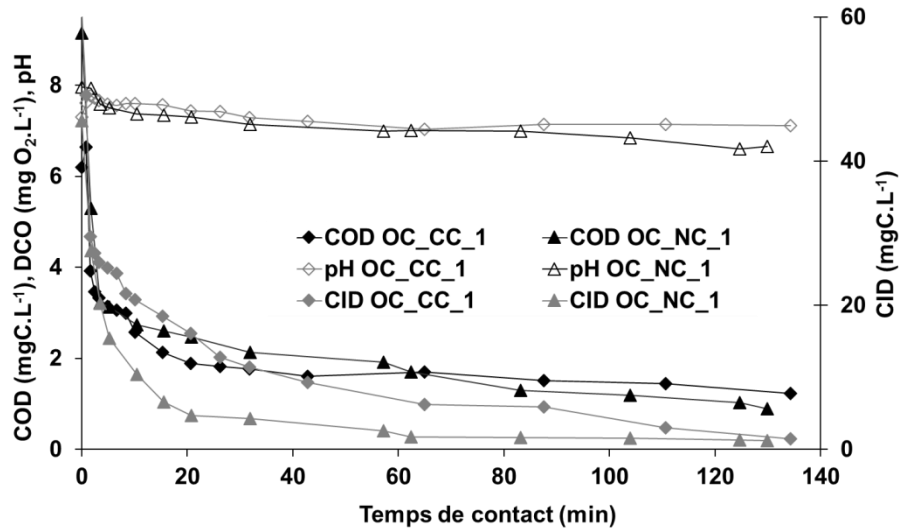


Figure IV.37. Principales évolutions caractéristiques avec l'ozonation catalytique des catalyseurs NC et CC

Les évolutions des principaux paramètres caractéristiques de la matière carbonée contenue dans les ERUs apparaissent similaires : légère baisse du pH, forte baisse du COD (autour de 90%) et du CID (autour de 99%).

L'analyse des lois cinétiques permet de mieux comparer l'efficacité des deux catalyseurs. Une loi d'élimination du pseudo-premier ordre conduit aux constantes reportées Figure IV.38.

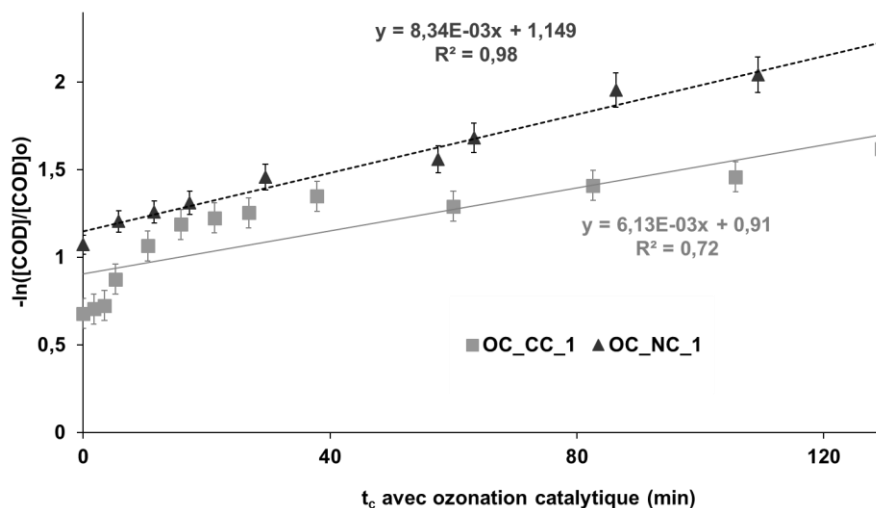
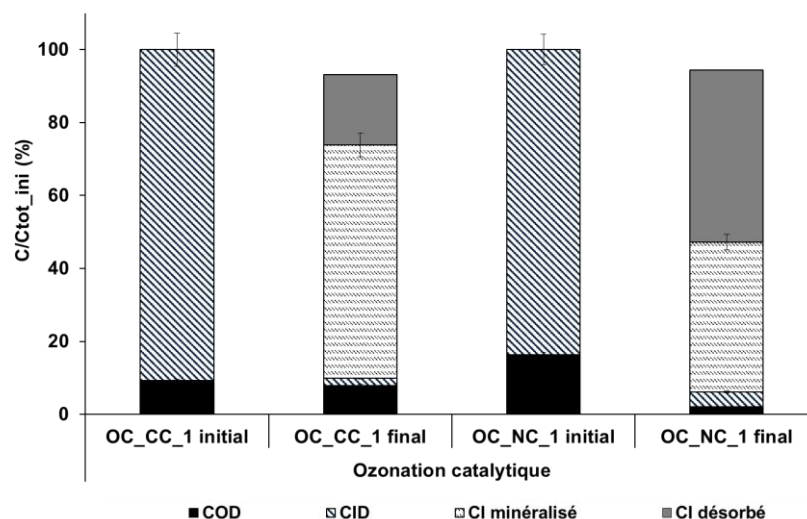


Figure IV.38. Comparaison des cinétiques d'ozonation catalytique du catalyseur NC et CC

Les constantes sont très proches compte tenu de l'erreur expérimentale, et ceci quoique le taux de cobalt, espèce active, soit différent à l'issue du conditionnement (2,11% NC, 4,36% CC). La

corrélation semble moins bonne avec le catalyseur non-calciné. Les constantes apparentes ramenées à la masse de catalyseur sont sensiblement égales :  $1,18.10^{-5} \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$  et  $1,04.10^{-5} \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$  pour le catalyseur non-calciné comparées à  $1,07.10^{-5} \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$  pour le catalyseur calciné. Ces constantes de vitesses sont très proches.

Enfin, les bilans carbones dressés à l'issue de l'ozonation catalytique (Figure IV.39) montrent que tout le carbone organique disparu au cours de l'expérience est oxydé en  $\text{CO}_2$ , piégé en sortie gaz comme carbone inorganique avec de la soude.



**Figure IV.39.** Bilan carbone (%) comparés de l'ozonation catalytique avec les catalyseurs CC et NC

Pour les deux catalyseurs, le bilan carbone est bouclé grâce à la désorption du carbone inorganique après essai. La désorption est vraisemblable d'autant plus nécessaire que le catalyseur est non calciné.

Le Tableau IV.15 résume ainsi les principaux résultats obtenus avec les deux catalyseurs.

**Tableau IV.15.** Comparaison des conditions expérimentales et des principaux résultats obtenus lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec les catalyseurs NC et CC

	OC_CC_1	OC_NC_2
<b>COD<sub>ini</sub>/COD<sub>Fin</sub> (mgC)</b>	9,54/ 2,04	11,43/1,35
<b>CID<sub>ini</sub>/CID<sub>Fin</sub> (mgC)</b>	93,42/ 8,09	58,71/2,87
<b>CI récupéré (mgC)</b>	66,05	28,79
<b>CI désorbé (mgC)</b>	19,84	33,10
<b>Manque au bilan (%)</b>	6,74	5,76
<b>ΔCOD (%)</b>	84,8	92,1
<b>ΔCID (%)</b>	97,6	98,1
<b>ΔDCO (%)</b>	91,7	100,0
<b>ΔCond (%)</b>	49,5	68,1
<b>pH</b>	7,3 → 6,3	7,9 → 6,8
<b>ηO<sub>3</sub> (%)</b>	68,89	61,39

$O_{3\text{transf}}/C_{\text{consommé}} \text{ (g.g}^{-1}\text{)}$	1013,85	754,3
$O_{3\text{transf}}/C_{\text{consommé stab}} \text{ (g.g}^{-1}\text{)}$	164,60	134,12
$O_{3\text{appliqué}}/C_{\text{consommé stab}} \text{ (g.g}^{-1}\text{)}$	286,62	233,44
Constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{OC} = 6,13.10^{-3}$	$k_{OC} = 8,34.10^{-3}$
$R^2$	0,73	0,98

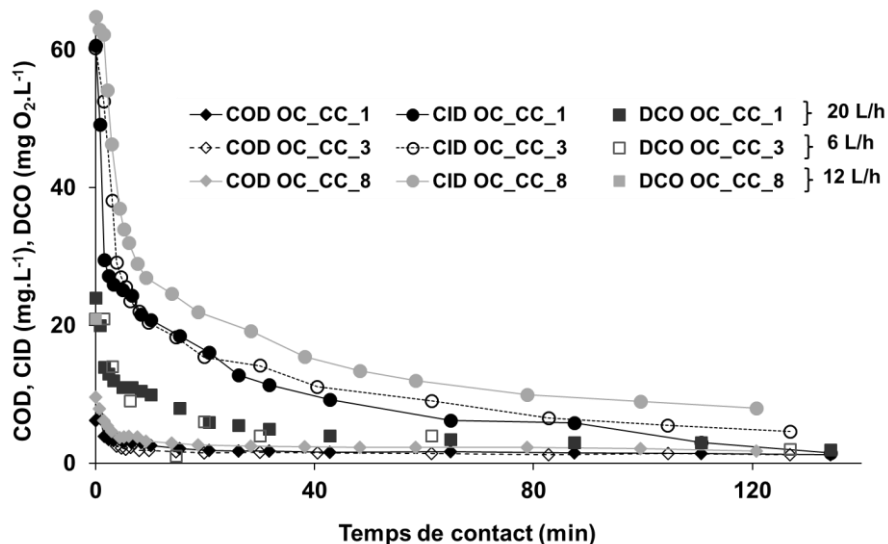
Les deux catalyseurs ont en conclusion des activités très similaires au niveau de l'ozonation catalytique comme notamment lors de la comparaison de la consommation d'ozone pour l'élimination du COD.

Il est alors intéressant d'opérer des variations de conditions opératoires sur le catalyseur calciné afin de trouver les conditions optimales pour l'application du procédé au traitement de la matière organique persistante contenue dans les ERUs.

#### IV.4.3. Variation du débit gazeux

Une série d'expériences décrites Tableau IV.2 a été menée afin d'évaluer l'impact de la diminution de la vitesse superficielle gaz (Expériences OC\_CC\_1, OC\_CC\_8, OC\_CC\_3 :  $U_G = 7,1 \text{ m.h}^{-1}$ ,  $U_G = 4,2 \text{ m.h}^{-1}$ ,  $U_G = 2,1 \text{ m.h}^{-1}$ ) à concentration en ozone et débit liquide de recirculation constants ( $101 \pm 4 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $40 \text{ L.h}^{-1}$  respectivement). L'intérêt est ainsi de déterminer la quantité d'ozone à introduire au minimum au cours de l'ozonation catalytique.

Au cours de ces expériences, l'évolution des principaux paramètres caractéristiques, COD, CID, DCO, est alors résumée Figure IV.40 :

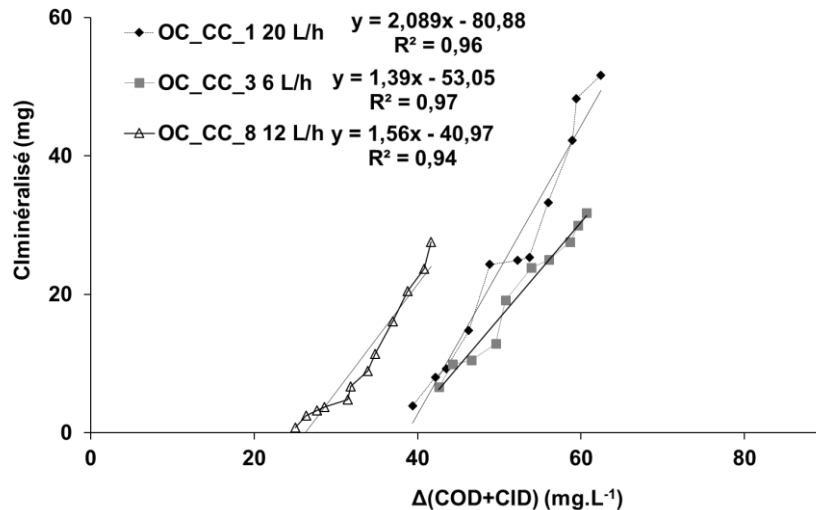


**Figure IV.40.** Comparaison des évolutions des principaux paramètres caractéristiques lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC à différents débits gazeux

Les tendances semblent similaires : élimination du COD autour de 84%, CID à 95% et DCO quasiment totalement. Le CID diminue plus lentement avec un débit faible. Ceci est

probablement dû au fait que la quantité entraînée en phase gazeuse est moins grande lors d'expériences à débits faibles en gaz. L'impact sur l'évolution du COD et de la DCO semble moindre si l'on considère les résultats finaux. Les tendances des différents paramètres à l'étude sont les mêmes que précédemment avec le catalyseur NC : autour de 84% de dégradation en COD, 95% en CID et 100% en DCO.

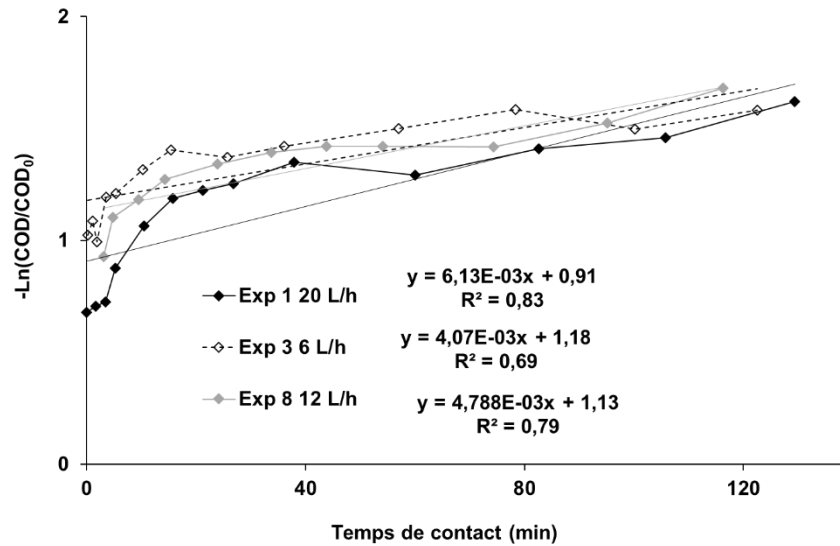
Afin de caractériser la minéralisation, il a été jugé nécessaire de suivre l'évolution du CI témoin de CO<sub>2</sub> relargué au cours de l'expérience et retrouvé dans le piège à soude en sortie gaz à l'issue de l'essai. Cette évolution est présentée Figure IV.41 en fonction de la variation de COD et CID. Ceci permet d'intégrer l'effet du débit gaz sur la vitesse de réaction.



**Figure IV.41.** Evolution du CI retrouvé dans le piège à soude lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC avec différents débits gaz en fonction

Plus le débit gaz est faible, moins le CI semble entraîné en sortie gaz et sa récupération dans le piège à soude est ainsi plus faible. En effet, les pentes des droites augmentent avec le débit gaz. Une partie du carbone minéralisé reste adsorbée sur la surface du catalyseur. Il sera alors nécessaire d'effectuer des strippings post-expériences complémentaires avec de l'oxygène afin de récupérer toute la matière minéralisée pour les expériences avec de faibles débits.

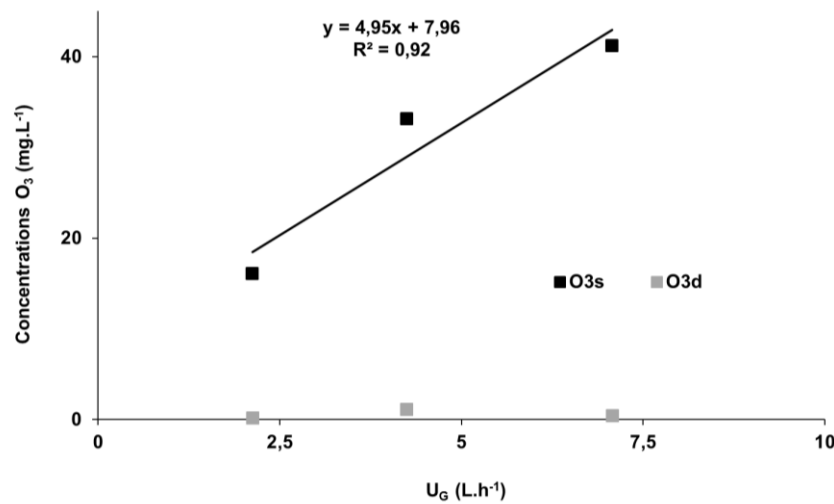
Les vitesses d'ozonation catalytique du COD ont aussi été étudiées, et sont résumées Figure IV.42.



**Figure IV.42.** Comparaison des cinétiques d'ozonation catalytique du COD avec le catalyseur CC avec différents débits gaz

Les constantes de vitesse apparentes d'oxydation semblent similaires avec une valeur de  $k_{OC} = 0,006 \text{ min}^{-1}$ . Les coefficients de corrélation linéaire ne sont cependant pas très bons et l'erreur expérimentale semble importante.

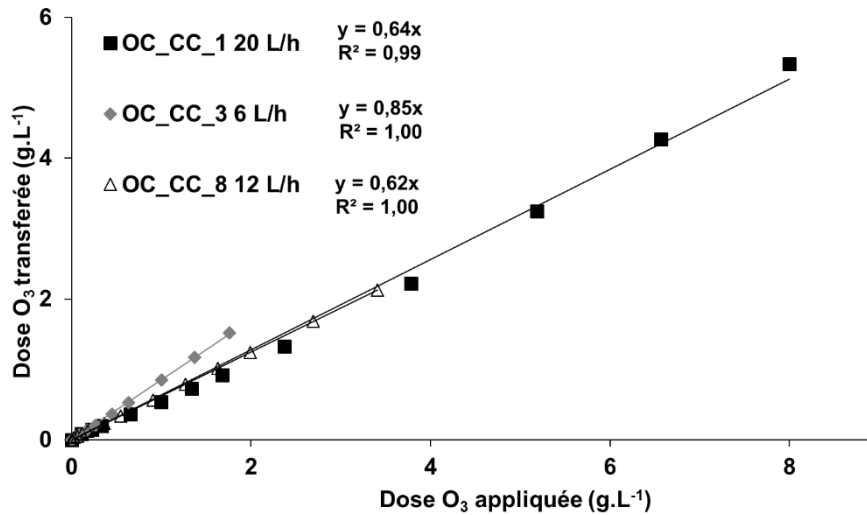
L'évolution des concentrations en ozone du gaz en sortie et en ozone dissous en fonction de la vitesse du gaz en fût vide est détaillée Figure IV.43.



**Figure IV.43.** Evolution de la concentration en ozone dissous et sortie gaz à l'équilibre lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC pour différents débits gaz

Dans la gamme des vitesses de gaz, la concentration du gaz en sortie en ozone varie linéairement avec le débit gaz entrant. L'ozone dissous est très faible dans tous les cas et ne montre pas de variation significative avec cette variation. Cela signifie que le catalyseur consomme directement l'ozone et que la réaction est très rapide. Le transfert en ozone est illustré Figure IV.44.

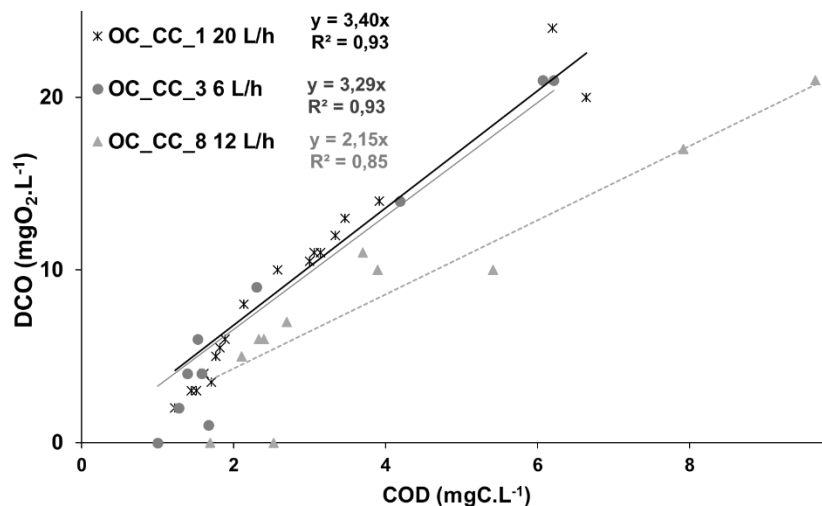




**Figure IV.44.** Evolution de la quantité d'ozone transféré en fonction de la quantité d'ozone introduit lors de l'ozonation catalytique avec le catalyseur CC et différents débits gazeux

Le débit gazeux influence le taux de transfert d'ozone : plus le débit est faible, plus le taux de transfert est élevé (85% pour 6 L.h<sup>-1</sup> vs. 64% pour 20 L.h<sup>-1</sup>). Les concentrations en ozone dissous sont faibles dans toutes les configurations (autour de 0,5 mg.L<sup>-1</sup>). Un meilleur taux de transfert à faible débit gazeux se solde par une forte diminution de la dose d'ozone spécifique ainsi que montré Tableau IV.14. L'écart est particulièrement important pour les expériences à 20 L.h<sup>-1</sup> et 12 L.h<sup>-1</sup> ce qui suggère qu'au-delà de 12 L.h<sup>-1</sup> l'ozone est introduit en large excès.

De plus, l'évolution de la DCO en fonction de celle du COD a été tracée Figure IV.45 afin d'évaluer la minéralisation de la matière organique.



**Figure IV.45.** Evolution de la DCO en fonction du COD pour différents débits gaz à concentration fixée

L'évolution de la DCO en fonction du COD est une fonction linéaire, ce qui signifie que la minéralisation de la matière organique est continue. L'expérience OC\_CC\_8 montre une légère

différence de tendance, qui est probablement due à des échantillons à partir d'ERU différentes (ERU 1 et ERU 2).

Les principaux résultats et conditions expérimentales sont résumés Tableau IV.16.

**Tableau IV.16.** Comparaison des conditions expérimentales / principaux résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC et variation du débit gaz

	<b>OC_CC_1</b> <b>Q<sub>G</sub> =20 L.h<sup>-1</sup></b>	<b>OC_CC_8</b> <b>Q<sub>G</sub> =12 L.h<sup>-1</sup></b>	<b>OC_CC_3</b> <b>Q<sub>G</sub> =6 L.h<sup>-1</sup></b>
<b>COD<sub>ini</sub>/COD<sub>Fin</sub> (mgC)</b>	9,54/ 2,04	16,41/3,39	9,93/1,95
<b>CID<sub>ini</sub>/CID<sub>Fin</sub> (mgC)</b>	93,42/ 8,09	110,32/17,64	96,50/10,05
<b>CI récupéré (mgC)</b>	66,05	43,65	29,08
<b>CI désorbé (mgC)</b>	19,84	45,58	29,91
<b>Manque bilan (%)</b>	6,7	13,0	33,3
<b>ΔCOD (%)</b>	84,8	82,5	84,0
<b>ΔCID (%)</b>	97,6	89,6	94,5
<b>ΔDCO (%)</b>	91,7	100,0	100,0
<b>ΔCond (%)</b>	49,5	54,6	45,1
<b>pH</b>	7,3 → 6,3	7,7 → 7,6	7,4 → 7
<b>ηO<sub>3</sub> (%)</b>	68,89	61,57	87,94
<b>O<sub>3</sub>transf/Cconsommé (g.g<sup>-1</sup>)</b>	1013,85	306,94	367,02
<b>O<sub>3</sub>transf/Cconsommé 1h (g.g<sup>-1</sup>)</b>	164,6	61,32	63,21
<b>O<sub>3</sub>appliqué/Cconsommé 1h (g.g<sup>-1</sup>)</b>	286,62	98,83	78,00
<b>Constante de vitesse (min<sup>-1</sup>)</b>	6,13.10 <sup>-3</sup>	5,84.10 <sup>-3</sup>	4,07.10 <sup>-3</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,73	0,79	0,69

La variation du débit gazeux dans la gamme 6-20 L.h<sup>-1</sup> influence le taux de transfert d'ozone mais aussi la dose spécifique. Il apparaît que la première réaction ozone/catalyseur peut conduire à une consommation excessive d'ozone (première réaction O<sub>3</sub> + Cat → Cat-O et deuxième réaction Cat-O + COD → COD + Cat).

Pour des conditions optimales, il faut par conséquent opérer par la suite avec un débit minimal en ozone (O<sub>3</sub>transf/Cconsommé 1h = 43,9 gO<sub>3</sub>/gC).

#### **IV.4.4. Variation de concentration d'ozone du gaz**

Les expériences OC\_CC\_1, OC\_CC\_11 et OC\_CC\_8, OC\_CC\_10 (0) ont permis d'étudier la variation de concentration d'ozone (à débit gaz fixé). Les expériences OC\_CC\_1 et OC\_CC\_11 ont été réalisées avec des débits Q<sub>G</sub> de 20 L.h<sup>-1</sup> et des concentrations de 100 mg.L<sup>-1</sup> et 30 mg.L<sup>-1</sup> respectivement. Les expériences OC\_CC\_8 et OC\_CC\_10 ont été effectuées avec un débit gaz de 12 L.h<sup>-1</sup> et des concentrations de 102±2 mg.L<sup>-1</sup> et 53±1 mg.L<sup>-1</sup> respectivement.

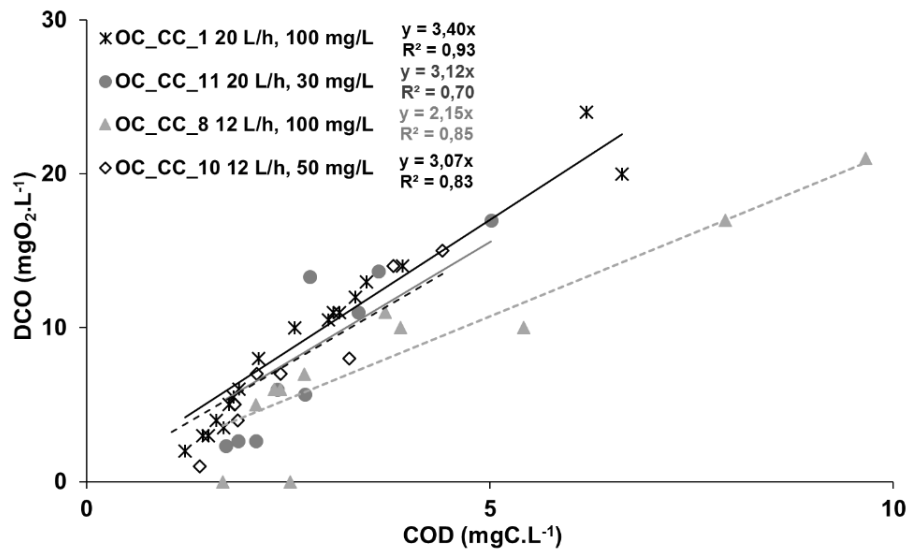
Les principaux résultats et conditions expérimentales sont résumés Tableau IV.17.

**Tableau IV.17.** Comparaison des conditions expérimentales/principaux résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU et variation de la concentration gaz avec le catalyseur CC

	OC_CC_1	OC_CC_11	OC_CC_8	OC_CC_10
<b>Q<sub>G</sub> (L.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>12</b>	<b>12</b>
<b>[O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>101 ± 1</b>	<b>33 ± 3</b>	<b>102 ± 1,5</b>	<b>53 ± 1</b>
<b>t<sub>c</sub> (min)</b>	134	60	121	127
<b>COD<sub>ini</sub>/COD<sub>Fin</sub> (mgC)</b>	9,54/ 2,04	8,52/3,20	16,41/3,39	7,05/2,00
<b>CID<sub>ini</sub>/CID<sub>Fin</sub> (mgC)</b>	93,42/ 8,09	84,97/22,83	110,32/17,64	77,14/16,80
<b>CI récupéré (mgC)</b>	66,05	21,79	43,65	27,62
<b>CI désorbé (mgC)</b>	19,84	8,00	45,58	16,00
<b>Manque bilan (%)</b>	6,7	40,3	13,0	25,9
<b>ΔCOD (%)</b>	84,8	65,5	82,5	76,2
<b>ΔCID (%)</b>	97,6	76,4	89,6	82,5
<b>ΔDCO (%)</b>	91,7	84,4	100,0	93,3
<b>ΔCond (%)</b>	49,5	32,7	54,6	44,0
<b>pH</b>	7,3 → 6,3	7,2 → 7,8	7,7 → 7,6	7,3 → 7,7
<b>ηO<sub>3</sub> (%)</b>	68,89	56,30	61,57	67,67
<b>O<sub>3</sub>transf/Cconsommé (g.g<sup>-1</sup>)</b>	1013,85	148,20	306,94	442,67
<b>O<sub>3</sub>transf/Cconsommé 1h (g.g<sup>-1</sup>)</b>	164,60	78,77	61,32	97,52
<b>O<sub>3</sub>appliqué/Cconsommé 1h (g.g<sup>-1</sup>)</b>	286,62	136,12	98,83	145,74
<b>Constante de vitesse (min<sup>-1</sup>)</b>	6,13.10 <sup>-3</sup>	7,23.10 <sup>-3</sup>	5,84.10 <sup>-3</sup>	3,12.10 <sup>-3</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,73	0,93	0,79	0,79

De manière générale, la concentration du gaz en ozone semble avoir une influence relativement faible : Une concentration élevée en ozone permet de meilleurs rendements d'élimination du COD. Dans le même temps, le taux de transfert n'est pas affecté. Cette observation alliée à la variation de la constante de vitesse suggère que la réaction procède sous régime cinétique.

La Figure IV.46 représente l'évolution de la DCO en fonction du COD pour différentes concentrations en ozone à débits gaz constants.



**Figure IV.46.** Evolution de la DCO en fonction du COD pour différentes concentrations en ozone à débit gaz fixe

L'évolution de la DCO en fonction du COD montre une nouvelle fois la linéarité de la minéralisation de la matière oxydable en solution. De même que précédemment, l'équation 8 montre une légère déviation de tendance à cause de la composition initiale différente.

La concentration initiale en ozone a donc peu d'influence sur l'évolution du COD.

#### IV.4.5. Flux fixe d'ozone

En résultante aux variations de la concentration en ozone et du débit gazeux, plusieurs expériences ont été effectuées afin d'évaluer l'influence de la variation du débit de gaz, cette fois à flux fixe d'ozone (Expériences 3, 10 et 11). Les expériences se sont déroulées avec des débits gaz de 6, 12 et 20 L.h<sup>-1</sup> et des concentrations de 105 ± 2,5 mg.L<sup>-1</sup>, 53 ± 1 mg.L<sup>-1</sup> et 33 ± 3 mg.L<sup>-1</sup> respectivement. Le débit de recirculation liquide est de 40 L.h<sup>-1</sup> pour toutes les expériences. Le flux appliqué est constant, de l'ordre de 600 mgO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>.

Les principaux résultats et conditions expérimentales sont résumés Tableau IV.18.

Les constantes de vitesse sont équivalentes pour les deux expériences menées avec un temps de contact proche. La valeur obtenue pour un temps plus court est vraisemblablement surestimée du fait du manque au bilan plus élevé et doit être considéré.

La variation de débit de gaz et concentrations du gaz des expériences montrent qu'à dose fixée d'ozone, la consommation d'ozone pour l'élimination d'un COD d'une ERU est peu variable pour des avancements différents. Cependant, le transfert est beaucoup plus faible (Figure IV.47) pour de hauts débits d'ozone.

Tableau IV.18. Comparaison des conditions expérimentales / résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC et flux d'ozone constant

	OC_CC_11	OC_CC_10	OC_CC_3
<b>Q<sub>G</sub> (L.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>20</b>	<b>12</b>	<b>6</b>
<b>[O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>33 +/- 3</b>	<b>53 +/- 1</b>	<b>105 +/- 2,5</b>
<b>Q<sub>L</sub> (L.h<sup>-1</sup>)</b>	40	40	40
<b>t<sub>c</sub> (min)</b>	60	127	124
<b>CODini /Fin (mgC)</b>	8,52/3,20	7,05/2,00	9,93/1,95
<b>CIDini /Fin (mgC)</b>	84,97/22,83	77,14/16,80	96,50/10,05
<b>CI récupéré (mgC)</b>	21,79	27,62	29,08
<b>CI désorbé (mgC)</b>	8,00	16,00	29,91
<b>Manque bilan (%)</b>	40,3	25,9	33,3
<b>ΔCOD (%)</b>	65,5	76,2	84,0
<b>ΔCID (%)</b>	76,4	82,5	94,5
<b>ΔDCO (%)</b>	84,4	93,3	100,0
<b>ΔCond (%)</b>	32,7	44,0	45,1
<b>pH</b>	7,2 → 7,8	7,3 → 7,7	7,4 → 7
<b>ηO<sub>3</sub> (%)</b>	56,30	66,67	87,94
<b>O<sub>3</sub>transf/Cconsommé (g.g<sup>-1</sup>) 1h</b>	78,77	97,52	63,21
<b>O<sub>3</sub>appliqué/Cconsommé (g.g<sup>-1</sup>) 1h</b>	136,12	145,74	78,00
<b>Constante de vitesse (min<sup>-1</sup>)</b>	7,23.10 <sup>-3</sup>	3,11.10 <sup>-3</sup>	4,07.10 <sup>-3</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,93	0,79	0,69

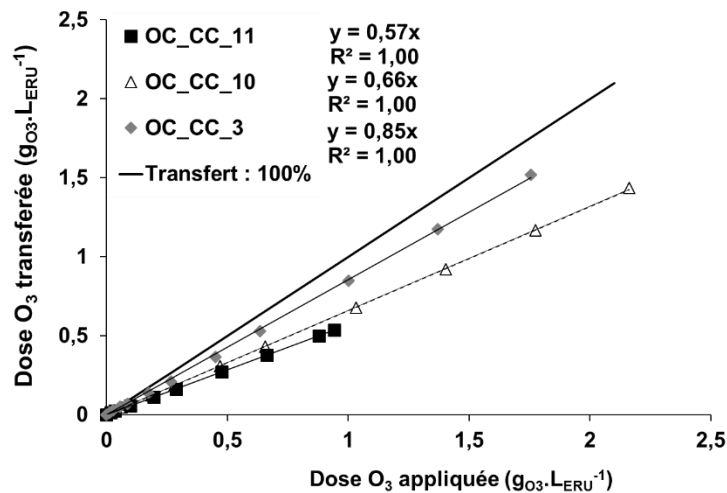
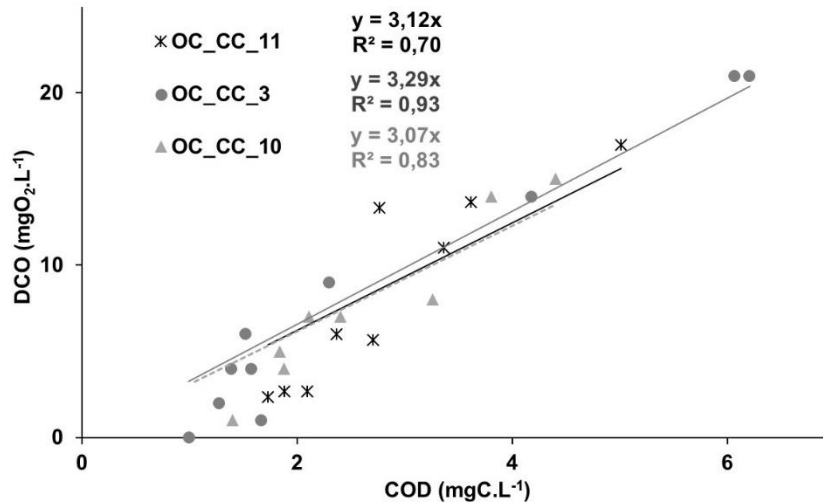


Figure IV.47. Evolution de la quantité d'ozone transférée en fonction de la quantité d'ozone appliquée à flux fixé d'ozone

L'évolution de la DCO en fonction du COD est représentée Figure IV.48.



**Figure IV.48.** Evolution de la DCO en fonction du COD pour différentes expériences à flux d'ozone fixe

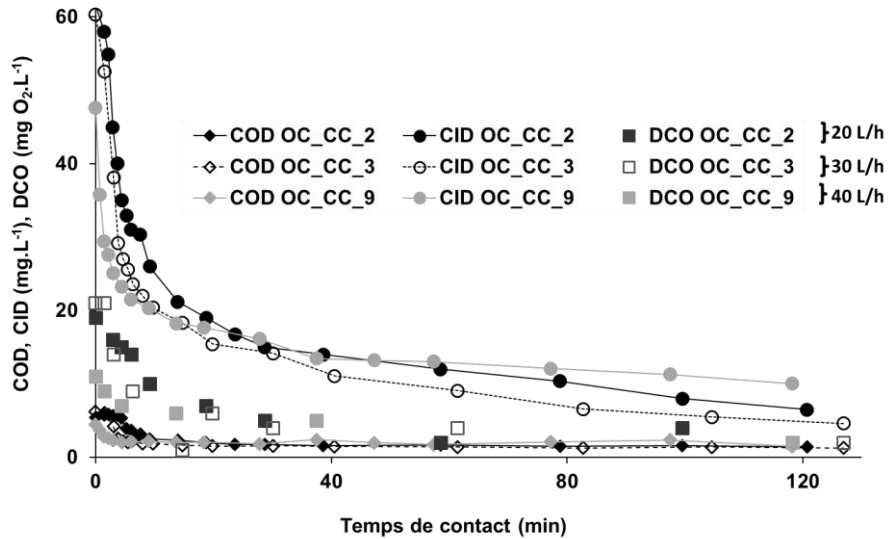
Cette évolution montre la linéarité et la répétabilité de l'évolution de la matière oxydable en fonction du COD. Un flux appliqué en ozone équivalent induit donc des performances d'oxydation similaires.

Il sera donc possible d'appliquer la combinaison débits/ concentration d'ozone la plus judicieuse pour optimiser les transferts d'ozone, mais aussi les besoins énergétiques et en oxygène par la suite.

#### IV.4.6. Variation de débit liquide

Plusieurs expériences ont été effectuées afin d'évaluer l'influence de la variation du débit de recirculation liquide, à dose fixée d'ozone (Expériences OC\_CC\_2, OC\_CC\_3, OC\_CC\_9). Les expériences se sont déroulées avec des débits de liquide de 20, 40, 30 L.h<sup>-1</sup> respectivement et un débit de gaz de 6 L.h<sup>-1</sup> à une concentration en ozone de 105 ± 4 mg.L<sup>-1</sup>. Cela correspondant à des vitesses superficielles de gaz en fût vide de 7,1 ; 10,6 et 14,1 m.h<sup>-1</sup> respectivement.

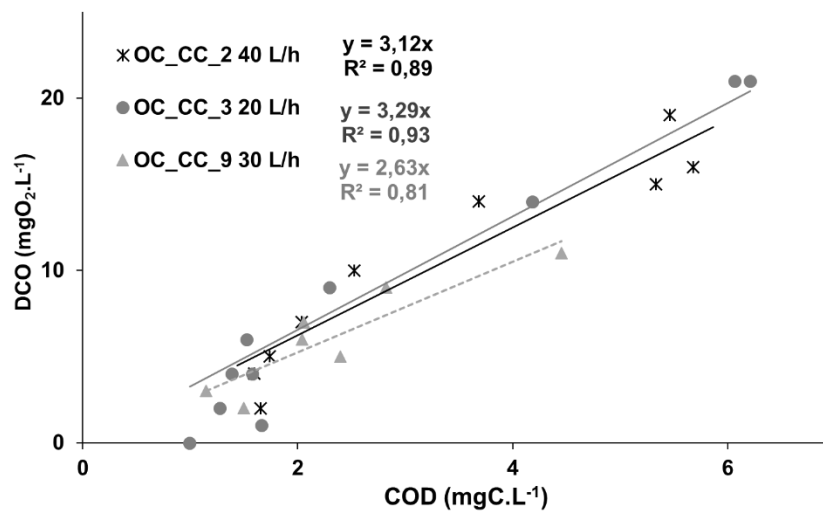
La Figure IV.49 trace l'évolution des différents paramètres caractéristiques de la matière carbonée pour les différentes conditions opératoires.



**Figure IV.49.** Evolution des paramètres carbonés, DOC, COD et CID en fonction du temps de contact lors de la variation de débit liquide

La tendance des paramètres relatifs à la matière carbonée est similaire pour les différents débits de liquide 20, 30 et 40 L.h<sup>-1</sup> au cours du temps : 71,2, 74,2 et 84% pour le COD, 90,6%, 80,4% et 94,5% pour le CID, 84,2%, 81,8% et 100% pour la DCO respectivement.

Le tracé de la DCO et fonction du COD permet de conclure qu'il y a bien minéralisation continue de la matière organique constituant la DCO au cours de temps car cette évolution est linéaire (Figure IV.50).



**Figure IV.50.** Evolution de la DCO en fonction du COD lors de la variation de débit liquide

Enfin, l'évolution des concentrations en ozone dissous et sortie gaz est étudiée Figure IV.51. La variation de débit liquide ne semble pas avoir d'influence sur ces concentrations.

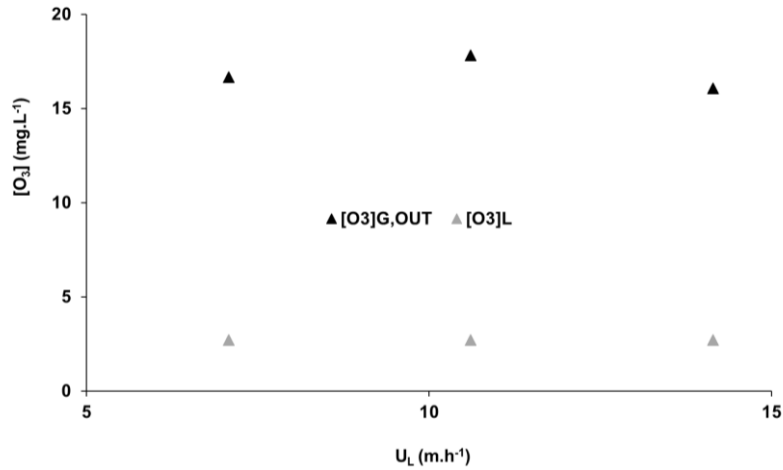


Figure IV.51. Evolution des concentrations en ozone en sortie et dissous en fonction de la vitesse liquide

Les principaux résultats et conditions expérimentales sont résumés Tableau IV.19.

Tableau IV.19. Comparaison des conditions expérimentales et des principaux résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU avec le catalyseur CC avec variation de débits liquide

	OC_CC_2	OC_CC_9	OC_CC_3
<b>Q<sub>G</sub> (L.h<sup>-1</sup>)</b>	6	6	6
<b>[O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	105±2	106±4	105±2,5
<b>Q<sub>L</sub> L.h<sup>-1</sup></b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>
<b>t<sub>c</sub> (min)</b>	124	119	124
<b>COD<sub>ini</sub>/Fin (mgC)</b>	9,28/3,29	7,57/2,20	9,93/1,95
<b>CID<sub>ini</sub>/Fin (mgC)</b>	104,65/15,65	81,04/18,58	96,50/10,05
<b>CI récupéré (mgC)</b>	27,14	29,88	29,08
<b>CI désorbé (mgC)</b>	36,49	20,92	29,91
<b>Manque bilan (%)</b>	26,8	21,7	33,3
<b>ΔCOD (%)</b>	71,2	74,2	84,0
<b>ΔCID (%)</b>	90,6	80,4	94,5
<b>ΔDCO (%)</b>	84,2	81,8	100,0
<b>ΔCond (%)</b>	46,9	52,5	45,1
<b>pH</b>	7,6 → 7,2	7,3 → 7,6	7,4 → 7
<b>η<sub>O<sub>3</sub></sub> (%)</b>	85,13	88,58	87,94
<b>O<sub>3</sub>transf/COconsommé (g.g<sup>-1</sup>)</b>	437,80	518,98	367,02
<b>O<sub>3</sub>transf/COconsommé (g.g<sup>-1</sup>) 1h</b>	130,95	123,43	63,21
<b>O<sub>3</sub>appliqué/COconsommé (g.g<sup>-1</sup>) 1h</b>	307,59	147,93	78,00
<b>Constante de vitesse (min<sup>-1</sup>)</b>	7,99.10 <sup>-3</sup>	2,12.10 <sup>-3</sup>	4,07.10 <sup>-3</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,54	0,62	0,69



La détermination des constantes de vitesse met en évidence une variation qui peut être imputée aux variations de qualité de l'eau initiale. L'expérience OC\_CC\_9 ne semble toutefois pas concluante.

L'évolution du rapport ozone consommé/ $C_{\text{consommé}}$  varie peu en fonction du débit liquide sauf pour l'expérience OC\_CC\_9, mais celle-ci est à nuancer au vu des paramètres cinétiques obtenus très différents. Le débit liquide n'a donc pas de grande influence sur la dose spécifique en ozone.

#### IV.4.7. Variation de la qualité de l'eau

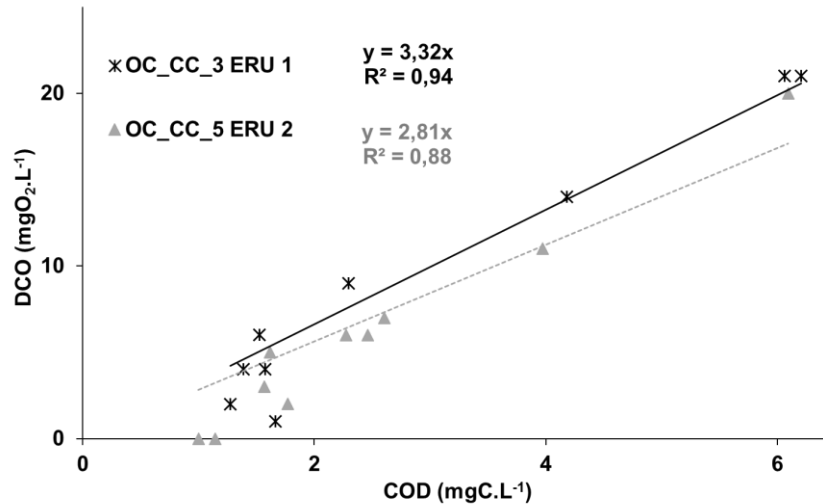
Deux ERUs différentes ont été considérées (Expériences OC\_CC\_3, OC\_CC\_5) afin d'évaluer l'impact de la matrice initiale sur l'activité du système d'oxydation, dans les mêmes conditions expérimentales. Le Tableau IV.20 présente alors les principaux résultats obtenus lors de l'ozonation catalytique de ces deux ERUs.

*Tableau IV.20. Comparaison des conditions expérimentales et des principaux résultats obtenus lors de l'ozonation catalytique de deux ERUs avec le catalyseur CC*

	<b>OC_CC_5</b>	<b>OC_CC_3</b>
<b>ERU</b>	<b>ERU 2</b>	<b>ERU 1</b>
<b>Q<sub>G</sub> (L.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>6</b>	<b>6</b>
<b>[O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	103±3	105±2
<b>Q<sub>L</sub> L.h<sup>-1</sup></b>	40	40
<b>t<sub>c</sub> (min)</b>	118	124
<b>COD<sub>ini</sub>/COD<sub>Fin</sub> (mgC)</b>	10,36/2,20	9,93/1,95
<b>CID<sub>ini</sub>/CID<sub>Fin</sub> (mgC)</b>	83,84/10,21	96,50/10,05
<b>CI<sub>recupéré</sub> (mgC)</b>	28,47 + 88/3	29,08
<b>CI<sub>désorbé</sub> (mgC)</b>	-	29,91
<b>Manque bilan (%)</b>	25,5	33,3
<b>ΔCOD (%)</b>	81,2	84,0
<b>ΔCID (%)</b>	91,8	94,5
<b>ΔDCO (%)</b>	100,0	100,0
<b>ΔCond (%)</b>	27,9	45,1
<b>pH</b>	7,5 → 7,6	7,4 → 7
<b>η<sub>O<sub>3</sub></sub> (%)</b>	83,22	87,94
<b>O<sub>3</sub>transf/C<sub>consommé</sub> (g.g<sup>-1</sup>)</b>	338,00	367,02
<b>O<sub>3</sub>transf/C<sub>consommé</sub> 1h (g.g<sup>-1</sup>)</b>	73,03	63,21
<b>O<sub>3</sub>appliqué/C<sub>consommé</sub> 1h (g.g<sup>-1</sup>)</b>	79,25	78,00
<b>Constante de vitesse (min<sup>-1</sup>)</b>	7,20.10 <sup>-3</sup>	4,07.10 <sup>-3</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,92	0,69

Peu d'influence de la matrice initiale de l'ERU est à noter pour la variation du taux de transfert d'ozone et de l'élimination du carbone. La conductivité varie cependant légèrement différemment car la conductivité de l'ERU1 est supérieure à celle de l'ERU2.

L'évolution de la DCO en fonction du COD Figure IV.52 montre une minéralisation similaire dans les deux cas selon des droites quasiment confondues.



**Figure IV.52.** Evolution de la DCO en fonction du COD pour l'ozonation catalytique de deux ERUs différentes

#### IV.4.8. Effets des réactions sur le transfert d'ozone

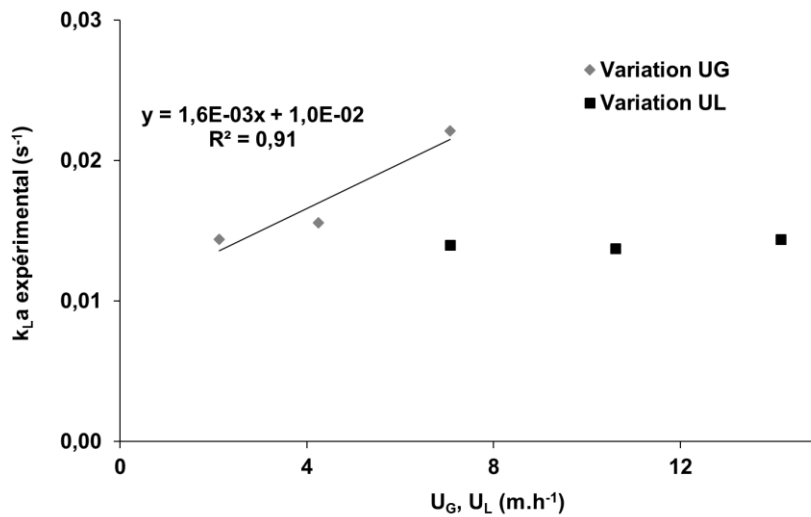
La variation des différents paramètres de fonctionnement permet d'estimer l'évolution du transfert d'ozone en présence de réaction. Le paragraphe suivant traite de l'évolution du  $k_{La}$  lors de la variation gaz et la variation de liquide. Les résultats sont résumés Tableau IV.21.

Le  $k_{La}$  est calculé comme dans la partie hydrodynamique du chapitre III, avec le coefficient de partage  $m=0,311$  et en utilisant la moyenne logarithmique des concentrations en ozone dissous et à l'équilibre de saturation. Toutes les expériences ont été effectuées en présence d'ERUs.

**Tableau IV.21.** Evolution du  $k_{La}$  en fonction des conditions opératoires gaz et liquide

	$Q_G$ (L.h <sup>-1</sup> )	$Q_L$ (L.h <sup>-1</sup> )	$[O_3]_{G,IN}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Flux $O_3$ introduit (mg.h <sup>-1</sup> )	$k_{La}$ (s <sup>-1</sup> )
OC_CC_9	6	30	101,8±3,9	517	0,014
OC_CC_3	6	20	104,5±4,4	551	0,016
OC_CC_2	6	40	104,2±5,4	532	0,014
OC_CC_6	6	40	102,4±2,6	529	0,014
OC_CC_7	6	40	101,8±2,6	512	0,013
OC_CC_8	12	40	101,5±4,6	759	0,015
OC_CC_10	11,5	40	53,3±1,9	408	0,016
OC_CC_11	20	40	32,5±4,8	380	0,023
OC_CC_1	20	40	104,7±2,5	1404	0,028

L'évolution du  $k_{La}$  en fonction du débit du gaz et du débit du liquide est présentée Figure IV.53.



**Figure IV.53.** Evolution du  $k_{LA}$  en fonction du débit liquide et en fonction du débit gaz avec le catalyseur CC

Conformément aux résultats obtenus en eau ultrapure (Chapitre III), l'évolution du  $k_{LA}$  est linéaire par rapport à la vitesse gaz, et ne varie pas en fonction de la vitesse liquide.

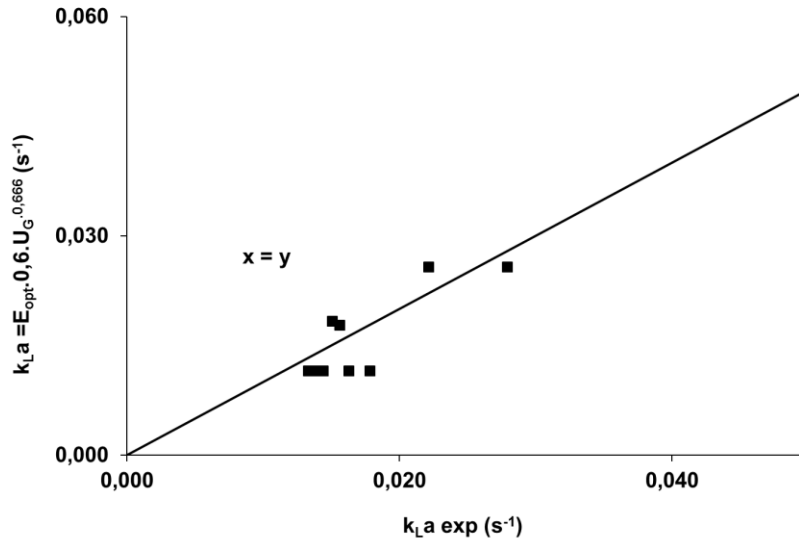
La formule empirique suivante peut être déduite ( $k_{LA}$  en  $s^{-1}$  et  $U_G$  en  $m.h^{-1}$ ):

$$k_{LA} = 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot U_G + 9,5 \cdot 10^{-3} \quad \text{Equation 64}$$

Cette formule est valide dans la gamme de vitesses superficielles de liquide  $7,1 - 14,1 m.h^{-1}$  et de vitesses superficielles de gaz entre  $2,2 m.h^{-1}$ . Le facteur d'accélération additionnel dû à la réaction chimique, appelé  $E_{opt}$ , permet de retrouver une expression similaire à celle obtenue pour le  $k_{LA}$  avec le catalyseur NC au chapitre III. Cette valeur est calculée grâce à un solveur numérique. La valeur trouvée est de  $E_{opt} = 2,72$ . L'expression du  $k_{LA}$  en présence de réaction peut s'écrire :

$$k_{LA} = 1,64 \cdot U_G^{0,666} \quad \text{Equation 65}$$

Cette démarche permet d'obtenir les valeurs de  $k_{L.a}$  calculés en fonction des valeurs de  $k_{L.a}$  expérimentales Figure IV.54.



**Figure IV.54.** Comparaison des valeurs de  $k_L.a$  déterminées par calcul aux valeurs expérimentales.

Cette étude confirme donc le rôle prépondérant de  $U_G$  pour le transfert d'ozone.

Le paragraphe suivant présente l'influence de la réutilisation directe du catalyseur après expériences, i.e. sans lavages/strippings supplémentaires afin de récupérer la matière restée adsorbée sur le catalyseur.

#### **IV.4.9. Réutilisation du catalyseur**

La réutilisation du catalyseur a été testée et son impact sur la matière organique a été étudié avec les mêmes conditions initiales ( $U_G = 2,1 \text{ m.h}^{-1}$ ,  $[O_3]_{G,IN} = 102 \pm 2 \text{ g.Nm}^{-3}$  (NTP),  $U_L = 14,1 \text{ m.h}^{-1}$ ). L'expérience a été menée trois fois à la suite sans aucun lavage ni stripping entre chaque expériences (Expériences OC\_CC\_5, OC\_CC\_6, OC\_CC\_7 dans l'ordre respectif). Ces expériences ont pour but d'évaluer le maintien des performances au cours de l'utilisation du catalyseur.

Les résultats de l'évolution du COD au cours des trois expériences différentes sont décrits Figure IV.55.

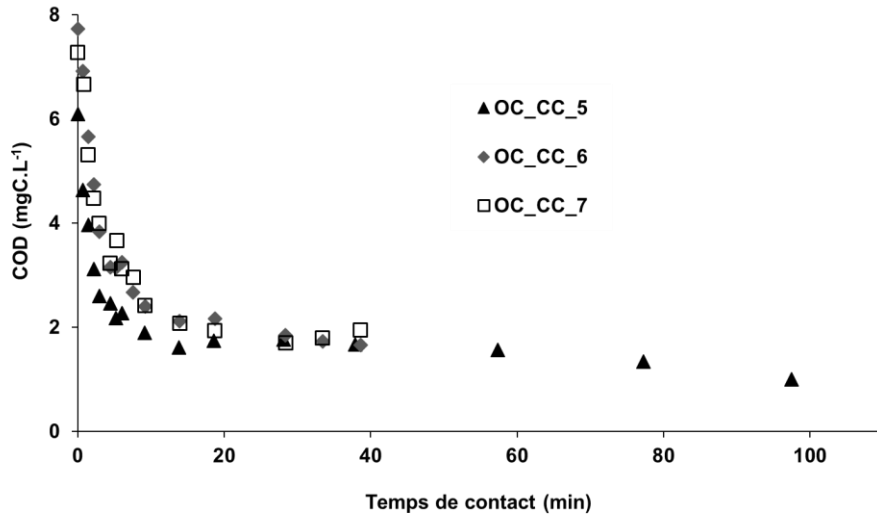


Figure IV.55. Impact de la réutilisation du catalyseur sur l'évolution du COD

Les valeurs du COD ne semblent pas être influencées par la réutilisation du catalyseur sans régénération entre chaque expérience (dégradation de 81%).

La réutilisation du catalyseur ne semble pas avoir d'influence sur la dégradation du COD et de la DCO (Figure IV.56). Les courbes montrent toutes une linéarité de l'évolution de la DCO en fonction de celle du COD.

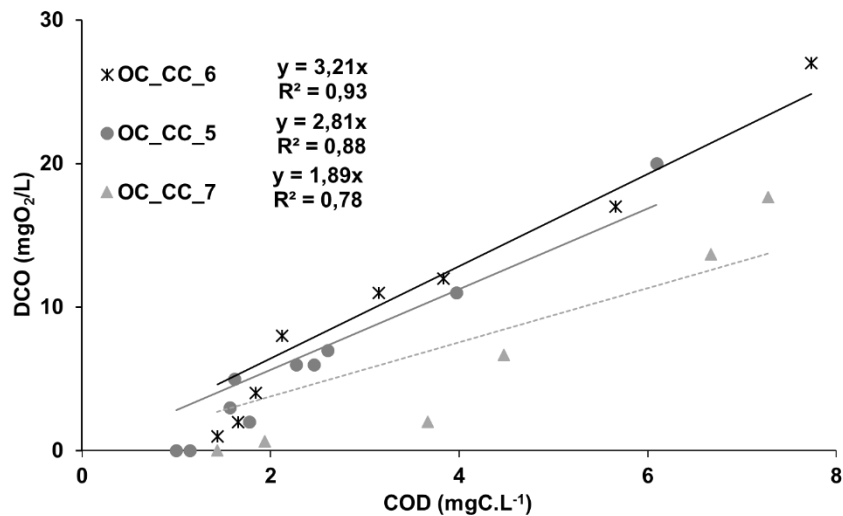


Figure IV.56. Evolution de la DCO en fonction du COD lors de la réutilisation du catalyseur

L'évolution des spectres UV Figure IV.57 montre des profils similaires. L'absorbance UV est drastiquement réduite lors des trois expériences. La première expérience de la série semble davantage réduire l'absorbance, notamment aux longueurs d'onde autour de 254 nm, caractéristiques des composés aromatiques, sans doute en connexion avec une composition différente.

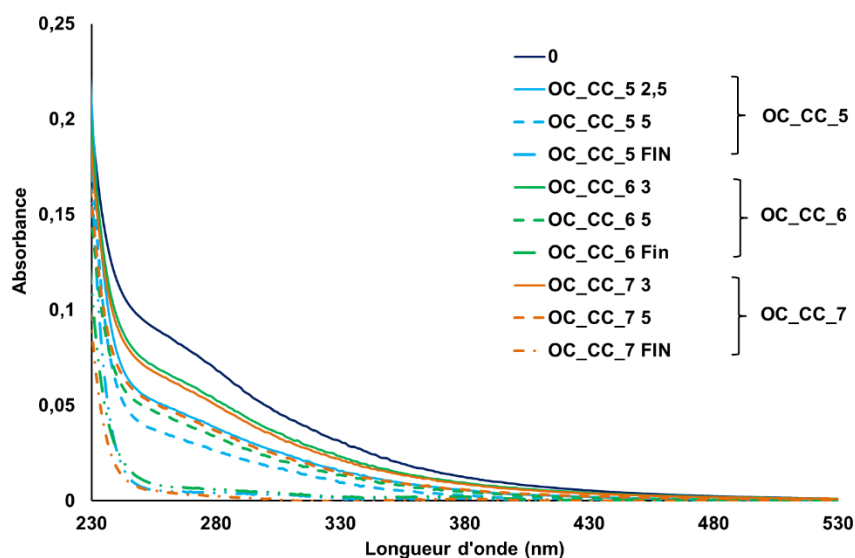


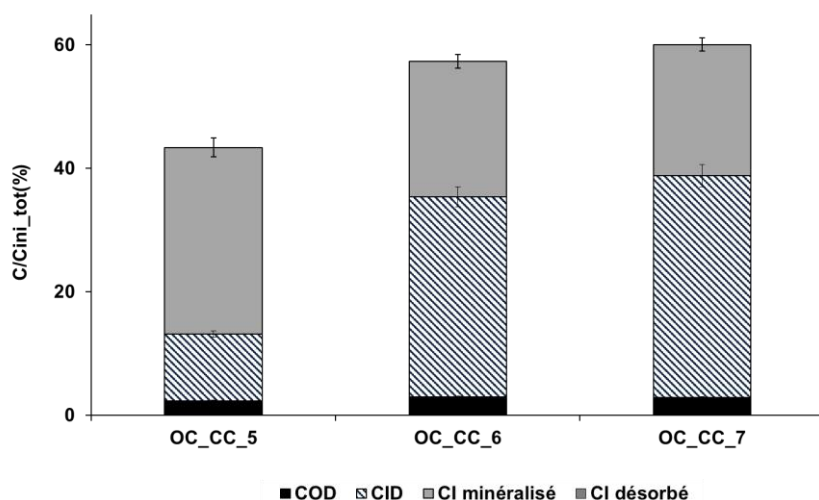
Figure IV.57. Spectres UV pour différents temps de contact au cours des 3 expériences de réutilisation

Les principaux résultats et conditions expérimentales sont résumés Tableau IV.22.

Tableau IV.22. Comparaison des conditions expérimentales/principaux résultats lors de l'ozonation catalytique d'une ERU après réutilisation du catalyseur CC

	OC_CC_5	OC_CC_6	OC_CC_7
$Q_G$ (L.h <sup>-1</sup> )	6	6	6
$[O_3]_{G,IN}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	103±3	102±4	102±3
$Q_L$ (L.h <sup>-1</sup> )	40	40	40
$t_c$ (min)	118	39	39
$COD_{ini}/COD_{Fin}$ (mgC)	10,36/2,20	13,15/2,81	12,37/2,82
$CID_{ini}/CID_{Fin}$ (mgC)	83,84/10,21	82,18/30,95	84,85/34,96
$CI_{récupéré}$ (mgC)	28,47 + 88/3	20,91	20,62
Manque bilan de fin d'essai (%)	56,6	42,6	39,9
$C_{désorbé}$ total (mgC)		88,04	
Manque au bilan final (%)		15,6	
$\Delta COD$ (%)	81,2	81,4	80,3
$\Delta CID$ (%)	91,8	65,37	61,6
$\Delta DCO$ (%)	100,0	96,3	100
$\Delta Cond$ (%)	27,9	23,5	26,2
pH	7,5 → 7,6	7,4 → 7,5	7,45 → 7,2
$\eta_{O_3}$ (%)	83,22	83,11%	85,68%
$O_{3transf}/C_{consommé}$ (g.g <sup>-1</sup> )	338,00	80,57	87,96
$O_{3transf}/C_{consommé}$ 1h (g.g <sup>-1</sup> )	73,03	52,07	60,56
$O_{3appliqué}/C_{consommé}$ 1h (g.g <sup>-1</sup> )	79,25	62,05	65,26
Constante de vitesse (min <sup>-1</sup> )	$7,20 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-2}$
$R^2$	0,92	0,88	0,72

Simultanément à la réutilisation, le CID disparaît moins bien après la première expérience. La réutilisation du catalyseur n'entraîne pas de diminution de la constante de vitesse qui au contraire semble croître lors des expériences OC\_CC\_6 et OC\_CC\_7. Le taux de transfert d'ozone reste le même au cours des expériences, et la dose spécifique  $O_{3\text{transféré}}/C_{\text{consommé}}$  devient sensiblement meilleure car la vitesse d'élimination du COD augmente après réutilisation. Enfin, un bilan carbone est dressé afin de juger si toute la matière organique disparue est bien retrouvée sous forme de CI (Figure IV.58).



**Figure IV.58.** Evolution des bilans carbone lors des expériences avec réutilisation directe du catalyseur

D'après la Figure IV.58, tout le carbone initialement introduit n'est pas retrouvé en fin d'expérience et une partie du carbone reste adsorbé sur le catalyseur. Cependant, la quantité CID restant en solution en fin d'expérience est moins entraînée par la phase gaz après réutilisation, et la quantité de carbone retrouvée fin d'expérience est donc globalement plus grande.

Après ces trois expériences, une série d'oxydations et de lavages permet de retrouver 31% du carbone initialement introduit, i.e. la valeur totale du carbone retrouvé en fin d'expérience et après étapes de lavages/stripping boucle à 15% des valeurs initiales.

Il est donc possible de réutiliser le catalyseur lors de futures expériences. Cela est cohérent avec l'utilisation du système en continu. La réutilisation du catalyseur ne procure pas de perte de performance par adsorption irréversible ni de sous-produits.

Après avoir étudié l'influence des conditions opératoires sur les paramètres globaux d'une ERU, il est nécessaire d'aller plus en détail avec l'analyse de la constitution développée de la matière organique pour comprendre les mécanismes impliqués dans la réaction d'ozonation catalytique.

#### IV.4.10. Constituants de la matière organique

Une série de quatre expériences a été mise en œuvre en vue de la compréhension des constituants spécifiquement ciblés ou résistants au processus d'ozonation catalytique. Les expériences consistent en l'application de l'adsorption (expérience Ads\_CC\_μ) pour 3 minutes de temps de contact et de l'ozonation catalytique à différents temps de contact : 3 min (OC\_CC\_μ1), 10 min (OC\_CC\_μ2) et 20 min (OC\_CC\_μ3). Les conditions opératoires sont similaires pour toutes les expériences en mode semi-continu :  $U_L=40 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $U_G= 6 \text{ L.h}^{-1}$  et  $[\text{O}_3]_{G,IN}= 100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Elles sont précisément détaillées dans le Tableau IV.2. Les principaux résultats globaux de caractérisation de l'ERU1 secondaire avant et après expériences sont détaillés Tableau IV.23.

*Tableau IV.23. Principaux résultats sur la matrice globale des ERUs*

		Conductivité ( $\mu\text{S.m}^{-1}$ )	pH	COD ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	CID ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	DCO ( $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$ )	Cl <sub>min</sub> (mg)	Dose O <sub>3</sub> ( $\text{mgO}_3.\text{L}^{-1}$ )	$\Delta\text{O}_3/\Delta\text{COD}$ ( $\text{mg.mg}^{-1}$ )
<b>ERU1 initiale</b>		<b>1020</b>	<b>7,4</b>	<b>4,79</b>	<b>52,41</b>	<b>18</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Adsorption</b>	<b>ADS_CC_μ</b>	<b>647</b>	<b>7,8</b>	<b>1,70</b>	<b>24,43</b>	<b>3</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Ozonation catalytique</b>	<b>OC_CC_μ1</b>	<b>623</b>	<b>7,7</b>	<b>2,21</b>	<b>27,30</b>	<b>1</b>	<b>3,34</b>	<b>89,3</b>	<b>34,2</b>
	<b>OC_CC_μ2</b>	<b>622</b>	<b>7,7</b>	<b>1,88</b>	<b>26,67</b>	<b>2</b>	<b>10,11</b>	<b>235,5</b>	<b>81,7</b>
	<b>OC_CC_μ3</b>	<b>615</b>	<b>7,8</b>	<b>1,39</b>	<b>23,10</b>	<b>1</b>	<b>24,29</b>	<b>471,0</b>	<b>140,0</b>

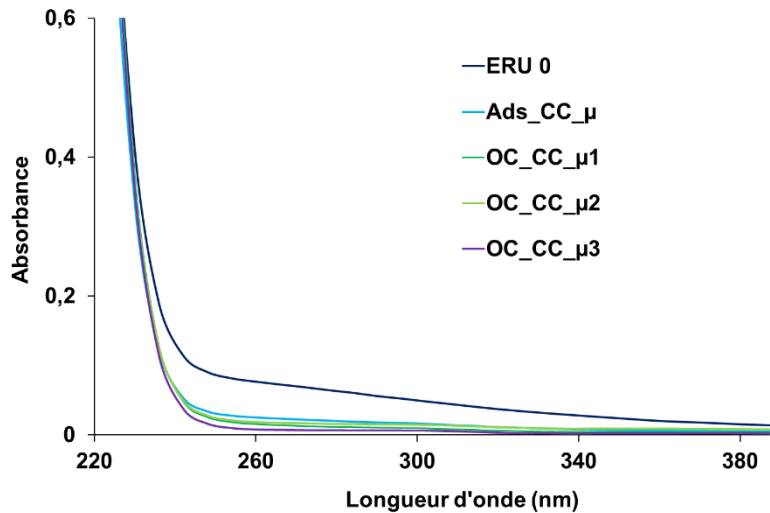
Le COD est éliminé pour plus de la moitié par l'adsorption (64%). On note que l'ozonation catalytique, pour un même temps de contact de 3 min (OC\_CC\_μ1), conduit à des abattements de COD et DCO très proches de ceux obtenus par adsorption. La poursuite de l'ozonation catalytique permet cependant d'abaisser légèrement la valeur du COD (61% de consommation pour 10 min de temps de contact et 70% pour 20 min).

Le CID est aussi réduit par moitié dès les premiers temps de contact : l'adsorption simple permet d'observer une élimination de 56% du CID, et l'ozonation catalytique une élimination de 46%, 52%, 53% pour les temps de contact croissants.

La conductivité baisse dès la mise en contact avec le catalyseur : certaines espèces ioniques sont adsorbées immédiatement. Le pH augmente légèrement lors de toutes les expériences.

Les spectres d'absorbance UV sont représentés Figure IV.59.





**Figure IV.59.** Spectres absorbance UV de l'ERU secondaire et des solutions après chaque expérience

Dès l'adsorption, le graphe montre une baisse significative de l'absorbance à toutes les longueurs d'onde supérieures à 220 nm, dont les aromatiques (détectés à 254 nm) et les protéines (détectées à 280 nm). Les échantillons d'expériences d'ozonation catalytique montrent une absorbance légèrement plus faible que celui correspondant à l'adsorption, décroissante avec l'augmentation du temps de contact.

Des analyses complémentaires par LC-OCD ont été effectuées afin de mieux comprendre la composition de la matière organique éliminées de l'ERU selon la technique de traitement.

Selon cette technique, le COH (carbone hydrophobe) représente la différence du COD avec la valeur en COD chromatographique (CCOD). Le CCOD est la valeur obtenue par intégration de l'aire du chromatogramme total, il se décline sous la forme de :

- Matière organique réfractaire (MOR): substances humiques (HS), constituants élémentaires des HS (BB)
- Matière organique biogénique (MOB) : biopolymères (BP), acides organiques et éléments neutres à faible poids moléculaire (AO et NEU respectivement)
- Matière organique synthétique (MOS) (floculants, additifs, ...)

Les colloïdes inorganiques sont seulement visibles par détection UV et représentent les polyélectrolytes, polyhydroxides et oxidhydrates de Fe, Al, S ou Si inorganiques chargés négativement. Aucun colloïde inorganique n'a été quantifié dans l'ERU et lors des différentes expériences.

- **Répartition de la matière organique**

La Figure IV.60 détaille la distribution du COD dans les ERUs secondaires initiales sous forme de COH et CCOD.

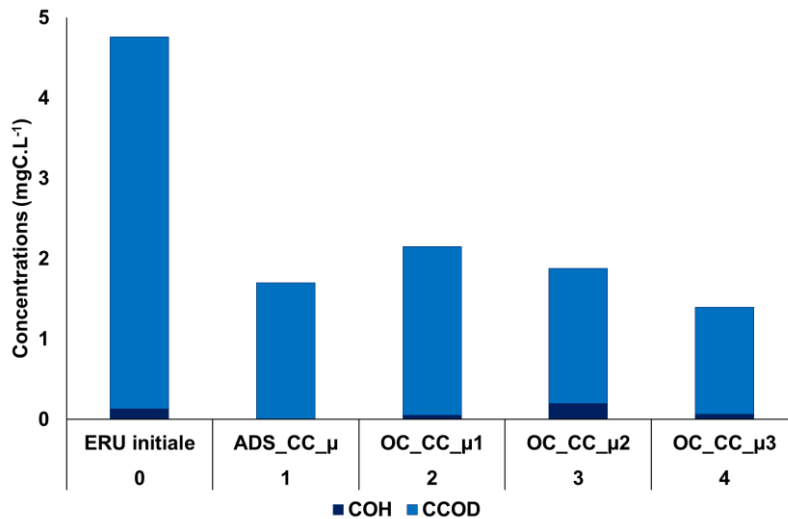


Figure IV.60. Composition du COD au cours des différentes expériences

Le COD est quasi exclusivement composé de CCOD et contient peu de carbone organique hydrophobe. C'est donc les valeurs et la constitution du CCOD qui seront étudiées dans la suite de l'analyse.

Les Figure IV.61 et Figure IV.62 décrivent ainsi la répartition précise de la matière organique sous forme de biopolymères (BP), substances humiques (HS), sous-produits des substances humiques (BB) et acides organiques (AO) et éléments neutres (NEU) à faible poids moléculaire :

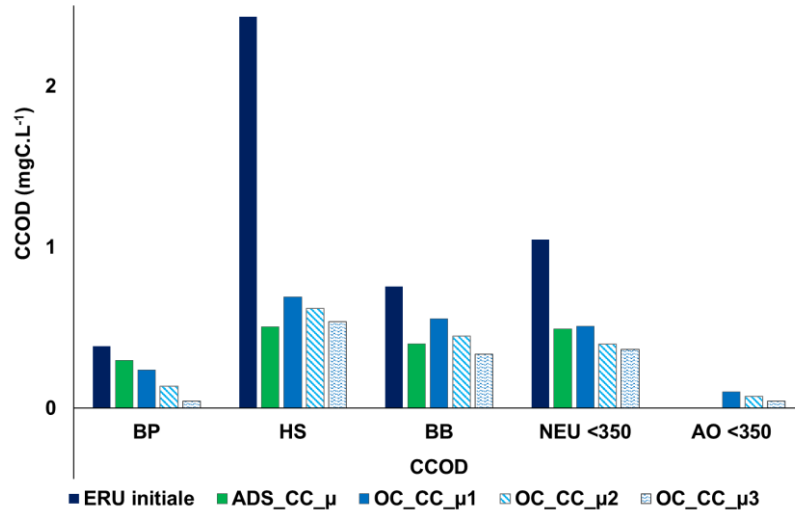
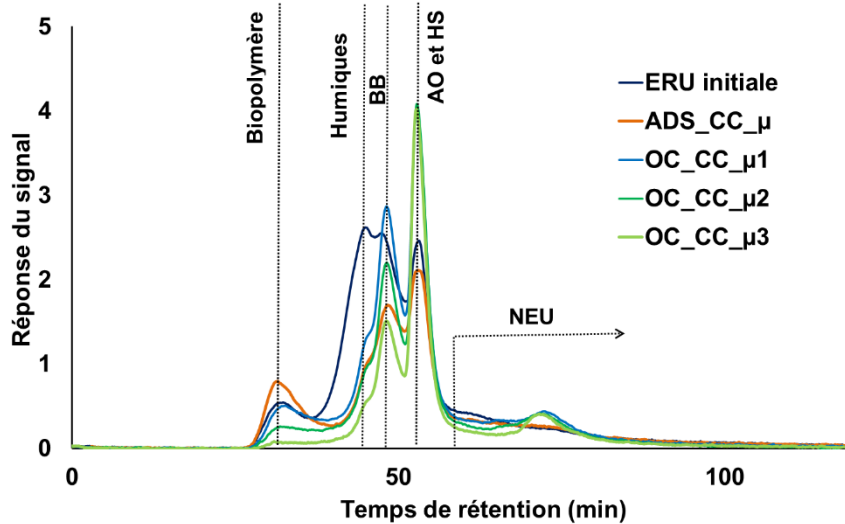


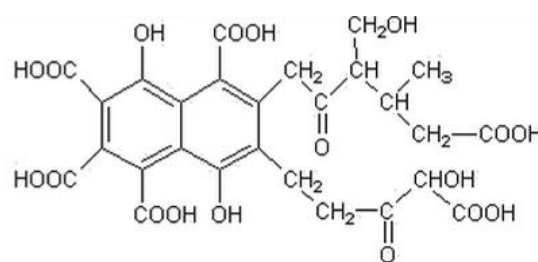
Figure IV.61. Répartition du CCOD au cours des différentes expériences



**Figure IV.62.** Chromatogrammes CCOD au cours des différentes expériences  
 - Légende : BP : Biopolymères, HS : substances humiques, BB : sous-produits des HS, AO, NEU : acides organiques et éléments neutres à faible poids moléculaire respectivement-

○ **ERU après traitement secondaire**

La composition des ERUs secondaires ressemble à celle d'eaux de surface (rivières et lacs). Elles sont principalement composées de substances humiques (acides humiques et fulviques), qui sont un mélange d'acides fulviques aquagéniques (résultat de la décomposition du plancton et des bactéries aquatiques) et pédogéniques (originaire du ruissellement des eaux), typiques de rivières constituées notamment d'effluents secondaires. Les acides fulviques sont constitués de noyaux aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques et des groupements fonctionnels à caractère acide, et sont constitués groupes fonctionnels avec plus d'oxygène que les acides humiques (Figure IV.63, Tableau IV.24).



**Figure IV.63.** Modèle de structure hypothétique pour l'acide fulvique (Buffle et Leppard, 1995)

Les acides fulviques et humiques représentent ici 51,1% du COD et leurs sous-produits 15,9%. Selon la bibliographie, ils ont la composition élémentaire décrite Tableau IV.24.

**Tableau IV.24.** Composition élémentaire des substances humiques (Kononova, 1961)

Substance	C	H	O	N
Acide fulvique	44-49	3,6-5	44-49	2-4
Acide humique	52-62	3-5,5	30-33	3,5-5

○ **Expériences OC\_CC\_μ1 - OC\_CC\_μ3**

L'ozonation catalytique mène à une élimination des substances humiques, accompagnée de la formation d'acides de poids moléculaire plus faibles (autour de 400 g.mol<sup>-1</sup>), principalement issus des sous-produits des substances humiques (BB). L'augmentation du temps de contact lors de l'ozonation catalytique montre ainsi une légère diminution des concentrations tous les composants initiaux : au bout de 3 minutes de temps de contact, on note une baisse de substances humiques (HS) accompagnée par une augmentation des sous-produits des humiques (BB). L'augmentation du temps de contact lors de l'ozonation catalytique mène à la baisse la concentration en HS, ainsi que celle en BB, accompagnée par l'augmentation de celle des molécules à faible poids molécules (AO et NEU). Il y a donc bien réaction et oxydation de la matière organique initiale, avec formation de sous-produits plus petits.

● **Matière azotée et protéines**

Afin de caractériser la matrice, il est intéressant de se pencher sur quelques paramètres supplémentaires caractéristiques de la pollution des ERUs: les matières azotées, les protéines et l'aromaticité. Ces paramètres sont décrits Tableau IV.25. Le rapport SUVA (SAC/COD) à 254 nm est un paramètre supplémentaire qui permet d'évaluer l'aromaticité de l'échantillon. Le rapport N/C permet de quantifier le rapport de l'azote dissous en comparaison avec la matière carbonée.

*Tableau IV.25. Evolution de paramètres caractéristiques de l'ERU lors des différentes expériences*

	Biopolymères		Substances humiques			Total
	N/C biopolymères (μg.μg <sup>-1</sup> )	% Protéines*	N/C (μg/μg)	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	SUVA (SAC/DOC) (L.(mg.m) <sup>-1</sup> )	SUVA (SAC/DOC) (L.(mg.m) <sup>-1</sup> )
<b>ERU secondaire</b>	0,13	2,67	0,07	526	2,67	2,97
<b>ASD_DD_μ</b>	0,12	1,48	0,05	424	1,48	2,03
<b>OC_CC_μ1</b>	0,11	0,76	0,05	426	0,76	0,96
<b>OC_CC_μ2</b>	0,12	0,51	0,05	425	0,51	0,83
<b>OC_CC_μ3</b>	0,22	0,34	0,04	412	0,34	0,86

\*hypothèse que tout l'azote contenu dans les biopolymères est lié aux protéines

○ **ERU après traitement secondaire**

Le contenu en protéines dans les biopolymères est assez haut (40%), car les biopolymères sont principalement originaires de bactéries impliquées dans le traitement biologique (effluents secondaires). Cela peut être dû à la présence de saccharides azotés (nactétyl, glucosamine).

Le taux d'azote élevé dans les substances humiques est notable, car les substances humiques naturelles ont normalement une composition en azote entre 1-3%, pour 7% dans notre cas. Les

substances humiques ont donc été sûrement produites lors d'un traitement très efficace en STEP (production d'acides fulviques aquagéniques). C'est un signe de qualité de l'eau, car les acides humiques sont seulement formés à la dernière étape du traitement des eaux alors que la matière organique biodégradable est déjà dégradée.

Les eaux contiennent du nitrate et quelques traces d'ammonium, qui sont principalement issus des biopolymères et des substances humiques. Elles sont en faible proportion comparées à la matière organique et baissent proportionnellement aux éléments carbonés au cours des expériences, le rapport N/C demeurant relativement constant. Le pourcentage en protéines baisse drastiquement au cours des expériences. Le SUVA vu à 254 nm, qui représente l'aromaticité de la solution, diminue lors de l'ajout d'ozone, ce qui probablement due à l'élimination des substances humiques qui le constitue majoritairement. Enfin, la masse molaire des substances humiques baisse au cours des expériences.

Les substances humiques subissent donc les transformations suivantes :

Substances humiques (Acides fulviques) → Constituants élémentaires acides (aldéhydes, acides carboxyliques) → Acides/neutres à faible poids moléculaires

Le mécanisme proposé pour la dégradation de la matière organique globale des ERUs, et notamment l'acide fulvique est alors le suivant :



Après l'étude détaillée de l'évolution de la composition des ERUs avant et après traitement, l'accent a été mis sur l'évolution des micropolluants au cours des mêmes expériences Chapitre V.

### **IV.5. Conclusion générale**

L'ozonation simple se montre sélective vis-à-vis du carbone organique contenu dans les ERUs (44% d'élimination) et limite fortement le transfert et la décomposition d'ozone. Une loi cinétique apparente du 2<sup>nd</sup> ordre est déduite des expériences pour ce processus.

L'adsorption étant la première étape de l'ozonation catalytique, il est nécessaire de connaître les mécanismes impliqués lors de cette interaction binaire substrat-catalyseur. Concernant l'aspect cinétique d'adsorption, les principaux modèles de cinétique d'adsorption ont été testés et le modèle mathématique de Ho et McKay du pseudo-second ordre semble le plus adapté pour tous les composés en jeu lors de cette étude. Ce modèle suppose à la fois une fixation rapide des polluants sur les sites actifs les plus réactifs du catalyseur et une fixation lente sur les sites possédant l'énergie la plus faible.

Concernant l'aspect équilibre d'adsorption, le modèle de Freundlich semble le plus adapté pour représenter l'équilibre d'adsorption pour le COD global contenu dans la matrice des ERUs (principalement composée d'acides fulviques et humiques). L'adsorption de la matière organique sur le catalyseur semble être défavorable au vu des constantes d'équilibre calculées. L'hétérogénéité de la surface du catalyseur et les faibles concentrations impliquées pour le traitement des ERUs corroborent les hypothèses du modèle de Freundlich. L'énergie d'adsorption est exponentiellement décroissante avec la croissance du taux de recouvrement des sites d'adsorption.

Le procédé d'ozonation catalytique TOCCATA<sup>®</sup> a ensuite été appliqué à la matrice organique des ERUs. Il se montre plus efficace que l'ozonation simple en termes de décomposition d'ozone et de dégradation de la matière organique. Cette observation est valable pour les deux types de catalyseur, non-calciné et calciné. Le catalyseur est le principal facteur de décomposition de l'ozone lors de la mise en œuvre de l'ozonation catalytique et les concentrations en ozone dissous sont très faibles. L'efficacité de chaque catalyseur semble similaire lors de l'ozonation catalytique.

Plusieurs expériences ont été mises en œuvre en vue d'évaluer l'influence des conditions opératoires et d'essayer d'optimiser l'application du procédé aux ERUs. Les variations de débits, de dose, de concentration en ozone, de débit liquide, de matrice initiale des ERUs ont été évaluées. L'utilisation d'ERUs différentes ne montre pas de grandes différences de comportement du procédé, ainsi que la variation de débit liquide. Le débit gaz cependant semble influencer le transfert en ozone : un débit faible implique un meilleur taux de transfert en ozone. La variation des concentrations du gaz en ozone initiales ne montre pas de différence dans la diminution de la matière organique persistante à flux d'ozone appliqué constant. Une dose fixe d'ozone montre la même efficacité quels que soient les concentrations et les débits.

La réutilisation du catalyseur pour plusieurs expériences à la suite sans régénération ne montre pas une grande influence sur l'oxydation de la matière organique. L'exploitation hydrodynamique de ces résultats permet de mener à l'estimation d'une expression pour le  $k_{LA}$ , qui se montre assez similaire pour le catalyseur NC et le catalyseur CC et montre un facteur d'accélération dû à la réaction chimique par rapport à la silice seule d'environ 2,5.

L'analyse de la matrice des ERUs après traitement secondaire permet de constater que celle-ci est principalement constituée d'acides fulviques. Ces substances humiques sont fortement impactées par l'utilisation de l'ozonation catalytique.



# **Chapitre V : Vers l'application en traitement d'eaux résiduaires pour l'élimination des micropolluants persistants**

---





Après l'étude de l'évolution de la matrice globale des effluents secondaires dans le chapitre précédent, ce chapitre traite de l'application du procédé à l'élimination des micropolluants.

La première partie aborde les critères du choix des polluants ciblés lors de ce travail, ainsi que l'inventaire des différentes propriétés spécifiques des polluants sélectionnés.

Une étude d'adsorption des micropolluants sous différentes conditions (ERUs dopées, eau ultrapure dopée, ...) est ensuite développée. Le processus d'adsorption est alors examiné dans son ensemble, du point de vue cinétique et équilibre chimique. Les influences de la matrice des ERUs, de la spécificité de chaque polluant ainsi que des interactions entre polluants sont aussi analysées.

Le procédé d'ozonation catalytique est ensuite appliqué dans des conditions optimisées d'après les travaux décrits au Chapitre IV à un effluent secondaire dopé et non dopé en micropolluants. Après évaluation des performances en différentes conditions, la compréhension des mécanismes impliqués est alors approfondie.

Enfin, l'évolution des propriétés intrinsèques des matériaux catalytiques est évaluée, en lien avec le maintien dans le temps de leur activité en vue d'ouvrir l'application à pleine échelle pour répondre aux enjeux environnementaux.

### **V.1. Choix des molécules étudiées**

Les polluants trouvés dans les effluents secondaires de station d'épuration sont très variés et il est nécessaire de choisir des polluants cibles adaptés à notre étude qui soit représentatifs d'un large panel de la pollution.

#### **V.1.1. Hypothèses de choix des micropolluants organiques persistants**

Différents critères décrits Tableau V.1 ont permis le choix des molécules cibles.

**Tableau V.1. Critères de sélection des micropolluants cibles  
BPA (Bisphénol A)**

Critères	Molécules sélectionnées	
<b>Grande diversité de familles</b>		
<b>ERU en entrée de STEP</b>	<b>Présence</b> <b>% quantification élevé</b>	Alkylphénols, fluoranthène, diuron, médicamenteux, DEHP, acébutol, aténolol, sotalol, AINS, caféine, théophylline
	<b>Concentration élevée</b>	COVs, alkylphénols, AMPA, DEHP
<b>ERU après traitement secondaire biologique STEP conventionnelle</b>	<b>Présence :</b> <b>% quantification élevé</b>	4-NP, 4-t-OP, 4-NP <sub>1</sub> EO, 4-NP <sub>2</sub> EO, 4-NP <sub>1</sub> EC, diuron, glyphosate, AMPA, DEHP, benzothiazole, bêtabloquants, pharmaceutiques hors hormones produits de contraste
	<b>Grandes concentrations</b>	Dichlorométhane, trichlorométhane, tétrachloroéthylène, 4-NP, 4-t-OP, 4-NP <sub>1</sub> EO, 4-NP <sub>2</sub> EO, 4-NP <sub>1</sub> EC, naphthalène, diuron, glyphosate, AMPA, DEHP, produits de contraste
	<b>Rendement élimination faible</b>	4-NP <sub>1</sub> EC, trichlorobenzène, chlorophénols, naphthalène, atrazine, simazine, diuron, isoproturon, glyphosate, AMPA, oxprénolol, propranolol, sotalol, carbamazépine, diazépam, nordiazépam, diclofénac, salbutamol, tertbutaline, produits de contraste
<b>Réactivité ozonation faible</b>	<b>% quantification après ozonation</b> <b>K<sub>O3</sub> faible, K<sub>OH</sub> élevé</b>	4-NP, 4-NP <sub>2</sub> EO, atrazine, simazine, diuron, AMPA, aspirine, produits de contraste
<b>Toxicité, écotoxicité : Substances bioactives sur l'environnement et les organismes aquatiques hors produits CMR</b>		COVs, quelques alkylphénols, organochlorés, chloro/bromophénols, HAPs, pesticides, BPA, tributylphosphate
<b>Solubilité grande dans l'eau</b>		
<b>Caractéristiques physico-chimiques micropolluants (développées ci-après)</b>	<b>Coefficient de partage octanol/eau (Kow) &lt; 3-4</b>	
	<b>Grande polarité</b>	
	<b>Volatilité faible/ Pression de vapeur saturante &lt;100 Pa</b>	
	<b>Constante de Henry (H)</b>	
	<b>Masse molaire faible</b>	
	Dangerosité (CMR) à éviter pour manipulations	
<b>Techniques analytiques</b>	<b>Coefficient de partage du carbone organique (Koc)</b>	
	Choix par rapport au matériel du laboratoire : HPLC UV-DAD, limites de quantification, temps de rétention dans le cas de l'HPLC Par rapport au délai des prestations extérieures	

Les caractéristiques physico-chimiques et leurs significations sont détaillées ci-après.

○ **Solubilité dans l'eau à une température donnée :**

L'unité du Système International (SI) est le  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , mais on utilise couramment le  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Une substance est considérée comme non soluble si sa solubilité est inférieure à  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les substances recherchées sont celles solubles dans l'eau.

● **Coefficient de partage octanol/eau (Kow):**

Rapport des concentrations d'équilibre d'une substance dissoute dans un système biphasique constitué de deux solvants quasiment non miscibles, l'*n*-octanol et l'eau :

$$K_{ow} = C_{n\text{-octanol}} / C_{eau} \quad \text{Equation 66}$$

Son logarithme caractérise la solubilité d'une substance dans l'eau. S'il est élevé ( $\log K_{ow} > 3-4$ ), celle-ci est plus soluble dans les corps gras que dans l'eau : la substance est hydrophobe et liposoluble. S'il est faible, la substance est hydrophile.

On choisira des molécules relativement solubles dans l'eau pour que les composés se retrouvent dans les eaux et non dans boues :  $\log(K_{ow}) > 3/4 \Rightarrow$  élimination de l'étude.

Selon Stamm et ses collaborateurs (2008), la bioaccumulation des produits pharmaceutiques n'est généralement pas significative pour les substances polaires dont le  $\log(K_{ow})$  est inférieur à 4,5.

- Substances relativement **polaires**, qui ont une plus grande probabilité de se retrouver dans la phase aqueuse
- **Constante de Henry (H)** : coefficient qui exprime le rapport de la concentration dans l'air et dans l'eau à l'équilibre.
- **Masse molaire**, plus une molécule sera lourde, moins elle aura de capacité à se mouvoir dans l'eau et à être soluble.
- **Pression de vapeur saturante/Volatilité**

Pression de saturation au-dessus de laquelle une substance est solide ou liquide. L'unité de pression SI à utiliser est le Pascal (Pa).

Une substance est considérée comme volatile si sa pression de vapeur est supérieure à 100 Pa. Les substances les moins volatiles possibles sont choisies.

● **Coefficient de partage du carbone organique (Koc) :**

Coefficient de partage entre la fraction de carbone organique et l'eau dans le sol ou le sédiment. Il indique la propension de la substance à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment. Il évolue selon les propriétés physico-chimiques du sol (teneur en matière organique. Pour les substances non ionisées en particulier, il indique approximativement le degré d'adsorption d'une substance sur le milieu considéré et permet d'effectuer des comparaisons entre différents produits chimiques. Le Koc est sans dimension. A partir de  $\log K_{oc} > 3$ , la substance est significativement adsorbable.

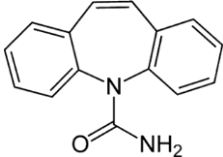
Au final, cinq micropolluants cibles sont sélectionnés : le **naphtalène**, le **diuron**, la **carbamazépine**, le **diclofénac** et le **kétoprofène**, selon les différents critères de sélection. Ces différentes molécules cibles sont détaillées ci-après.

### V.1.2. Carbamazépine

La **carbamazépine** (CBZ) est un composé médicamenteux appartenant à la famille des anticonvulsivants non barbituriques, découvert en 1953. Elle est utilisée comme anti-épileptique, régulateur de l'humeur et pour ses propriétés sédatives. Elle est trouvée en grande quantité dans les environnements aquatiques, à des concentrations de 1-2 mg.L<sup>-1</sup> (Stackelberg et al., 2004; Ternes, 1998). C'est probablement le médicamenteux le plus persistant dans l'environnement, étant très résistant à la biodégradation (Larsen et al., 2004).

Ses spécificités physiques sont résumées dans le Tableau V.2.

**Tableau V.2.** Caractéristiques physico-chimiques de la carbamazépine

Formule semi développée	
Formule brute	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
Masse molaire	236,27 ± 0,01 g.mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau à 25°C	17,7 mg.L <sup>-1</sup>
Point de fusion	191°C
Log Kow	2,45
Coefficient de dissociation (pKa)	13,9
Pression de vapeur saturante (Pa)	0,000632
Réactivité à l'ozone	k <sub>O<sub>3</sub></sub> =7,81.10 <sup>4</sup> M <sup>1</sup> s <sup>1</sup> (Andreozzi et al.,2002) 3,10 <sup>5</sup> M <sup>1</sup> s <sup>1</sup> (Huber et al.,2003)

Dans les ERUs en entrée de stations d'épuration, elle est fortement quantifiée (97% des effluents du projet Amperes) à une concentration relativement moyenne (1 µg.L<sup>-1</sup>) et est peu dégradée par les stations d'épuration conventionnelles (100% de quantification, concentration moyenne 0,9 µg.L<sup>-1</sup> après traitements 2<sup>ndaires</sup>, qui montrent un taux d'élimination de la carbamazépine inférieur à 0) (Clara et al., 2004; Martin-Ruel et al., 2012).

Des complexes carbamazépine - gluuronide peuvent être clivés en station épuration, ce qui peut contribuer à l'augmentation de concentration de ce médicament (Ternes, 1998).

Elle est très réactive à l'ozonation seule. Des constantes de vitesse élevées du second ordre peuvent être trouvées dans la bibliographie pour la réaction O<sub>3</sub> moléculaire/carbamazépine de k<sub>O<sub>3</sub></sub>=7,81.10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (Andreozzi, 2002), 3,10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (Huber et al., 2003), indépendante du pH, 30% élimination par ozonation (Andreozzi, 2002; Huber et al., 2003; Ternes, 1998). Une

dose d'ozone de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> semble suffisante pour convertir 1 mg.L<sup>-1</sup> de carbamazépine d'après Ternes (Ternes et al., 2002) à pH 7.8. Andreozzi a constaté une conversion totale de 118 mg.L<sup>-1</sup> carbamazépine avec 30% de minéralisation après une heure d'ozonation avec une dose d'ozone de 1,0 mg.L<sup>-1</sup> à pH 5,5. Ses nombreux produits de dégradation ont été étudiés dans plusieurs études (Andreozzi, 2002).

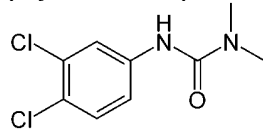
La carbamazépine est couramment détectée dans les eaux usées par HPLC, chromatographie ionique et (SPE)- (LC/MS/MS) pour les faibles concentrations.

### V.1.3. Diuron

Le diuron (DIU) est un produit phytosanitaire, herbicide de la famille chimique des urées substituées. Il se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore, inodore et soluble dans l'eau de 22 à 42 mg.L<sup>-1</sup> à 20°C. Le diuron est actuellement utilisé comme anti-algue et anti-mousse dans certaines peintures et produits de nettoyage, ainsi que pour la protection de coques de bateau, contribuent à une pollution des eaux marines. Le diuron est persistant et se dégrade lentement dans l'environnement. Il est suspecté d'avoir des effets cancéro-mutagènes. Le **diuron** est une substance prioritaire de la DCE. Il est peu soluble, peu volatil, et thermosensible.

Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le Tableau V.3.

*Tableau V.3. Caractéristiques physico-chimiques du diuron*

Formule semi-développée	
Formule brute	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Masse molaire	233,09 ± 0,01 g.mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau à 20°C	22,0-42,0 mg.L <sup>-1</sup>
Point d'ébullition à pression atmosphérique	180 °C
Log Kow	2,87
pKa	13,55
Pression de vapeur saturante	1,1×10 <sup>-3</sup> mPa (25°C)
Temps de ½ vie aqueux (photolyse)	43-2180 jours (pH 7, 25°C)

En Europe, cette substance a été interdite en 2007 par l'Union Européenne par la décision 2007/417/CE suite à l'annexe I de la directive 91/414/CEE. Elle fut ensuite réautorisée en 2008 suite à la décision 2008/91/CE du 29 septembre 2008, classée comme substance dangereuse progressivement interdite. En France, cette substance a été interdite en 2002 pour les usages non-agricoles du 1<sup>er</sup> novembre 2002 au 1<sup>er</sup> mars 2002 puis cette interdiction a été étendue pour les usages agricoles le 30 juin 2003.

La valeur sanitaire maximale du diuron dans l'eau est fixée à 4,5 µg.L<sup>-1</sup> par L'OMS dans l'eau destinée à la consommation. Les normes de qualité environnementales limitent la concentration en diuron à 1,8 µg.L<sup>-1</sup> comme limite acceptable dans les eaux de surface et 0,2 µg.L<sup>-1</sup> en eaux

souterraines. La quantification réelle du diuron aboutit à une valeur moyenne dans les eaux superficielles de 0,13 µg.L<sup>-1</sup> et 0,03 µg.L<sup>-1</sup> pour les eaux souterraines, et des valeurs maximales de 20,2 µg.L<sup>-1</sup> et 3 µg.L<sup>-1</sup> respectivement (INERIS, 2007). Le diuron est retrouvé dans 70% des ERUs en entrée de station d'épuration, à une concentration moyenne de 0,3 µg.L<sup>-1</sup>. Concernant les ERUs secondaires en sortie de traitement biologique conventionnel, il est aussi retrouvé à plus de 70% à une concentration moyenne de 0,22 µg.L<sup>-1</sup> (Martin-Ruel et al., 2012).

Le diuron est réactif à l'ozonation mais avec une élimination du COT incomplète, qui témoigne de la formation de sous-produits. Les constantes de réaction du second ordre trouvées dans la bibliographie sont  $k_{O_3}=16,5\pm 0,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{OH}=6,6\pm 0,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Benitez et al., 2007),  $k_{O_3}=14,7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (De Laat et al., 1996),  $k_{O_3}=13,3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Chen et al., 2008).

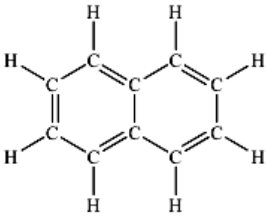
Plusieurs méthodes analytiques permettent de mesurer le diuron dans une matrice aqueuse : Une extraction SPE suivie d'une analyse HPLC-MS-MS, les analyses GC/MS, HPLC/UV, ou encore l'analyse HPLC/MS-EI. Les limites de détection et quantification peuvent atteindre 0,001 µg.L<sup>-1</sup> (Coquery et al., 2005; Ternes, 2001).

#### V.1.4. Naphtalène

Le **naphtalène** (NPHT) fait partie de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Il est utilisé comme intermédiaire dans la fabrication d'anhydride phtalique (plus de 60% de la production) pour la production de phtalates, plastifiants, résines, teintures, ou répulsifs pour insectes. Il est couramment utilisé comme antimitose et possède une odeur caractéristique perçue par l'odorat humain à partir de 0,04 ppm. Il a un effet cancérogène suspecté mais les informations disponibles sont insuffisantes. Le naphtalène est classé comme substance prioritaire de la DCE. Le naphtalène est faiblement biodégradable (2 % de dégradation après 28 jours, méthode OCDE 302 C). Son temps de demi-vie est de 150 jours d'après la Commission Européenne (CE, 1996).

Ses caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le Tableau V.4.

*Tableau V.4. Caractéristiques physico-chimiques du Naphtalène*

Formule développée	
Formule brute	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
Masse molaire	128,17 ± 0,01 g.mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau à 20°C	31,8 mg.L <sup>-1</sup>
Point d'ébullition à pression atmosphérique	217,96 °C
Log Kow	3,4
Coefficient diffusion dans l'eau (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	7,2.10 <sup>-6</sup>
Pression de vapeur saturante (Pa)	10,5 (25°C) ; 7,2 (20 °C)

Le naphthalène est quantifié dans 30 à 70% des ERUs françaises en entrée de stations d'épuration, dans des concentrations faibles, de l'ordre de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . On le trouve dans moins de 30% en sortie de station d'épuration conventionnelle (Martin-Ruel et al., 2012, 2010), à une concentration moyenne de  $0,16 \mu\text{g.L}^{-1}$ , mais toujours présent (85% de présence dans les ERUs). Son rendement d'élimination dans une STEP conventionnelle se situe entre 30 et 70%.

Les valeurs de constante de réactivité à l'ozone trouvées dans la bibliographie sont assez grandes :  $k_{O_3}=3.10^3$  à pH 2 (Hoigné et Bader, 1983),  $k_{O_3}=8,7.10^2$ ,  $k_{O_3}=1,5.10^3$  (Legube et al., 1986).

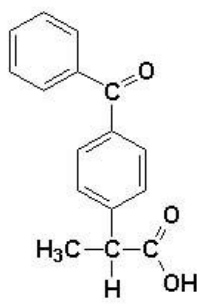
Le naphthalène est principalement détecté par extraction liquide/liquide, GC-MS, ou HPLC/Fluo (Martin-Ruel et al., 2012, 2010).

### V.1.5. Kétoprofène

Le **kétoprofène** (KTF) est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) qui appartient à la famille des acides propioniques (avec d'autres AINS : l'ibuprofène, le naproxène, le fénoprofène). Il a des effets analgésiques et antipyrétiques. C'est un médicament à usage humain et vétérinaire depuis 1980.

Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le Tableau V.5.

**Tableau V.5.** Caractéristiques physico-chimiques du kétoprofène

Formule semi-développée	
Formule brute	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$
Masse molaire	$254,28 \pm 0,01 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau à 20°C	$52 \text{ mg.L}^{-1}$ à 20 °C
Point d'ébullition à pression atmosphérique	$403,3\text{-}459,2^\circ\text{C}$ à 760 mmHg
Log Kow	3,12
T fusion	$92\text{-}97^\circ\text{C}$
Masse volumique	$1,162 \text{ g.cm}^{-3}$ (20 °C)
pKa	4,23

On le trouve à des concentrations de l'ordre de  $0,38 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans les effluents provenant de STEPs et de l'ordre de  $0,12\text{-}0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans les eaux de surface (Ternes, 1998). Le projet AMPERES le retrouve à 97% dans les ERUs entrantes en STEP à des concentrations de l'ordre



de 4,9 µg.L<sup>-1</sup> dans les eaux françaises. Il est ensuite retrouvé dans 100% des eaux secondaires à des concentrations de l'ordre de 1 µg.L<sup>-1</sup>. Son rendement d'élimination est de 85% dans une STEP conventionnelle (Martin-Ruel et al., 2010).

Une dégradation de plus de 70% est constatée suite à une ozonation. Vieno (2007) ne détecte plus de kétoprofène après l'étape d'ozonation. D'après Real et ses collaborateurs (2009), la constante de vitesse de l'ozonation du kétoprofène est :  $k_{O_3}=0,4\pm 0,07 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , et avec les radicaux hydroxyles:  $k_{OH}=8,4 \pm 0,3\cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'identification des produits d'oxydation n'a pas été décrite dans la bibliographie. Une bonne élimination du kétoprofène se produit lors du traitement par l'ozone d'eau minérale, souterraine ou de surface provenant de retenue (rendement d'élimination compris entre 50 et 100 % pour des doses d'ozone appliqué de 2 à 4 mg.L<sup>-1</sup>).

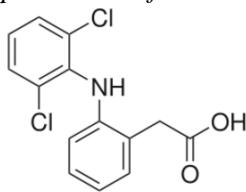
Le kétoprofène est principalement quantifié dans la bibliographie par (SPE)-(LC/MS/MS) (Soulier et al., 2011).

### V.1.6. Diclofénac

Le diclofénac fait partie de la famille des AINS, et est utilisé comme anti-inflammatoire, antirhumatismal non stéroïdien et est prescrit en cas de douleurs liées à des inflammations articulaires, à de l'arthrose ou en cas de sciatique. Il a une activité antalgique, antipyrétique, anti-inflammatoire et d'inhibition des fonctions plaquettaires. Le diclofénac est une molécule polaire.

Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le Tableau V.6.

**Tableau V.6.** Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac

Formule semi-développée	
Formule brute	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
Masse molaire	296,15 ± 0,02g.mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau à 20°C	2,37 mg.L <sup>-1</sup>
Point de fusion	284°C
pKa	4,15
Log Kow	4,51
Pression de vapeur saturante	8,17.10 <sup>-6</sup> Pa

Il est fréquemment détecté dans les eaux de surface (Ternes, 1998), et les eaux souterraines (Sacher et al., 2001) et dans les eaux usées (Ternes et al., 2001; Ternes, 1998), avec des concentrations allant jusqu'à 1,3 µg.L<sup>-1</sup>.

Le projet AMPERES le quantifie dans 97% des ERUs en entrée de STEP, à des concentrations de l'ordre de  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Il est retrouvé systématiquement dans les eaux secondaires à des concentrations de l'ordre de  $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Son rendement d'élimination en STEP conventionnelle est très bas (9%) (Martin-Ruel et al., 2010).

Le diclofénac est fortement susceptible de se bioaccumuler au vu de sa valeur élevée de  $\log K_{ow}$ , supérieure à 4,5 (Stamm et al., 2008)

Le diclofénac est réactif à l'ozonation : plus de 98% élimination (100% avec une dose initiale de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $500 \text{ mg.h}^{-1}$  d'ozone pour Beltran et ses collaborateurs, mais la minéralisation est incomplète à cause de la formation de sous-produits (Beltrán et al., 2009b). Les constantes de réaction de second ordre trouvées dans la bibliographie sont :  $k_{O_3}=1.10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  à pH 5-10 et  $20^\circ\text{C}$  (Huber et al., 2003),  $k_{O_3}=1,84.10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pH 5-6  $25^\circ\text{C}$  (Vogna et al., 2004),  $k_{O_3}=4,6.10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Rivas et al., 2011),  $k_{O_3}=6,8.10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Sein et al., 2008). De nombreux sous-produits ont été identifiés lors de l'ozonation à pH 7 (Vogna et al., 2004).

Une constante du second ordre avec les radicaux hydroxyle est trouvée dans la bibliographie :  $7,2.10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Huber et al., 2003).

Il est fréquemment quantifié par (SPE)-(LC/MS/MS) et HPLC-DAD.

## **V.2. Equilibre et isothermes d'adsorption de micropolluants modèles**

L'étape suivante consiste en l'étude de l'équilibre d'adsorption de composés modèles sur le catalyseur. Il a tout d'abord été nécessaire de quantifier l'influence de la matrice des ERUs ainsi que l'interaction entre les différents micropolluants et les effets de matrice.

### **V.2.1. Influence de la matrice des ERUs**

L'influence de la matrice des ERUs a tout d'abord été évaluée. Différentes expériences ont été effectuées sur le catalyseur NC, mettant en jeu un effluent secondaire (ERU1), de l'eau ultrapure et quelques micropolluants sélectionnées : la carbamazépine (CBZ), le naphthalène (NPHT), et le diurone (DIU).

- **Protocole**

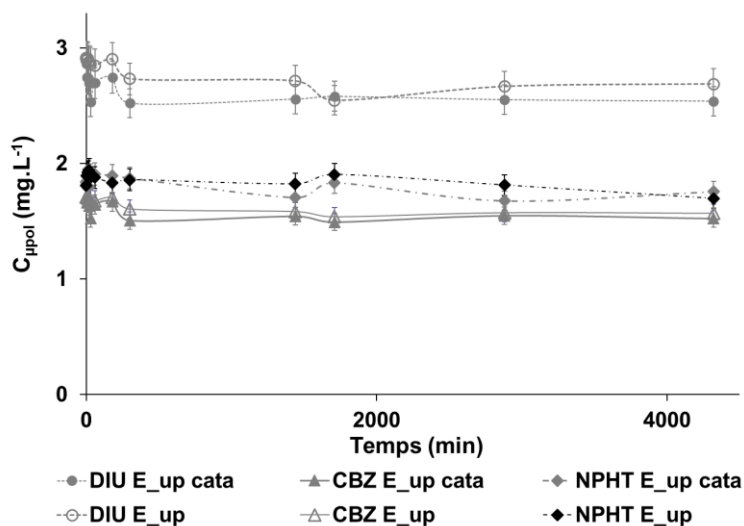
Les différentes expériences sont résumées dans le Tableau V.7, pour une masse de 5 g de catalyseur et 500 mL de solution (eau ultrapure ou ERU dopée) mis en contact dans le rotateur. Les flacons utilisés sont enveloppés dans du papier aluminium afin d'éviter la lumière. La prise d'échantillon des solutions est faite fréquemment lors des premières minutes d'expériences (toutes les 5 minutes pendant 30 minutes) puis toutes les heures pendant de 6h, suivi d'une prise d'échantillon à 24h, 48h et 72h afin de vérifier que l'équilibre est bien atteint. Les expériences sont effectuées à température ambiante. Les échantillons sont ensuite filtrés à  $0,45 \mu\text{m}$  et analysés à l'HPLC, au pH-mètre et au COT-mètre.

**Tableau V.7.** Conditions opératoires pour évaluer l'influence de l'ERU sur les micropolluants

	Phases en jeu	Polluant	C <sub>initiale</sub> (mg <sub>polluant</sub> .L <sup>-1</sup> )	Présence catalyseur	COD <sub>initial</sub> (mgC.L <sup>-1</sup> )	pH initial
ISO_μpol_1	Eau ultrapure	Diuron	2,87	NC	4,06	NC : 6,5
		Carbamazépine	1,7	Poudre		Blanc : 6,7
		Naphtalène	1,84	+ Blanc		
	ERU	Diuron	0,74	NC	8,4	NC : 8,2
		Carbamazépine	1,22	Poudre + Blanc		Blanc : 8,2
		ERU		NC Poudre + Blanc		NC : 7,8 Blanc : 7,8
ISO_μpol_2	Eau ultrapure	Carbamazépine	0,8	NC poudre et grains	6,6	poudre : 8,2 grains : 8,2
		Diuron	1,53			6,3

• **Solutions d'eau ultrapure dopées en micropolluants**

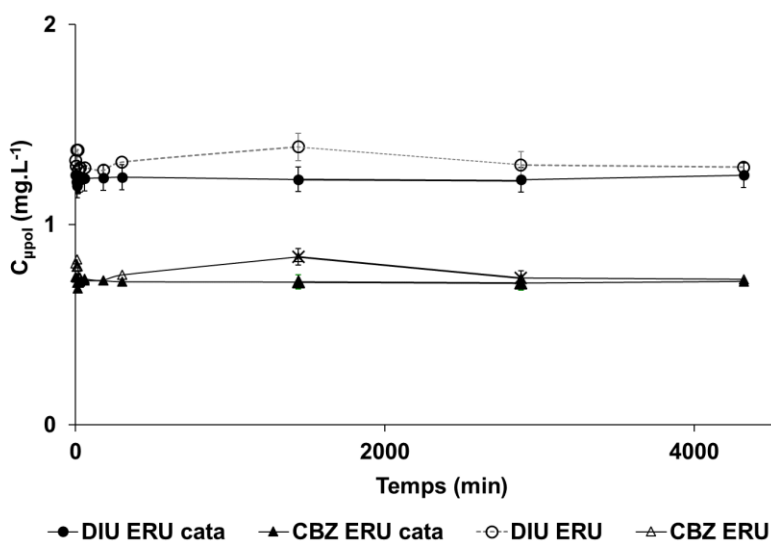
L'étude de la présence du catalyseur sur l'élimination des micropolluants a tout d'abord été étudiée sur des solutions d'eau ultrapure dopée en micropolluants. La Figure V.1 détaille les résultats de l'expérience ISO\_μpol\_1. L'évolution des concentrations des différents micropolluants semble assez similaire : légère baisse de la concentration des différents micropolluants (10%) au cours des premières minutes de contact avec le catalyseur puis stabilisation à une concentration palier. L'évolution sans catalyseur montre une concentration stable en micropolluant dès le début de l'expérience (précision des mesures 5%).



**Figure V.1.** Evolution des concentrations des différents micropolluants en présence ou non de catalyseur dans l'eau ultrapure (série d'expériences ISOμpol1)  
E\_up : eau ultrapure

• **Solutions d'ERUs dopées en micropolluants**

Les résultats concernant les solutions d'ERUs dopées en micropolluants sont résumés Figure V.2. De même que précédemment, le catalyseur a une très légère influence sur les concentrations en diuron et en carbamazépine au vu des faibles quantités introduites.

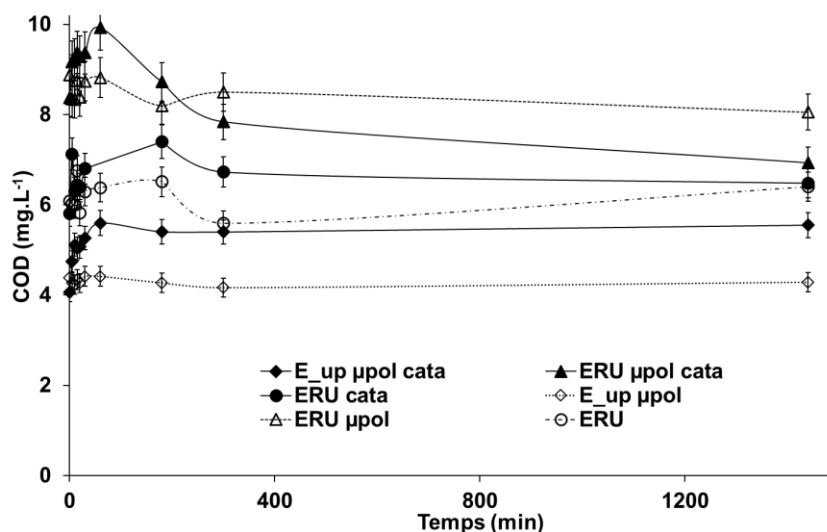


*Figure V.2. Evolution des concentrations des différents micropolluants en présence ou non de catalyseur dans l'ERU (série d'expériences ISOμpoll)*

La matrice des ERUs semble avoir peu d'influence sur le comportement de la carbamazépine et du diuron. Cependant, le naphthalène disparaît complètement dès sa mise en contact avec les ERUs, dans les limites de détection de l'HPLC ( $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), ce qui sûrement du à son caractère volatil. Les concentrations en carbamazépine et en diuron diminuent de 10% environ en présence ou pas d'ERU. L'adsorption semble donc efficace sur ces deux micropolluants et ne semble pas particulièrement impactée par la présence de l'ERU.

- **Adsorption du COD**

L'adsorption COD lors des expériences en présence de solutions d'eau ultrapure et d'ERUs dopées lors des expériences précédemment décrites a elle aussi été quantifiée Figure V.3.



**Figure V.3.** Evolution du COD en présence ou non de catalyseur dans la matrice des ERUs et l'eau ultrapure (série d'expériences ISO $\mu$ pol1)  
E\_up : eau ultrapure

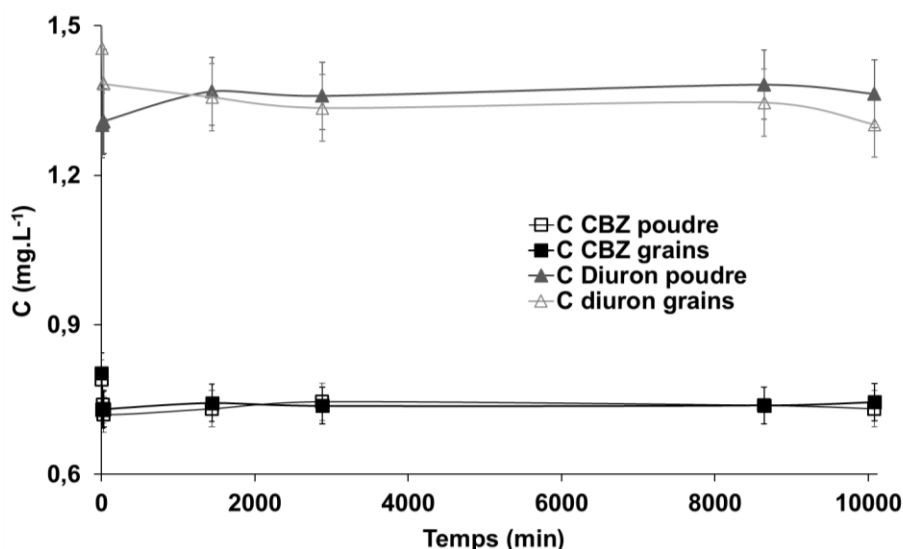
L'évolution du COD montre que le catalyseur relargue une faible quantité de matière organique au début de l'expérience en eau ultrapure mais cette valeur est faible en comparaison avec la valeur totale adsorbée par le catalyseur en ERU. Cela est nuancé avec la précision analytique (5%) et cette variation est non significative. Cette baisse du COD est accompagnée par une hausse du pH. Le Tableau V.8 présente ainsi les pourcentages de consommation du COD lors du contact de 5 g de catalyseur avec 500 mL d'ERU (5% d'erreur sur les valeurs du COD-mètre).

**Tableau V.8.** % d'élimination du COD pour les différents échantillons lors de l'expérience ISO $\mu$ pol\_1

$\Delta$ COD (%)	Eau ultrapure $\mu$ pol	ERU+ $\mu$ pol	ERU
<b>Avec catalyseur</b>	-5,0	18,9	25,1
<b>Sans catalyseur</b>	0,0	1,4	4,8

- **Influence de la forme du catalyseur**

Comme la matrice des ERUs montre peu d'influence dans l'évolution des concentrations en micropolluants, les expériences suivantes ont été réalisées sur des solutions d'eau ultrapure dopées en micropolluants. L'évolution des concentrations en micropolluants lors de l'expérience ISO $\mu$ pol\_2 pour évaluer l'influence de la forme du catalyseur (broyé en poudre ou sous forme de grains) est abordée Figure V.4.



**Figure V.4.** Evolution des concentrations en diuron et carbamazépine en présence de catalyseur en poudre ou en grains (série d'expériences ISO $\mu$ pol2)

Les éliminations correspondantes sont présentées dans le Tableau V.9 pour chaque micropolluant.

**Tableau V.9.** Pourcentage d'élimination du diuron, carbamazépine et COD en présence de catalyseur en poudre ou en grains (série d'expériences ISO $\mu$ pol2)

Composé	Catalyseur	$\Delta$ COD %	$\Delta$ C $\mu$ pol %
Carbamazépine	poudre	31	7
Carbamazépine	grains	36	7
Diuron	poudre	39	11
Diuron	grains	38	15

Une élimination autour de 10% est atteinte en fin d'expérience pour chaque micropolluant. La forme de catalyseur (poudre ou grains) ne semble pas influencer l'adsorption des molécules. Le COD est réduit d'environ 35% dans tous les cas, sans influence de l'état du catalyseur. Cela signifie que le diamètre moyen du catalyseur en grains est suffisamment faible pour réduire la résistance à l'adsorption. La structure sous forme de grains n'empêche donc pas l'adsorption des polluants sur le catalyseur. L'agitation engendrée par le rotateur permet de plus de s'affranchir de la résistance à la diffusion externe au grain de catalyseur ce qui est en corrélation avec cette conclusion. Le catalyseur sera utilisé sous forme de lit fixe lors d'expériences suivantes.

### V.2.2. Adsorption de polluants modèles

Cinq micropolluants caractéristiques de la pollution organique persistante dans les ERUs ont été sélectionnés pour cette étude (Chapitre V.1): le diclofénac (DCF), le kétoprofène (KTF), la carbamazépine (CBZ), le diuron (DIU) et le naphthalène (NPHT).

- **Protocole**

Le protocole expérimental est le même que précédemment lors de l'étude de l'adsorption globale du COD des ERUs : le micropolluant est dissous dans 0,15 L d'eau ultrapure et la solution est mise sous agitation pendant 24h à l'abri de la lumière. La solution est mise en contact avec différentes masses de catalyseur NC en poudre, dans des flacons en verres avec bouchons en téflon enveloppés de papier aluminium. L'agitation est effectuée à une vitesse de 15 tr.min<sup>-1</sup> grâce à un agitateur rotatif. Les échantillons sont prélevés au bout de 24 h d'agitation, filtrés à 0,45 µm et analysés par l'HPLC préétalonnée avec les composés, par le spectromètre UV, et par le COTmètre.

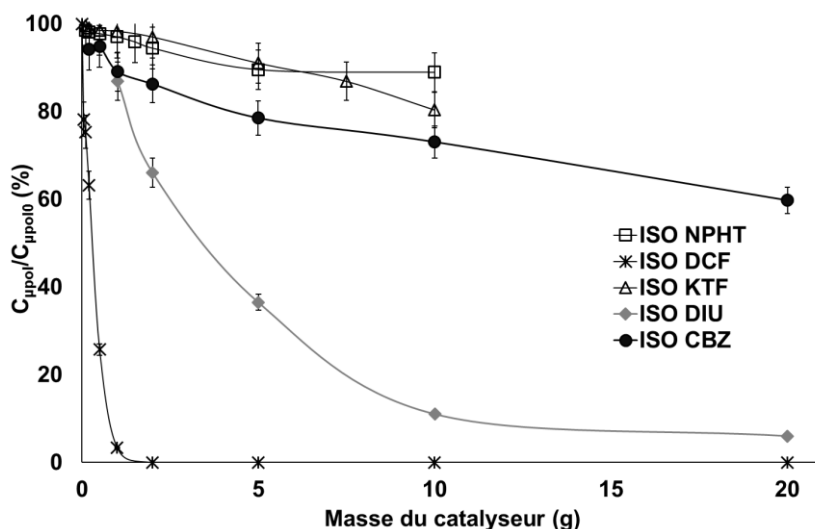
Les conditions opératoires des différentes expériences sont résumées dans le Tableau V.10.

*Tableau V.10. Concentrations en micropolluants et masses de catalyseur initiales*

<u>Expérience</u>	<u>Micropolluant</u>	<u>C<sub>ini</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</u>	<u>Masse de catalyseur (g)</u>	<u>pH<sub>ini</sub></u>
ISO_CBZ	Carbamazépine	10,80	20; 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; Témoin	6,7
ISO_DIU	Diuron	10,82	20; 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; Témoin	6,9
ISO_KTF	Kétoprofène	10,10	10; 7,5 ; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; Témoin	7,2
ISO_NPHT	Naphtalène	13,40	10; 5; 2; 1,5; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; Témoin	7,4
ISO_DCF	Diclofénac	10,20	20; 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05 ; Témoin	7,1

- **Résultats expérimentaux globaux et isothermes d'adsorption**

La Figure V.5 traduit l'évolution de la concentration en micropolluants à l'équilibre en fonction de la masse de catalyseur introduite.



**Figure V.5.** Evolution de la concentration en micropolluants à l'équilibre en fonction de la masse de catalyseur mise en jeu

Comme attendu, la concentration à l'équilibre diminue avec la masse de catalyseur introduite. Seul le diclofénac est complètement adsorbé, et ce pour de faibles masses en catalyseur (2 g suffisent pour l'adsorption de 1,5 mg de diclofénac). Le catalyseur adsorbe aussi très facilement le diuron. Les autres composés semblent plus récalcitrants à l'adsorption. La Figure V.6 trace les isothermes d'adsorption des différents micropolluants après conversion des concentrations en polluant en concentrations en équivalent carbone. Cette conversion permet ainsi d'effectuer une réelle comparaison entre les isothermes de différents polluants car la nature de chaque polluant est différente et l'adsorption peut être plus favorable pour un composé que pour un autre. Il est donc nécessaire de convertir les concentrations en grammes de carbone en divisant par la masse molaire de la molécule et multipliant par le nombre de carbone et la masse molaire du carbone. Le calcul correspondant est détaillé Equation 67.

$$C_{Polluant} (mgC.L^{-1}) = \frac{M_C}{M_{molécule}} \cdot N_{carbones} \cdot C_{Polluant} (mg_{polluant}.L^{-1}) \quad \text{Equation 67}$$

Où :

$M_C$  est la masse molaire du carbone

$M_{molécule}$  la masse molaire de la molécule ( $g.mol^{-1}$ )

$N_{carbones}$  le nombre de carbones

$C_{polluant}$  la concentration du polluant en  $mgC.L^{-1}$  et  $mg_{polluant}.L^{-1}$

Les quantités adsorbées du diclofénac sont plus élevées que celles des autres micropolluants, et l'isotherme correspondant a donc été tracé sur un second axe.



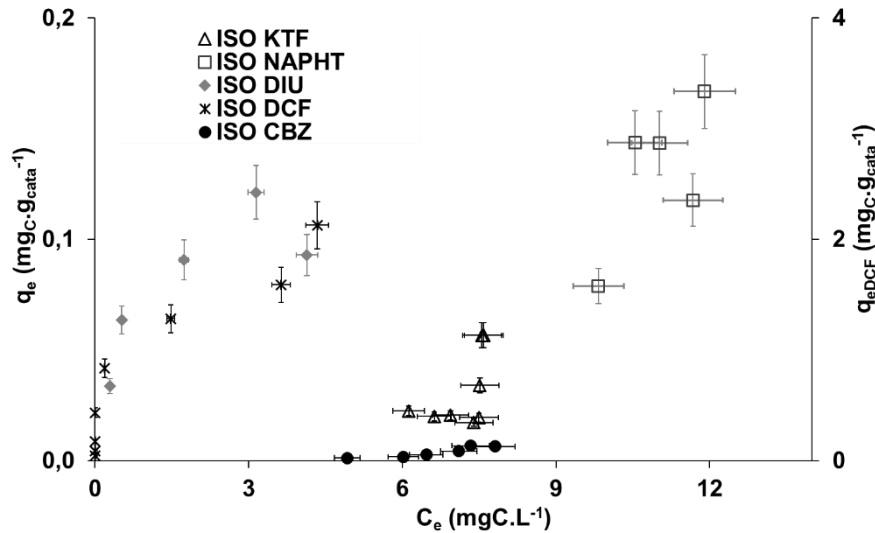


Figure V.6. Isothermes d'adsorption des différents micropolluants exprimés en équivalent carbone

De manière générale, la quantité adsorbée ramenée à la masse de catalyseur augmente avec la concentration à l'équilibre. La présence d'un palier lors de l'évolution du diclofénac et du diuron est caractéristique d'un modèle type Langmuir monocouche. Les autres micropolluants ont des profils plus atypiques qui peuvent correspondre à un début de modèle de Langmuir pour de faibles concentrations ou modèle de Freundlich avec adsorption multicouche.

- **Modélisation des isothermes d'adsorption**

Les linéarisations correspondant aux deux modèles ont donc été effectuées. La Figure V.7 présente la linéarisation des données expérimentales pour les différents micropolluants avec le modèle de Langmuir après conversion des concentrations en équivalent carbone.

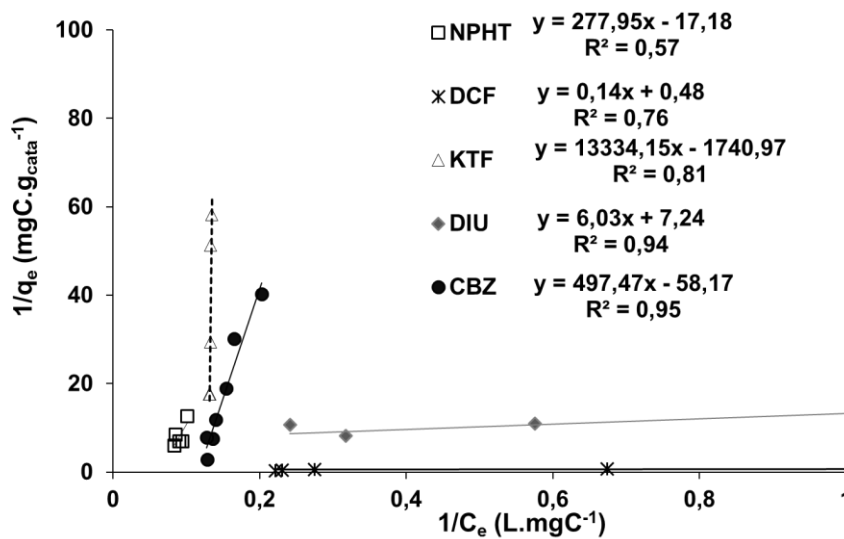


Figure V.7. Linéarisation type Langmuir pour les cinq micropolluants (équivalent carbone)

Les paramètres du modèle de Langmuir ont ainsi été déduits pour chaque micropolluant, et sont résumés dans le Tableau V.11 après conversion des concentrations en équivalent carbone.

**Tableau V.11.** Différents paramètres du modèle de Langmuir déterminés pour les cinq micropolluants cibles (concentrations en mgC.L<sup>-1</sup>)

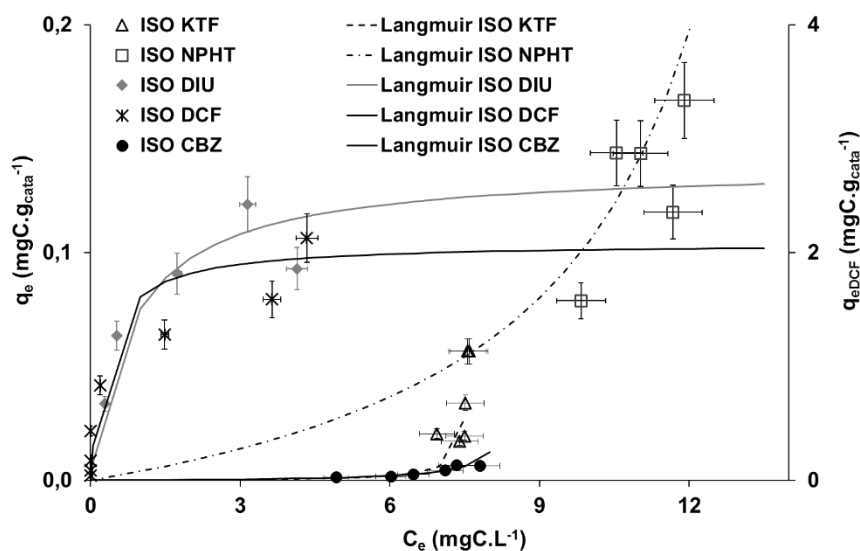
	ISO_NPHT	ISO_DCF	ISO_KTF	ISO_CBZ	ISO_DIU
<b>R<sup>2</sup></b>	0,58	0,76	0,81	0,95	0,94
<b>q<sub>m</sub> (mgC.g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>)</b>	-0,058	2,083	-0,001	-0,017	0,138
<b>b (L.mgC<sup>-1</sup>)</b>	-0,064	3,429	-0,131	-0,117	1,201

Les coefficients de corrélation linéaire ne sont pas élevés sauf dans le cas du diuron et de la carbamazépine. Les seuls micropolluants qui suivent un modèle type Langmuir sont le diuron et le diclofénac car ce sont les seuls pour lequel le modèle de Langmuir a un sens physique (q<sub>m</sub> positif). Les résultats négatifs sont très faibles et peuvent être liés à la précision de +/- 5% sur carbone.

On peut alors calculer le facteur de séparation de Langmuir  $R_L = \frac{1}{1 + b.C_0}$  pour ces

deux polluants, où C<sub>0</sub> est la concentration initiale (mg.L<sup>-1</sup>).

R<sub>L\_DCF</sub> = 0,05 et R<sub>L\_DIU</sub>=0,15, et sont tous les deux supérieurs compris entre 0 et 1 ce qui signifie que les isothermes sont favorables à l'adsorption dans les deux cas. Plus ce coefficient se rapproche de 0, plus l'adsorption est irréversible. Le diclofénac s'adsorbe donc mieux que le diuron sur le catalyseur.



**Figure V.8.** Isothermes d'adsorption et modèle de Langmuir pour les cinq micropolluants (équivalent carbone)

De même, la Figure V.9 présente la linéarisation des données expérimentales pour les différents micropolluants avec le modèle de Freundlich.

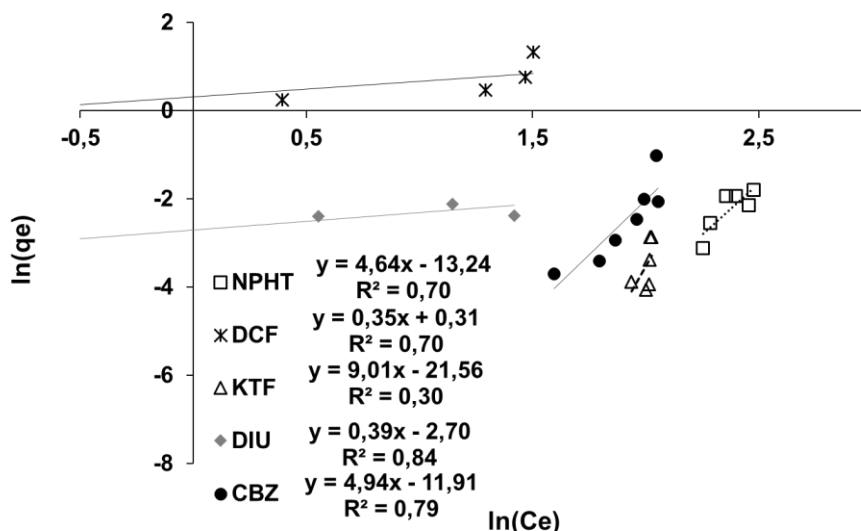


Figure V.9. Linéarisation type Freundlich pour les cinq micropolluants (équivalent carbone)

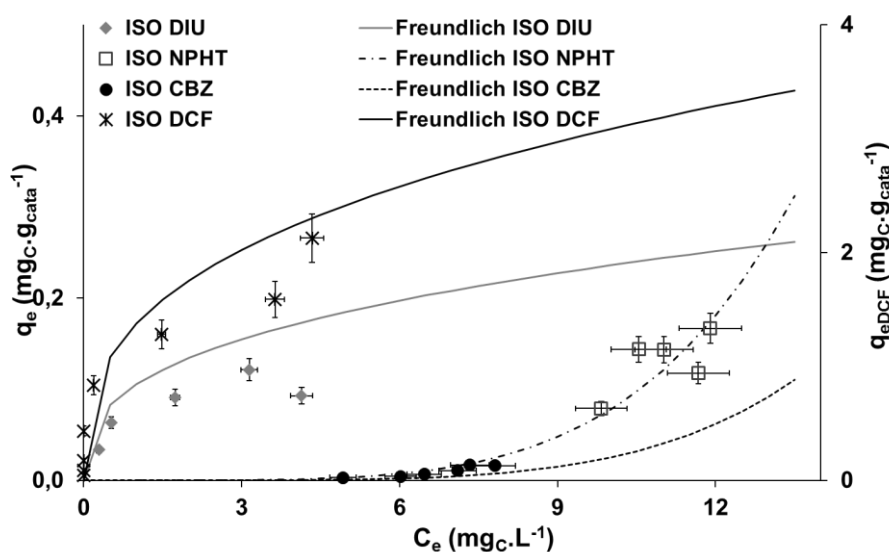
Les paramètres du modèle de Freundlich ont donc été déduits pour chaque micropolluant, et sont résumés dans le Tableau V.12.

Tableau V.12. Différents paramètres du modèle de Freundlich déterminés pour les cinq micropolluants cibles (concentrations en  $\text{mgC.L}^{-1}$ )

	ISO_NPHT	ISO_DCF	ISO_KTF	ISO_CBZ	ISO_DIU
$R^2$	0,70	0,70	0,30	0,84	0,79
$n_F$	0,216	2,86	0,11	0,20	2,85
$K_F$					
$\text{mgC}^{1-1/n_F} \cdot \text{L}^{1/n_F} \cdot \text{g}^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	1,38	$4,33 \cdot 10^{-10}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$

Les modèles ainsi déduits semblent bien correspondre aux valeurs expérimentales Figure V.10 sauf dans le cas du kétoprofène. Les coefficients de régression linéaire obtenus sont moins bons que précédemment.

Les valeurs des constantes obtenues montrent que le diclofénac a une très forte affinité avec le catalyseur pour l'adsorption puisque  $K_F = 1,38 \text{ mgC}^{1-1/n_F} \cdot \text{L}^{1/n_F} \cdot \text{g}^{-1}$  et le catalyseur a donc une grande capacité d'adsorption pour ce composé. L'adsorption du diclofénac est favorable puisque  $1/n_F = 0,35$ . Cela semble cohérent considérant la disparition totale du diclofénac. De même, le diuron observe une certaine élimination au cours de l'adsorption, ce qui est retrouvé dans la constance  $n_F$  de Freundlich ( $1/n_F = 0,35$ ), cependant, la valeur de  $K_{F\_DIU}$  reste relativement faible ( $K_{F\_DIU} = 1,05 \cdot 10^{-1} \text{ mgC}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ce qui signifie que la capacité d'adsorption du catalyseur est assez faible pour le diuron et qui explique que celui-ci ne soit pas totalement adsorbée pour la masse de catalyseur introduite. Les autres polluants, naphthalène, kétoprofène, et carbamazépine, montrent de faibles valeurs de  $K_F$  et de  $n_F$  ce qui explique leur faible adsorption.



**Figure V.10.** Isothermes d'adsorption et modèle de Freundlich pour quatre micropolluants (Equivalent carbone) : carbamazépine, diuron, diclofénac, naphtalène

Les polluants semblant suivre une adsorption monocouche sont donc le diuron et le diclofénac, et la carbamazépine et le naphtalène semblent suivre une adsorption multicouche. Le diuron et le diclofénac semblent ainsi être des molécules particulièrement ionisées ce qui peut expliquer leur affinité avec le catalyseur. Le kétoprofène n'est pas représenté à cause de la faible valeur du coefficient de régression linéaire.

Les spectres UV-Vis des différents échantillons ont de plus été mesurés pour chaque micropolluant en contact avec les différentes masses de catalyseur introduites (Figure V.11, Figure V.12, Figure V.13, Figure V.14). De manière générale, les différents pics d'absorbance caractéristiques de l'espèce donnée diminuent pour des masses croissantes de catalyseur. Le micropolluant s'adsorbe donc bien sur le catalyseur.

Le spectre d'absorbance du diclofénac se caractérise par deux pics d'absorbance, autour de 200 nm et autour de 280 nm. Ils sont respectivement spécifiques des groupements carboxyle et de la présence d'azote (Silverstein et Morrill, 1998)

Le spectre d'absorbance du kétoprofène se caractérise par deux pics d'absorbance, autour des faibles longueurs d'onde (<200 nm) et autour de 260 nm. Ils sont spécifiques des groupements carboxyle, cétone et aromatique.

Le spectre d'absorbance du diuron se caractérise par deux pics d'absorbance, un vers 210 nm et un vers 250 nm. Ils sont spécifiques des groupements cétone (218 nm) et aromatique.

Le spectre d'absorbance de la carbamazépine se caractérise par plusieurs pics d'absorbance, un vers les faibles longueurs d'onde <200 nm, un vers 210 nm et un plus faible vers 290 nm. Ils sont spécifiques d'un groupement amido et des groupes aromatiques constituant la carbamazépine.

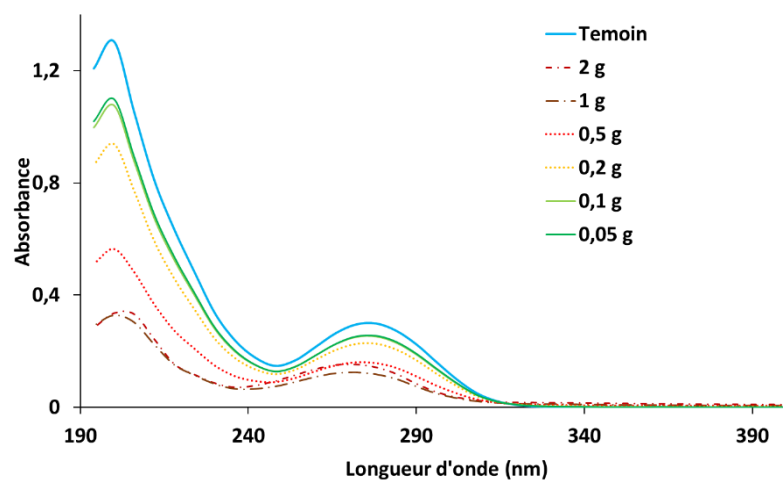


Figure V.11. Spectre d'absorbance UV-Vis du diclofénac pour différentes masses de catalyseur

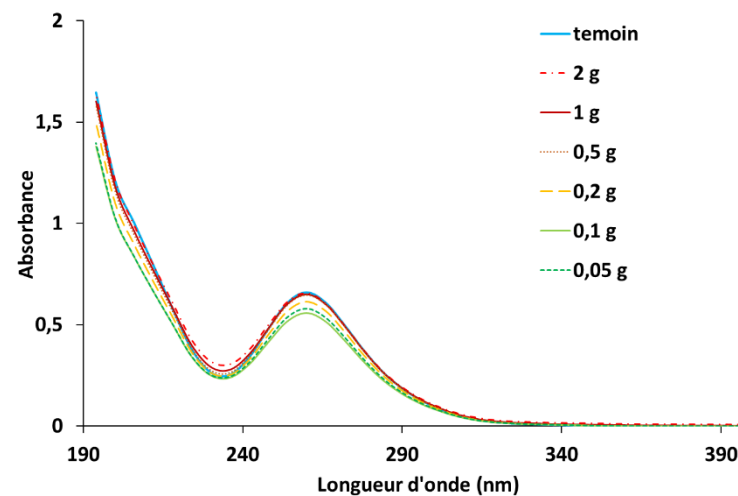


Figure V.12. Spectre d'absorbance UV-Vis du kétoprofène pour différentes masses de catalyseur

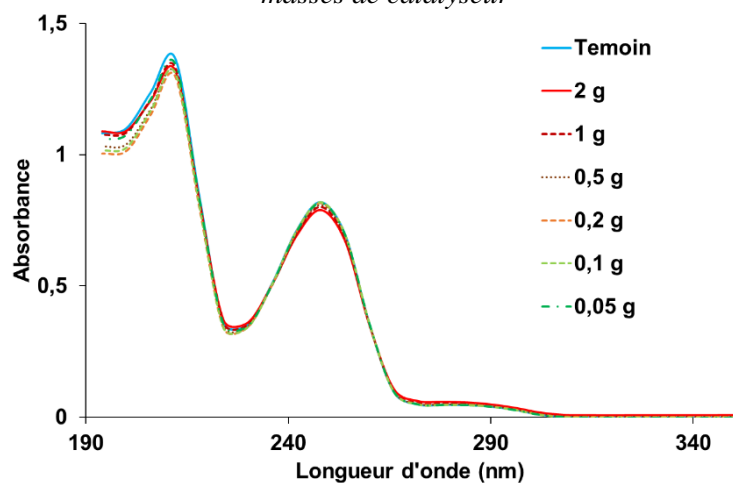


Figure V.13. Spectre d'absorbance UV-Vis du diuron pour différentes masses de catalyseur

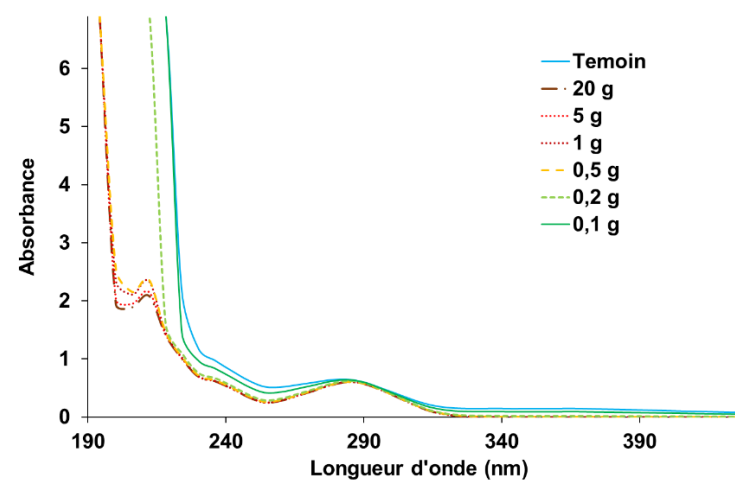


Figure V.14. Spectre d'absorbance UV-Vis de la carbamazépine pour différentes masses de catalyseur

Au final, l'espèce qui est le mieux adsorbée sur le catalyseur est le diclofénac, ce qui est justifiable car c'est une espèce ionique et son logKow est de 4,51 (supérieur à 4, valeur limite pour l'hydrophobicité). Ceci peut être expliqué par la présence d'amines ionisables dans la structure du diclofénac.

Les autres valeurs de logKow se situent entre 2,5 et 4 ce qui correspond à une adsorption moyenne sur le catalyseur. Les masses molaires des différents composés peuvent ensuite expliquer la décroissance d'activité entre le diuron, la carbamazépine et le kétoprofène puisque  $M_{CBZ} > M_{DIU} > M_{KTF}$ . Il est par contre difficile d'avoir une notion d'encombrement stérique en fonction de la masse molaire.

### V.2.2.1. Etude spécifique de la carbamazépine

Une étude spécifique de l'adsorption de la carbamazépine sur le catalyseur a été effectuée. Différentes concentrations ont été mises en jeu, 10 mg.L<sup>-1</sup> et 5 mg.L<sup>-1</sup> et les expériences ont été répétées afin de pouvoir vérifier la répétabilité des phénomènes impliqués. La carbamazépine a été choisie car elle ne s'adsorbe pas entièrement voire très peu sur le catalyseur. Des solutions dopées sont préparées et introduites dans des flacons contenant 0,15 L d'eau ultrapure en contact avec différentes masses de catalyseur NC. Le Tableau V.13 résume les conditions opératoires.

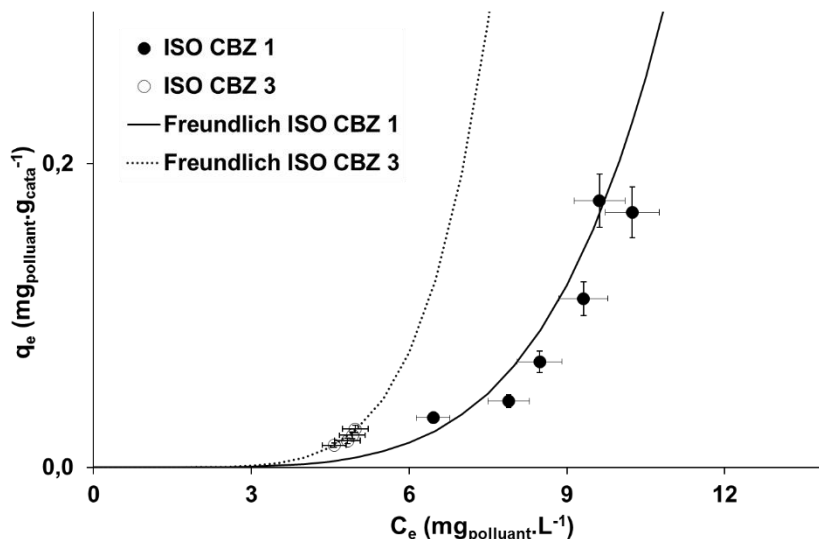
**Tableau V.13.** Conditions opératoires pour l'étude de l'adsorption de la carbamazépine

	$C_{ini}$ (mg <sub>CBZ</sub> .L <sup>-1</sup> )	Masse catalyseur (g)	pH <sub>ini</sub>
<b>ISO_CBZ 1</b>	10,80	20; 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; Témoin	
<b>ISO_CBZ 2</b>	11,03	20; 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05 ; Témoin	
<b>ISO_CBZ 3</b>	5,06	5; 2; 1; 0,5; Témoin	

Après linéarisation de type Freundlich, on en déduit les valeurs du Tableau V.14. Les modèles linéarisés semblent bien correspondre aux valeurs expérimentales (Figure V.15).

**Tableau V.14.** Différents paramètres déduits après linéarisation de Freundlich pour la carbamazépine

	ISO_CBZ 1	ISO_CBZ 2	ISO_CBZ 3
<b>R<sup>2</sup></b>	0,79	0,43	0,89
<b>n<sub>F</sub></b>	0,20	0,24	0,16
<b>K<sub>F</sub> (mg<sub>CBZ</sub><sup>1-1/n<sub>F</sub></sup>.L<sup>1/n<sub>F</sub></sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	2,35.10 <sup>-6</sup>	2,31.10 <sup>-6</sup>	1,44.10 <sup>-6</sup>



**Figure V.15.** Isothermes d'adsorption des différentes expériences avec la carbamazépine, modèle de Freundlich

La tendance des isothermes est similaire, type Freundlich. Cependant, les coefficients de régression linéaire ne sont pas élevés. Les différents paramètres du modèle de Freundlich sont très proches dans les trois expériences lors de la modélisation par un isotherme de type Freundlich. L'adsorption est défavorable ( $1/n_F > 1$ ) et la capacité d'adsorption du catalyseur est faible vis-à-vis de ce composé.

### **Conclusion intermédiaire:**

L'adsorption des micropolluants semble se faire dès les premières minutes suivant la mise en contact avec le catalyseur et semble être hétérogène d'un composé à un autre. L'adsorption des micropolluants ne semble pas réellement influencée par la présence de la matrice des ERUs ainsi que par les interactions avec d'autres polluants. La forme du catalyseur (broyé ou en grains) influence de plus peu l'adsorption. Les expériences semblent être répétables.

La modélisation des isothermes montre que l'adsorption de plupart des polluants peut être décrite par des isothermes de type Freundlich, comme la matrice des ERUs. Ces isothermes dépendant de la nature d'un micropolluant donné, il est difficile d'en déduire un modèle global. En effet, l'adsorption semble être favorable pour certains composés (diclofénac et diuron) mais défavorable pour les autres composés à l'étude. Cependant les coefficients de régression linéaire sont faibles, particulièrement dans le cas du kétoprofène, ce qui permet de douter de l'adéquation du modèle.

Les concentrations en micropolluants étant très petites par rapport aux concentrations des autres constituants de la matrice d'ERUs réelles (acides fulviques, ...), on considèrera donc par la suite le modèle de Freundlich appliqué à la matrice globale des ERUs pour caractériser le comportement du catalyseur.

Afin de bien connaître le processus d'adsorption, il est nécessaire d'aborder la notion d'équilibre, mais aussi de vitesse, déterminante dans le choix d'un procédé industriel. Les vitesses d'adsorption du catalyseur seront ainsi étudiées au sein des prochains paragraphes.

### V.2.2.2. Vitesses d'adsorption des micropolluants

Les expériences ont été menées sur un lit de catalyseur non-calciné de 50 cm.

Deux micropolluants spécifiques, le Diuron (DIU) et la Carbamazépine (CBZ), ont été sélectionnés car ils sont représentatifs de la pollution persistante en sortie de STEP, et se situent en milieu de performances pour l'adsorption d'après les isothermes. L'adsorption du diuron semble facile et la carbamazépine difficile. Différentes conditions opératoires de la mise en œuvre de l'adsorption (débit, concentration initiale en micropolluants, présence ou non de la matrice des ERUs) ont été testées. Les concentrations de dopages en micropolluants sont élevées afin d'effectuer un suivi de l'évolution des concentrations au cours du temps par HPLC. Le Tableau V.15 détaille les expériences d'adsorption effectuées sur le catalyseur avec la carbamazépine et le diuron.

*Tableau V.15. Conditions opératoires de l'adsorption de micropolluants sur le catalyseur non calciné*

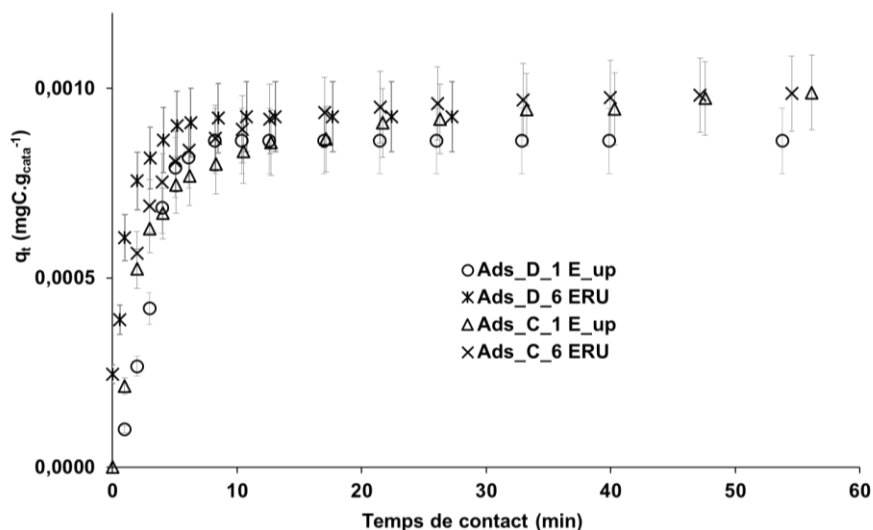
Composé	V (L)	Matrice	Expérience	Q <sub>L</sub> (L.h <sup>-1</sup> )	Adsorption (min)	C <sub>pol_ini</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	COD <sub>ini</sub> (mgC.L <sup>-1</sup> )	pH <sub>ini</sub>
<b>Diuron</b>	1,25	Eau ultrapure	Ads_D_1	40	15	1,10	0,72	7,7
			Ads_D_2	20	120	1,06	0,74	6,8
			Ads_D_3	60		1,10	1,28	6,8
			Ads_D_4			1,38	0,93	7,3
			Ads_D_5	40		5,81	3,56	8,0
		ERU	Ads_D_6		180	1,13	7,31	7,8
<b>Carbama zépine</b>	1,25	Eau ultrapure	Ads_CBZ_1	20	120	1,08	1,23	6,7
			Ads_CBZ_2	40		1,05	1,10	6,6
			Ads_CBZ_3	60		1,11	1,13	7,6
			Ads_CBZ_4			2,04	2,10	6,8
			Ads_CBZ_5	40		5,55	4,57	6,6
		ERU	Ads_CBZ_6		180	1,10	7,31	7,8

Afin de simplifier l'exploitation et la comparaison des résultats, les concentrations en micropolluants ont été converties en concentrations en carbone équivalent. L'évolution de la quantité adsorbée en micropolluant est décrite Figure V.17, Figure V.16, Figure V.19, Figure V.20, Figure V.23, Figure V.24 selon différentes variations des conditions opératoires :

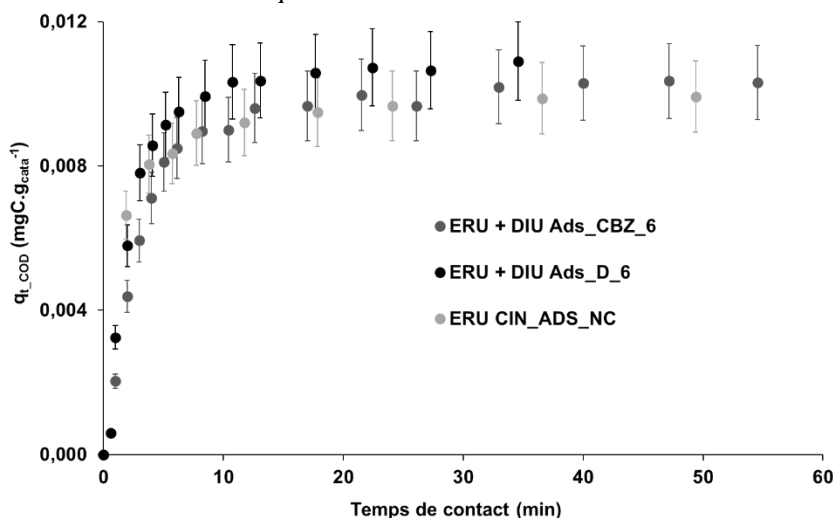


• **Impact de la matrice initiale**

Des solutions d'eau ultrapure (E\_up) et d'ERU1 ont été dopées avec la même concentration de micropolluants (1 mg.L<sup>-1</sup>). Les expériences ont été répétées pour le dopage en carbamazépine et pour celui en diuron. Les évolutions de la quantité adsorbée en micropolluant et en COD sont décrites Figure V.16 et Figure V.17.



**Figure V.16.** Quantité de micropolluant adsorbée en  $\text{mgC.g}_{\text{cata}}^{-1}$  en fonction du temps de contact, en présence ou non d'ERU



**Figure V.17.** Quantité de COD adsorbée en  $\text{mgC.g}_{\text{cata}}^{-1}$  en fonction du temps de contact, pour les ERUs dopées ou non

L'évolution de la quantité adsorbée en COD avec ou sans dopage en micropolluant est la même. De même, les profils de quantité adsorbée en micropolluants suivent les mêmes tendances : augmentation rapide lors des premières minutes de contact puis atteinte d'un palier relatif à la quantité adsorbée à l'équilibre. La matrice ERU ne semble pas avoir d'impact apparent sur la vitesse d'adsorption du composé et sur sa valeur finale.

La tentative de linéarisation selon le modèle Ho et McKay a été réalisée sur le COD des ERUs avec ou sans dopage de micropolluants. Il ne semble pas y avoir d'effet apparent du dopage en micropolluants sur l'adsorption de la matrice des ERUs et le modèle du pseudo-second ordre correspond parfaitement aux données expérimentales en l'absence comme en présence de dopants.

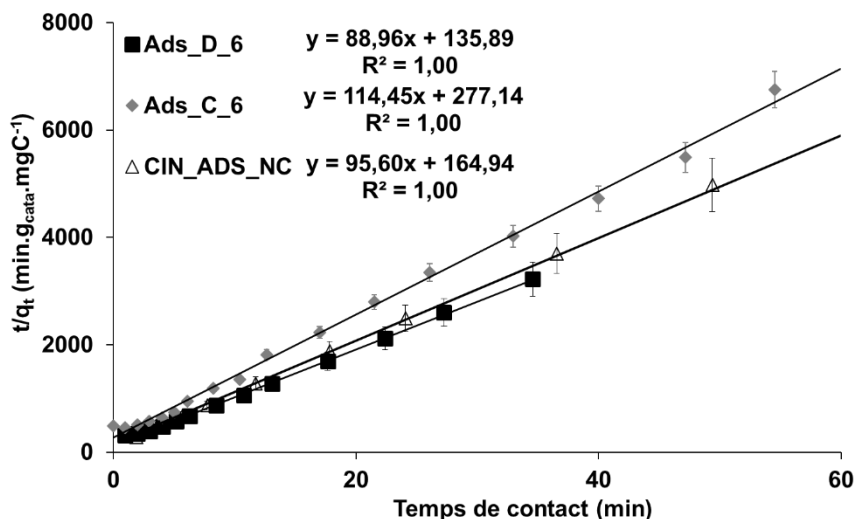


Figure V.18. Linéarisation du modèle de Ho et McKay pour le COD lors des expériences sur ERUs dopées ou non

• Variation du débit de recirculation

Les expériences ont été effectuées sur des solutions d'eau ultrapure dopées en diuron d'une part et en carbamazépine d'autre part. Les concentrations en micropolluants sont les mêmes pour chaque expérience (1 mg.L<sup>-1</sup>).

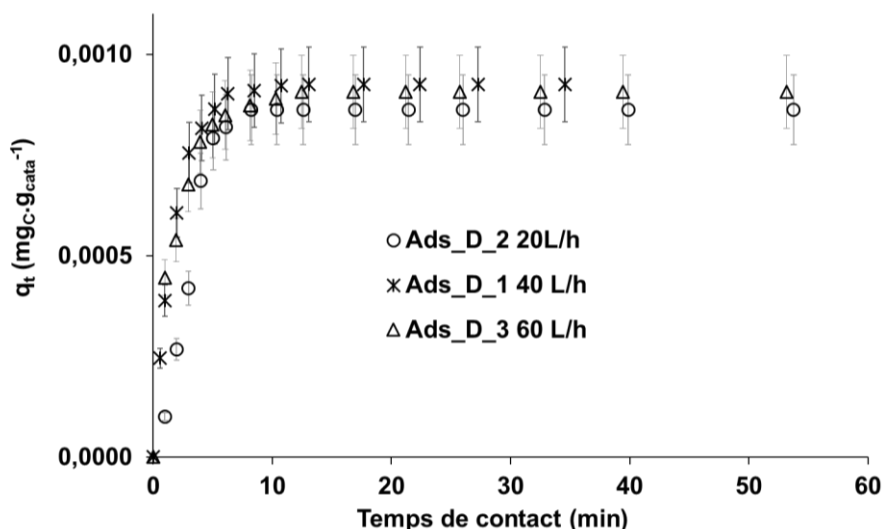


Figure V.19. Impact du débit sur la quantité de diuron adsorbée en mgC.L<sup>-1</sup> en fonction du temps de contact

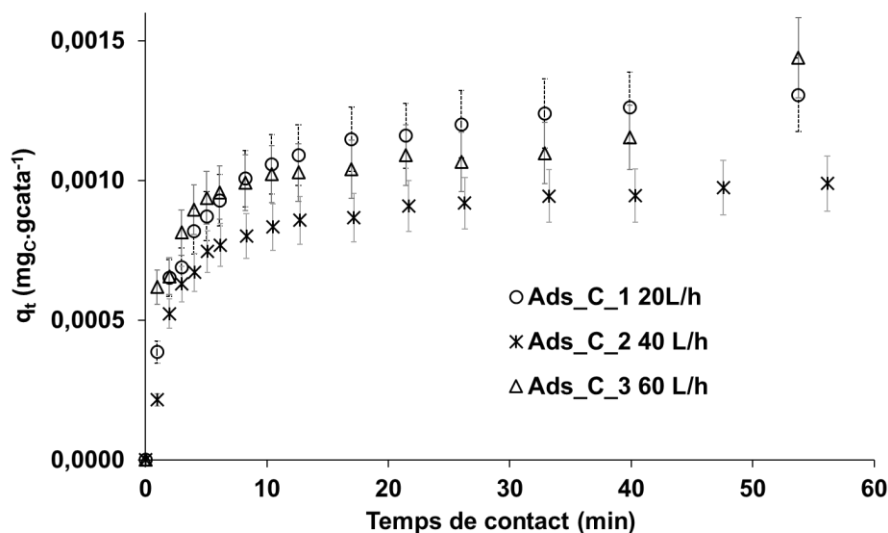


Figure V.20. Impact du débit sur la quantité de carbamazépine adsorbée en  $\text{mgC.L}^{-1}$  en fonction du temps de contact

De même que précédemment, les expériences semblent répétibles et la variation de la vitesse liquide n'a pas d'impact apparent sur la vitesse d'adsorption et la valeur finale atteinte en fin d'adsorption. Le modèle du pseudo-second ordre correspondant à l'adsorption des micropolluants est représenté Figure V.21 et Figure V.22.

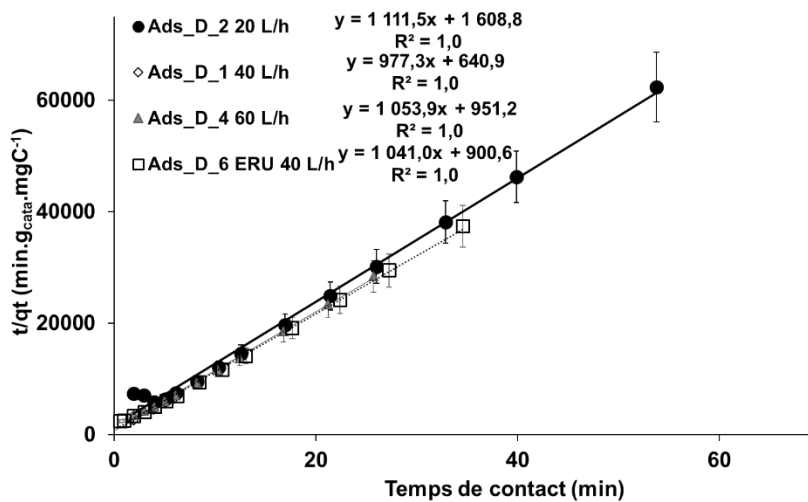
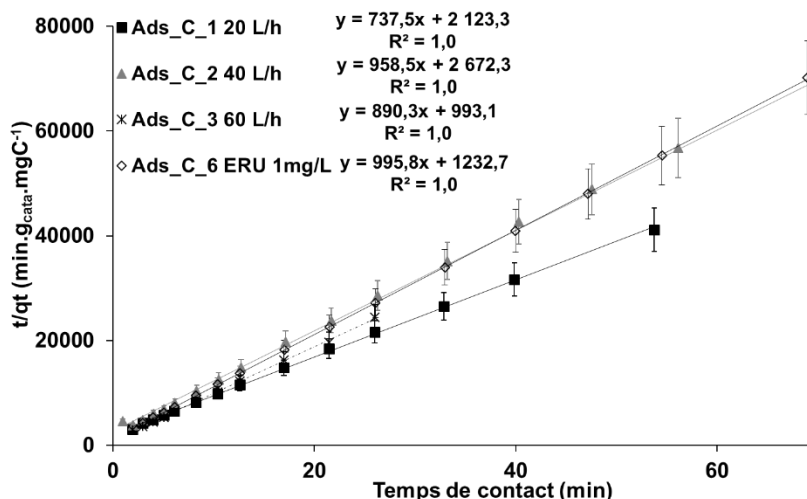


Figure V.21. Linéarisation du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption du diuron sur le catalyseur non calciné avec variation des débits et de la matrice

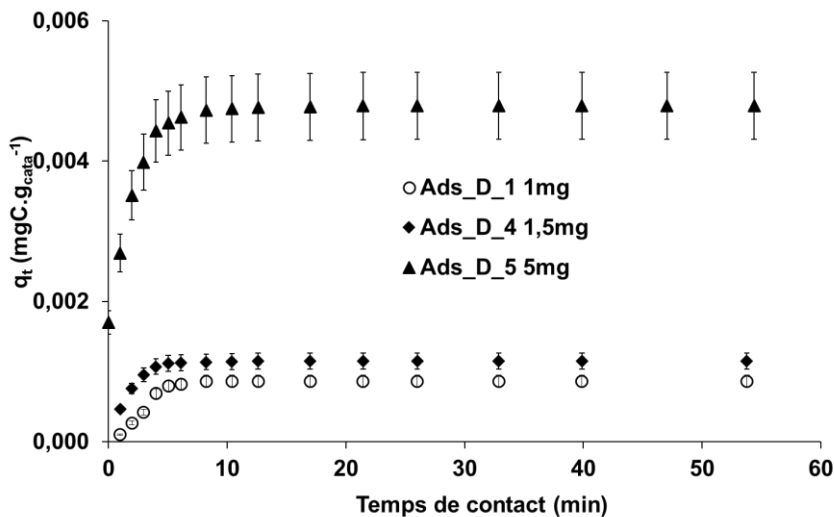


**Figure V.22.** Linéarisation du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption de la carbamazépine sur le catalyseur non calciné avec variation des débits et de la matrice

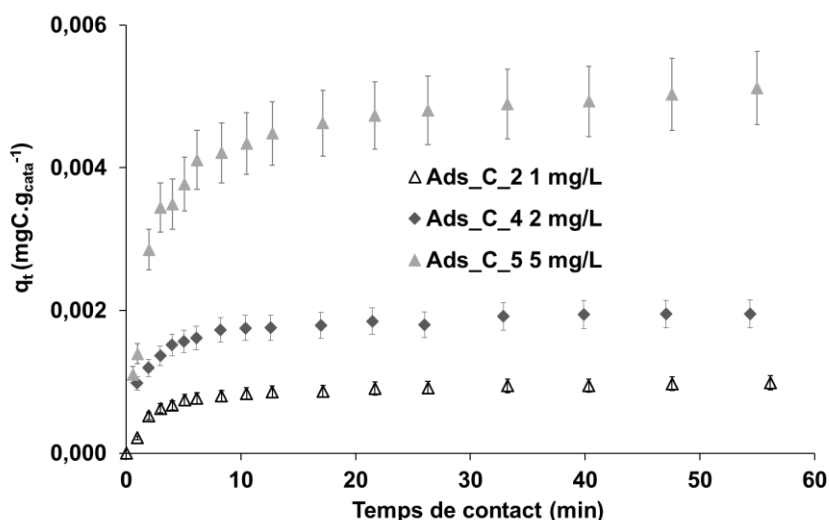
Les différentes linéarisations correspondent aux données expérimentales. Les droites ainsi obtenues sont semblables pour chaque micropolluant pour la variation de débit et pour la présence de la matrice des ERUs. Il ne semble donc pas d'impact de ces paramètres expérimentaux sur l'adsorption.

- **Variation de la concentration initiale en micropolluant**

La série d'expériences suivante a consisté à comparer l'impact de la concentration initiale sur la vitesse globale d'adsorption.

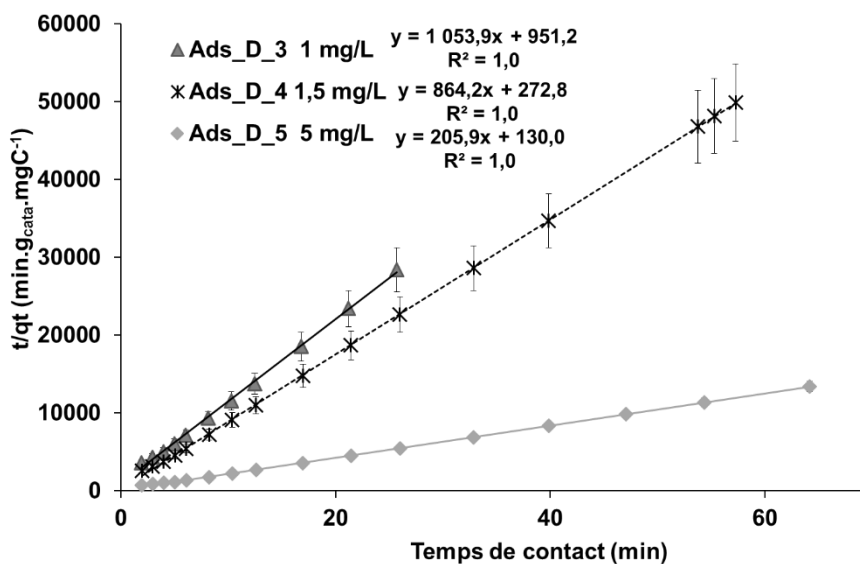


**Figure V.23.** Impact de la concentration initiale sur la quantité de diuron adsorbée en  $\text{mgC.L}^{-1}$  en fonction du temps de contact

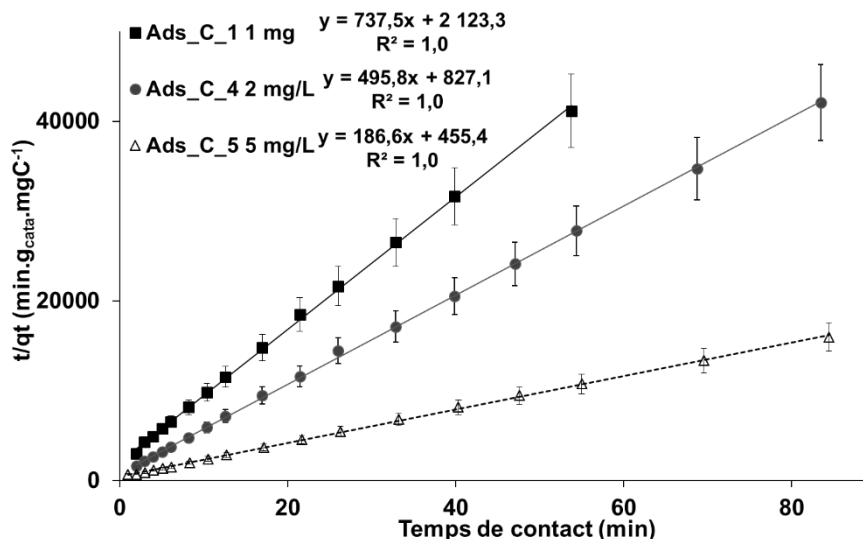


**Figure V.24.** Impact de la concentration initiale sur la quantité de carbamazépine adsorbée en  $\text{mgC.L}^{-1}$  en fonction du temps de contact

Comme attendu, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la quantité introduite. Les quantités adsorbées semblent proches pour la carbamazépine et le diuron pour une concentration donnée. Les linéarisations selon le modèle de Ho et Mc Kay correspondant sont alors tracées Figure V.25 et Figure V.26.



**Figure V.25.** Linéarisation du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption du diuron sur le catalyseur NC avec variation de la concentration initiale



**Figure V.26.** Linéarisation du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption de la carbamazépine sur le catalyseur NC avec variation des concentrations initiales

Le Tableau V.16 résume ainsi toutes les constantes cinétiques de cette série d'expérience, obtenues grâce au modèle de Ho et Mc Kay, en  $\text{mgC.L}^{-1}$ .

**Tableau V.16.** Paramètres du modèle de Ho et Mc Kay pour l'adsorption de la carbamazépine et du diuron sur le catalyseur non calciné ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )

	$R^2$	pende	Intersection	$q_e$ ( $\text{mgC.g}_{\text{cata}}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}_{\text{cata}}.\text{mgC}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
Ads_D_2 1 $\text{mg.L}^{-1}$ , 20 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	1111,5	1608,8	$8,99.10^{-4}$	767,9
Ads_D_1 1 $\text{mg.L}^{-1}$ , 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	977,3	640,9	$1,02.10^{-3}$	1490,3
Ads_D_3 1 $\text{mg.L}^{-1}$ , 60 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	1053,9	951,2	$9,49.10^{-4}$	1167,7
Ads_D_6 1 $\text{mg.L}^{-1}$ , ERU, 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	1041,0	900,6	$9,60.10^{-4}$	1203,3
Ads_D_4 1,5 $\text{mg.L}^{-1}$ , 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	864,2	272,8	$1,16.10^{-3}$	2737,7
Ads_D_5 5 $\text{mg.L}^{-1}$ , 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	205,9	130	$4,86.10^{-3}$	326,1
Ads_D_6 COD ERU 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	89,0	135,9	$1,12.10^{-2}$	58,2
Ads_C_1 1 $\text{mg.L}^{-1}$ , 20 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	737,5	2123,3	$1,36.10^{-3}$	256,2
Ads_C_2 1 $\text{mg.L}^{-1}$ , 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	958,5	2672,3	$1,04.10^{-3}$	343,8
Ads_C_3 1 $\text{mg.L}^{-1}$ , 60 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	890,3	933,7	$1,12.10^{-3}$	849,5
Ads_C_6 1 $\text{mg.L}^{-1}$ , ERU, 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	995,8	1232,7	$1,00.10^{-3}$	804,4
Ads_C_4 2 $\text{mg.L}^{-1}$ , 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	495,8	827,1	$2,02.10^{-3}$	297,2
Ads_C_5 5 $\text{mg.L}^{-1}$ , 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	186,6	455,4	$5,36.10^{-3}$	76,5
Ads_C_6 COD ERU 40 $\text{L.h}^{-1}$	1,0	114,4	277,1	$8,74.10^{-3}$	47,3

Les constantes cinétiques semblent légèrement plus élevées pour le diuron que pour la carbamazépine, ce qui est en corrélation avec la baisse plus rapide en diuron observée lors des expériences sur le catalyseur. Les quantités adsorbées à l'équilibre en diuron et en carbamazépine semblent assez similaires.

Pour une concentration initiale et un polluant donnés, la quantité maximale adsorbée est assez proche : pour  $C_{ini\_polluant}=1 \text{ mg.L}^{-1}$  autour de  $q_{eCBZ} = q_{eDIU} = 1,00.10^{-3} \text{ mg}_{polluant} \cdot g_{cata}^{-1}$ , pour  $C_{ini\_polluant} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $q_{eCBZ} = q_{eDIU} = 2,00.10^{-3} \text{ mgC} \cdot g_{cata}^{-1}$ , pour  $C_{ini\_polluant} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $q_{eCBZ} = q_{eDIU} = 5,00.10^{-3} \text{ mgC} \cdot g_{cata}^{-1}$  environ.

L'influence du débit liquide semble négligeable sur la quantité adsorbée à l'équilibre. Cependant, l'augmentation du débit semble augmenter la constante de vitesse  $k_2$ . Ainsi, pour la carbamazépine,  $k_{2\_20L/h} < k_{2\_40L/h} < k_{2\_60L/h}$ . Ceci est peut-être dû au fait que le film entourant le grain de catalyseur est plus faible et que la résistance à la diffusion externe est de ce fait diminuée.

Il apparaît que la constante de vitesse diminue drastiquement avec l'augmentation la concentration initiale en polluant et que la quantité maximale adsorbable à l'équilibre  $q_e$  augmente. La quantité maximale adsorbée augmente avec la concentration initiale en polluant.

La linéarisation du COD des expériences en présence d'ERU permet d'aboutir aux paramètres suivants :  $q_{eCOD\_DIU} = q_{eCOD\_CBZ} = 1,00.10^{-2} \text{ mgC} \cdot g_{cata}^{-1}$ , et  $k_{2COD\_CBZ} = 47,3 \text{ g}_{cata} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $k_{2COD\_DIU} = 58,2 \text{ g}_{cata} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . En comparaison avec les paramètres trouvés lors de l'adsorption de l'ERU seule:  $q_e = 1,05.10^{-2} \text{ mgC} \cdot g_{cata}^{-1}$  et  $k_2 = 55,42 \text{ g}_{cata} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , on peut conclure qu'il y a peu de différence et que l'adsorption de la matrice des ERUs est très similaire quelle que soit l'ERU considérée. La vitesse d'adsorption du COD est donc principalement influencée par la macropollution organique (acides humiques et fulviques) contenue dans les ERUs et non par le dopage en micropolluant tant que ce dernier représente moins de 16% en C.

### **Conclusions :**

L'adsorption sur une grande quantité de catalyseur de micropolluants cibles, i.e. le diuron et la carbamazépine montre que le profil cinétique peut être représenté par le modèle de Ho et McKay du pseudo second ordre. Des paramètres de vitesse d'adsorption ont ainsi été déduits. Les concentrations initiales en micropolluants ont un réel impact sur la vitesse d'adsorption de ces micropolluants : la quantité maximale adsorbée sur le catalyseur augmente avec la concentration initiale en micropolluants, et le débit liquide ne semble pas avoir d'influence sur cette quantité dans une certaine limite.

Les constantes de vitesse du pseudo-second ordre diminuent sensiblement avec l'augmentation de la concentration initiale. L'augmentation du débit liquide semble accroître la constante de vitesse probablement en facilitant le transfert liquide-solide.

De manière globale, la carbamazépine et le diuron sont totalement adsorbés par le catalyseur, et l'adsorption du diuron est particulièrement rapide devant celle la carbamazépine.

L'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption de la matrice organique des ERUs et des micropolluants sur les deux catalyseurs a permis d'en déduire des paramètres caractéristiques de ce processus, afin d'appréhender l'ozonation catalytique d'un effluent réel et de micropolluants dont l'étude suit.

### V.3. Ozonation catalytique de micropolluants dans des effluents réels

L'analyse d'un large panel de micropolluants a été réalisée pour différentes expériences dont les conditions sont détaillées Tableau V.17 et Figure V.17 : ADS\_CC\_μ, OC\_CC\_μ1, OC\_CC\_μ2, OC\_CC\_μ3.

Les temps de contact sont faibles : une expérience d'adsorption a été réalisée pendant 3 minutes de temps de contact (soit 15 minutes de durée de fonctionnement comme pour les expériences rapportées au Chapitre IV), ainsi qu'une expérience d'ozonation catalytique avec injection d'ozone dès le début. Deux expériences supplémentaires d'ozonation catalytique ont été réalisées avec 10 et 20 minutes de temps de contact dans les mêmes conditions. Les expériences ont été effectuées sur le catalyseur calciné avec une hauteur de 50 cm et une masse de 558,4 g.

L'eau usée (ERU1) étudiée est prélevée en sortie de clarificateur secondaire.

*Tableau V.17. Conditions opératoires des expériences avec analyse de micropolluants*

	ADS_CC_μ	OC_CC_μ1	OC_CC_μ2	OC_CC_μ3
<b>t<sub>c</sub> (min)</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>ERU</b>	<b>ERU1</b>			
<b>Q<sub>G</sub> CNTP</b>	-		<b>6 L.h<sup>-1</sup></b>	
<b>[O<sub>3</sub>]<sub>G,IN</sub> mg.L<sup>-1</sup></b>	-		<b>102+/1</b>	
<b>Q<sub>L</sub></b>		<b>40 L.h<sup>-1</sup></b>		
<b>V<sub>ERU</sub></b>		<b>1,25 L</b>		

Des échantillons ont été prélevés au début et à la fin de chaque expérience afin de quantifier :

- D'une part les paramètres globaux : le pH, le COD, le CID, l'absorbance UV et la DCO
- D'autre part les concentrations en micropolluants déterminées par la technique HPLC-MS-MS



### V.3.1. Performances globales

Pour rappel, les principaux résultats globaux de caractérisation de l'ERU avant et après traitement sont détaillés Tableau V.18.

Tableau V.18. Principaux résultats sur les paramètres globaux

		pH	COD (mg.L <sup>-1</sup> )	CID (mg.L <sup>-1</sup> )	DCO (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	Cl <sub>min</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Dose O <sub>3</sub> introduite (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ΔO <sub>3</sub> /ΔDOC (mg.mg <sup>-1</sup> )
<b>Initial</b>	<b>ERU 0</b>	7,37	4,76	52,41	18	-	-	-
<b>Adsorption</b>	<b>ADS_CC_μ</b>	7,79	1,70	24,43	3	-	-	-
<b>Ozonation catalytique</b>	<b>OC_CC_μ1</b>	7,71	2,15	27,30	1	3,34	89,3	34,2
	<b>OC_CC_μ2</b>	7,66	1,88	26,67	2	10,11	235,5	81,7
	<b>OC_CC_μ3</b>	7,84	1,39	23,10	1	24,19	471,0	140,0

### V.3.2. Performance d'élimination des micropolluants

#### V.3.3. Analyses micropolluants par HPLC-MS-MS

Les différentes expériences ont été analysées par HPLC-MS-MS, afin de détecter et quantifier les micropolluants spécifiques, au moyen de deux types d'extraction et deux types d'ionisation (positive et négative).

Le 0 résume ainsi les principaux résultats ainsi que les limites de détection et quantification associées, les différentes concentrations étant exprimées en nanogrammes par Litre :

Tableau V.19. Résultats et limite de quantification et de détection des micropolluants

Molécule	Extraction, Ionisation	LOD	LOQ	ERU secondaire	ADS_CC_μ	OC_CC_μ2	OC_CC_μ3	OC_CC_μ4
α-Estradiol	E1F1_neg	2,2	7,1	-	-	-	-	-
Alachlore	E1F2_pos	70,6	233	-	-	-	-	-
Ampiciline	E2_pos	6,1	20	-	-	-	-	-
Androsténédione	E1F1_pos	3,8	4,8	-	-	-	-	-
Aténolol	E1F1_pos	7	23	<b>432,5</b>	25,4	-	-	-
Atrazine	E1F2_pos	38,2	126	<LOQ	<LOQ	-	-	-
β-Estradiol	E1F1_neg	2,2	7,1	-	-	-	-	-
Bézafibrate	E2_pos	1,5	5	52	52,6	-	-	-
BPA	E1F1_neg	16,7	50	-	-	-	-	-
Carbamazépine	E1F1_pos	0	0,1	<b>270</b>	<b>180,5</b>	2,7	1,2	-
Chlorfenvinphos	E1F2_pos	53,9	178	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	E1F2_pos	11,7	38,7	-	-	-	-	-
Chlortétracycline	E2_pos	9	29,8	-	-	-	-	-
Ciprofloxacine	E1F2_pos	24,5	28,2	34,4	-	-	-	-
Danofloxacine	E1F2_pos	4,1	13,4	74,1	72,7	68,7	71,7	76,4
Diclofénac	E1F2_pos	130	171	<b>747,5</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dicyclanil	E1F1_pos	0,5	7,5	<LOQ	-	-	-	-
Difloxacine	E1F2_pos	14,8	48,8	60,5	61,8	60,1	61,1	59,7
Diuron	E1F1_pos	2,2	7,4	<b>348,5</b>	<b>167,5</b>	-	-	-
Econazole	E2_pos	0,5	1,8	-	-	-	-	-
Enrofloxacine	E1F2_pos	9	29,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
*Erythromycine	E1F1_pos	1,2	3,7	>LOQ	>LOQ	-	-	-
Estriol	E1F1_neg	233,3	700	-	-	-	-	-
Estrone	E1F1_neg	0,4	1,2	-	-	-	-	-
Fénofibrate	E2_pos	1,6	5,2	-	-	-	-	-
Florfenicol	E1F1_neg	0,1	0,2	-	-	-	-	-
Fluvoxamine	E2_pos	0,6	2,1	-	-	-	-	-
Furosémide	E1F2_neg	285	414	<LOQ	-	-	-	-
Gestodène	E1F1_pos	2,4	8	-	-	-	-	-
Ibuprofène	E1F2_neg	4,8	9,8	-	-	-	-	-
Isoproturon	E1F2_pos	2,6	8,6	-	-	-	-	-
Kétoprofène	E2_pos	5,4	17,8	97,6	51,2	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Levonorgestrel	E1F1_pos	4	13,3	-	-	-	-	-
Lorazépam	E1F1_pos	0,2	0,5	19,4	<LOQ	<LOQ	-	-
Marbofloxacine	E1F2_pos	1,1	3,7	10,9	10,9	10,3	12	-
Métronidazole	E2_pos	9,1	30,2	<b>216</b>	194	-	-	-
Monensin	E1F1_pos	0,4	1,2	-	-	-	-	-
Naproxène	E2_pos	5,7	18,7	<b>145</b>	41,9	-	-	-
Narasine	E1F1_pos	0,5	1,5	-	-	-	-	-
n-nonylphénol	E1F1_neg	2	4,9	-	-	-	-	-
4r-nonyl-phénol	E1F1_neg	60,6	200	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Norethindrone	E1F1_pos	3,8	12,4	-	-	-	-	-
Norfloxacine	E1F2_pos	13,1	43,3	65,8	-	-	-	N
Orbifloxacine	E1F2_pos	75,8	250	-	-	-	-	-
Oxazépam	E1F1_pos	3,2	9,6	<b>1145</b>	<b>320</b>	16,4	-	-
Oxytétracycline	E2_pos	2,5	8,4	-	-	-	-	-
Paracétamol	E1F1_pos	75,9	130,3	<LOQ	<LOQ	-	-	<LOQ

Chapitre V – Application aux ERUs pour l'élimination des micropolluants persistants

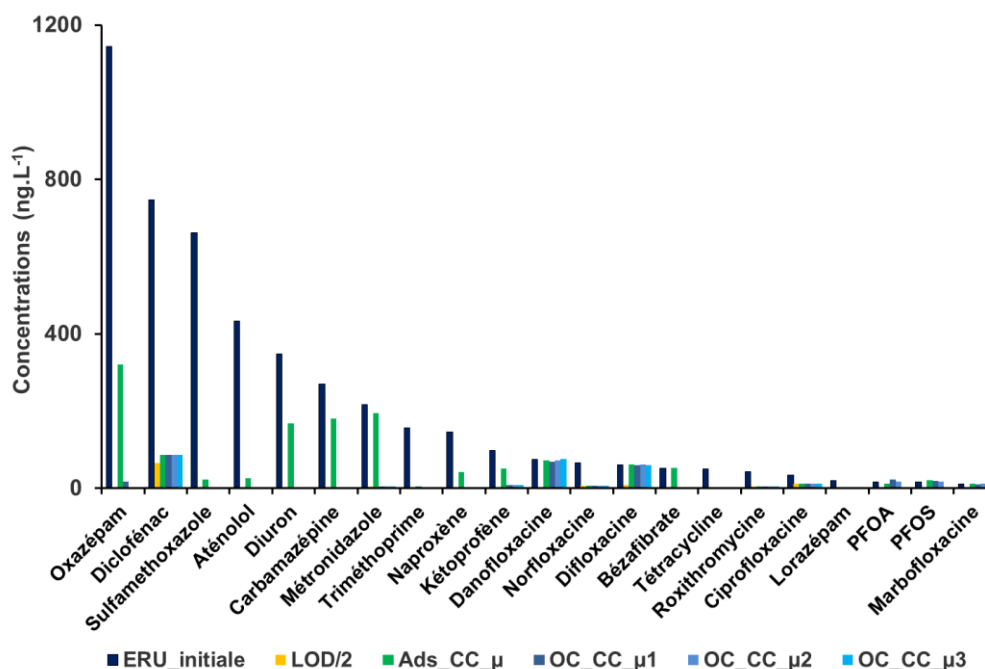
<b>para-teroctylphénol</b>	E1F1_neg	39,4	130	-	-	-	-	-
<b>Pénicilline</b>	E1F2_pos	13,8	45,4	-	-	-	-	-
<b>Pentachlorophénol</b>	E1F2_neg	1	3	<LOQ	-	-	-	-
<b>PFOA</b>	E1F2_neg	6,2	7,4	16,9	11,8	22,5	17	-
<b>PFOS</b>	E1F2_neg	6,7	7,2	15,6	21,3	19,7	17,3	<LOQ
<b>Progestérone</b>	E1F1_pos	3,8	8	-	-	-	-	-
<b>Propranolol</b>	E2_pos	0,2	0,6	<LOQ	<LOQ	-	-	-
<b>Roxithromycine</b>	E1F1_pos	9,4	10,6	42,6	-	-	-	-
<b>Simazine</b>	E1F2_pos	45,6	150,3	-	-	-	-	-
<b>Sulfabenzamide</b>	E1F2_pos	7,9	25,9	-	-	-	-	-
<b>Sulfadiazine</b>	E1F2_pos	7,2	14,9	<LOQ	<LOQ	-	-	-
<b>Sulfadimérazine</b>	E1F2_pos	7,6	25,1	-	-	-	-	-
<b>Sulfadiméthoxine</b>	E1F2_pos	1,6	5,2	-	-	-	-	-
<b>Sulfameter</b>	E1F2_pos	1	2,2	-	-	-	-	-
<b>Sulfaméthoxazole</b>	E1F2_pos	0,4	1	<b>661,5</b>	21,9	-	-	-
<b>Sulfanilamide</b>	E1F2_pos	113,3	340	-	-	-	-	-
<b>Sulfathiazole</b>	E1F2_pos	1	1,3	<LOQ	-	-	-	-
<b>Testostérone</b>	E1F1_pos	6	15	-	-	-	-	-
<b>Tétracycline</b>	E2_pos	0,7	2,3	50,2	-	-	-	-
<b>Triméthoprime</b>	E1F1_pos	6,8	8,2	<b>156,5</b>	<LOQ	-	-	-
<b>Tylosine</b>	E1F1_pos	3	9,8	<LOQ	-	-	-	-

Légende : E1F2\_neg : Extraction 1, ionisation négative, E1F2\_pos : Extraction 1, ionisation positive, E1F1\_pos : Extraction 1, ionisation positive, E2\_pos : Extraction 2, ionisation positive, LOD : Limite de détection, LOQ : Limite de quantification, - : non détecté. Toutes les concentrations sont en ng.L<sup>-1</sup>.

\*La molécule Erythromycine a été détectée dans les échantillons « 0 » et « 1 » (> LOQ) mais il n'a pas été possible de les quantifier pour des raisons d'étalonnage.

Sur 68 molécules recherchées, 21 sont quantifiées dans l'eau issue de traitement secondaire biologique. Les différents micropolluants quantifiés sont tous présents à des concentrations inférieures au µg.L<sup>-1</sup> sauf l'oxazépam. Les composés cibles dont le choix est exposé précédemment sont bien détectés dans les eaux : diclofénac, carbamazépine, diuron et kétoprofène. L'ensemble correspond à différentes familles (pesticides, pharmaceutiques, hormones, etc).

Les concentrations les plus élevées dans l'ERU initiale correspondent au sulfaméthoxazole ( $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), à l'oxazépam ( $1,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), au naproxène ( $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), au métronidazole ( $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), au kétoprofène ( $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), au diuron ( $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), au diclofénac ( $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), à la carbamazépine ( $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et à l'aténolol ( $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Elles sont visibles sur la Figure V.27.



**Figure V.27.** Concentration des micropolluants dans l'ERU initiale, lors de l'adsorption et lors des différentes expériences d'ozonation catalytique, et limite de détection/2

Par convention usuelle, les taux d'élimination des polluants peuvent être calculés pour les composés quantifiés dans l'eau usée en considérant :

- Les concentrations finales obtenues
- Les concentrations finales prises égales à LOQ/2 lorsque le composé est détecté mais non quantifié, prises égales à LOD/2 lorsque le composé n'est pas détecté.

Les taux d'élimination des polluants les plus résistants sont présentés Figure V.28. Par rapport à la convention de calcul, les résultats doivent être examinés en considérant les limites d'analyses. En effet, une forte LOD ou LOQ peut conduire à un taux d'élimination largement sous-estimé pour peu que la concentration dans l'eau après traitement secondaire biologique en soit proche. C'est le cas de la ciprofloxacine, de la difloxacine et de la norfloxacine en particulier pour lesquels les résultats sont donc moins fiables.

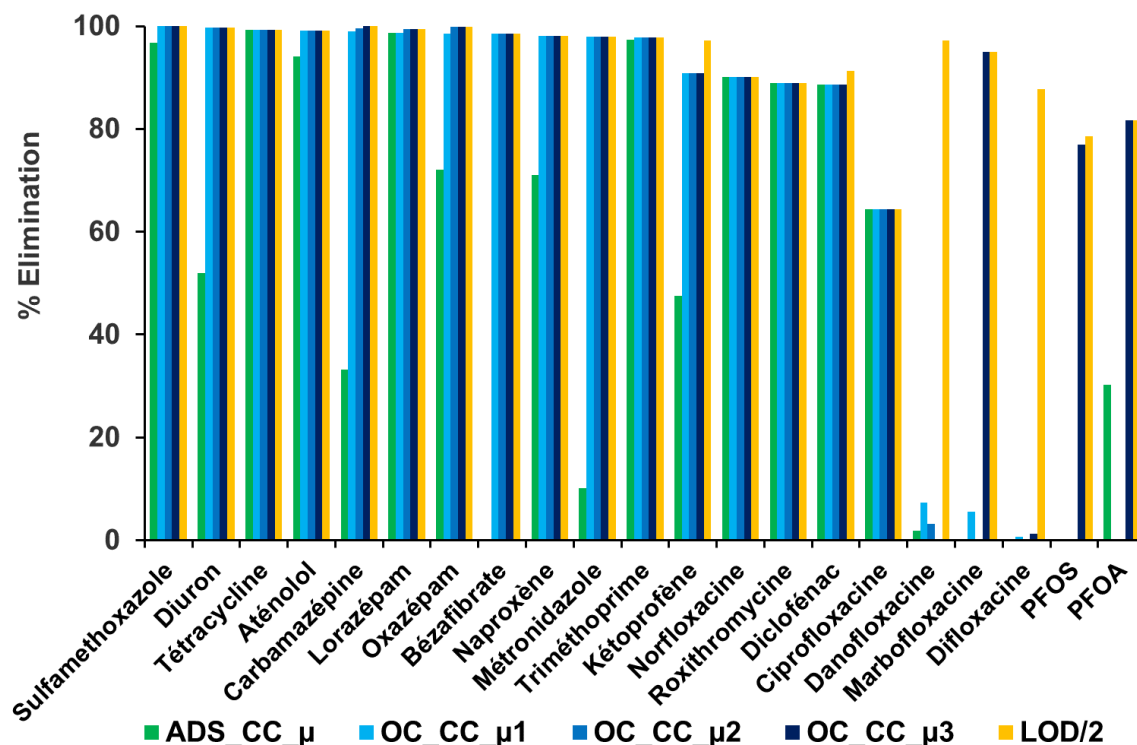


Figure V.28. % d'élimination des polluants présents dans l'effluent secondaire

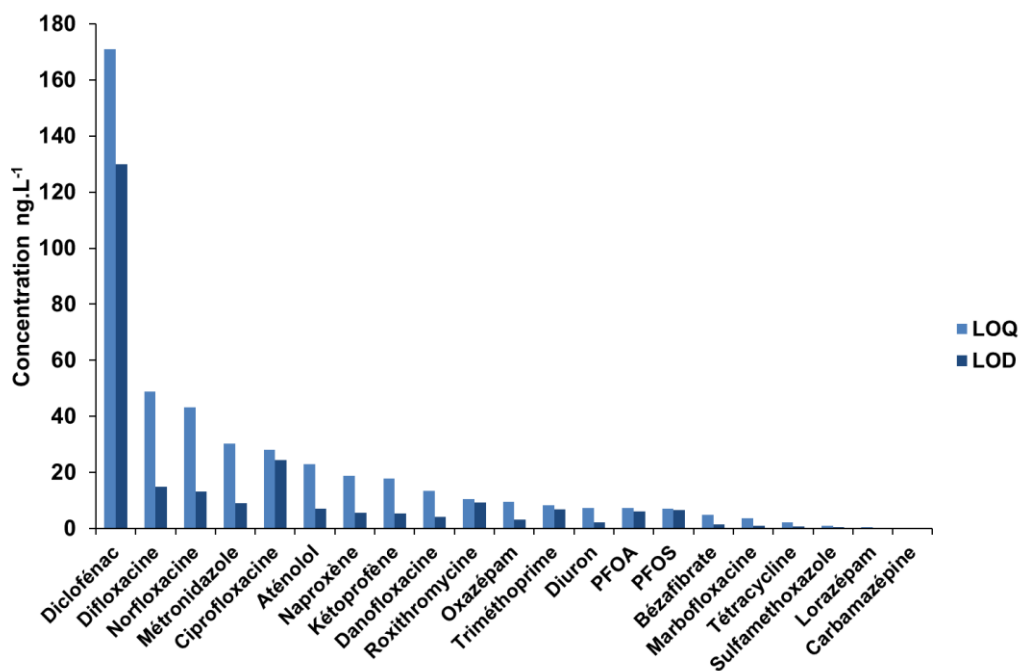


Figure V.29. LOQ et LOD des composés quantifiés dans l'ERU secondaire

L'étape d'adsorption est particulièrement efficace sur la tétracycline, le lorazépam, le triméthoprim, le sulfaméthoxazole, l'aténolol, la norfloxacine, la roxithromycine, le diclofénac et l'oxazépam pour lesquels le taux d'élimination est supérieur à 80 %. Le résultat concernant le diclofénac est conforme à l'étude précédente des équilibres d'adsorption.

Elle se révèle peu efficace voire inefficace sur la carbamazépine, le PFOA, le métronidazole, la danofloxacin, la marbofloxacin, le bézafibrate, la difloxacin et le PFOS pour lesquels le rendement d'élimination est inférieur à 40 %.

Entre les deux, se situent le naproxène, la ciprofloxacine, le diuron et le kétoprofène.

La plupart des polluants (15 sur 21) sont éliminés à plus de 80 % lors de l'ozonation catalytique, dès trois minutes de temps de contact. L'ozonation catalytique semble donc être une solution adaptée pour ces polluants.

Les composés présents dans les ERUs et les plus résistants à l'ozonation catalytique sont la danofloxacin, la marbofloxacin, la difloxacin, le PFOS et le PFOA avec des rendements d'élimination inférieurs à 10 %.

Par rapport à l'adsorption à un même temps de contact, l'ozonation catalytique améliore grandement les rendements d'élimination comme résumé Tableau V.20. L'amélioration concerne toute la gamme des composés.

*Tableau V.20. Performances comparées de l'adsorption et de l'ozonation catalytique pour un temps de contact de 3 minutes*

<b>Nombre de substances</b>	<b>Adsorption</b>	<b>Ozonation catalytique</b>
<b>Elimination &gt; 80 %</b>	9	15
<b>40 % &lt; Elimination &lt; 80 %</b>	4 (dont ciprofloxacine)	1 (ciprofloxacine)
<b>Elimination &lt; 40 %</b>	8 (dont difloxacin)	5 (dont difloxacin)

Concernant l'ozonation catalytique, l'application d'un temps de contact plus élevé se révèle bénéfique pour la marbofloxacin, le PFOA et le PFOS pour lesquels le rendement d'élimination augmente à plus de 75 %. La plupart des composés avaient disparu dès 3 minutes de temps de contact. La famille des fluoroquinolone reste cependant résistante à l'ozonation catalytique.

Le comportement des composés en fonction du procédé étudié peut s'analyser en fonction des propriétés des substances comme développé dans les modèles prédictifs 'relation quantitative structure à activité' dans le domaine de l'ozonation et des procédés d'oxydation avancée, sur la base des critères résumés Tableau V.21 (Jin 2012). L'inventaire des propriétés est donné Tableau V.21.

Tableau V.21. Critères d'analyse des polluants pour différents procédés

Procédé de traitement	Mécanismes d'élimination	Descripteur des molécules
<b>POAs et Ozonation</b>	Groupes fonctionnels	Nombre de doubles liaisons conjuguées Nombre de doubles liaisons non conjuguées Nombre d'amines primaires et secondaires Nombre de groupes phénoliques
	Energie de réaction	HOMO*, LUMO*, HOMO-LUMO gap (GAP), Polarisabilité
	QSPR modèles empiriques	Masse molaire Diffusivité Index des insaturations
<b>Processus d'adsorption</b>	Interactions de Van der Waals	Masse molaire Longueur de la molécule Rapport longueur/ largeur
	Interaction hydrophobique	logKow, logS, logD
	Interaction électrostatique	Polarisabilité
	Liaison hydrogène	Accepteur ou donneur de liaison hydrogène
	Transfert de masse	Diffusivité

Trois phénomènes participent au procédé d'ozonation catalytique : l'adsorption, l'ozonation directe et l'oxydation catalytique.

En référence, dans le cas de l'ozonation simple, l'ozone attaque sélectivement les systèmes organiques avec une forte densité d'électrons, ce qui est le cas lors de la présence de groupes fonctionnels type double liaisons, aromatiques activés, amines déprotonées (von Gunten, 2003). L'activation de systèmes aromatiques avec un groupe électro-donneur (-OH par exemple) mène à une augmentation des valeurs de constantes de vitesse de réaction alors que les groupes électro-attracteur (-Cl, -NO<sub>2</sub>, ...) semblent ralentir la réaction. Le groupe aminé est seulement actif dans la forme déprotonée et neutre et presque inactif sous forme protonée.

Concernant l'adsorption ce sont les forces de Van der Waals qui sont déterminantes. Elles sont liées à la taille de la molécule. La taille de l'adsorbat détermine l'accès aux pores internes et à la surface spécifique pour l'adsorption. La taille de la molécule peut être alors décrite par la masse molaire, la longueur de la molécule, sa largeur et le rapport longueur/largeur. De fait, les molécules adsorbées à moins de 40 % (carbamazépine, PFOA, métronidazole, danofloxacin, marbofloxacin, bézafibrate, difloxacin et PFOS) au cours du traitement par adsorption ont toutes des masses molaires supérieures à 350 g. mol<sup>-1</sup>. Ce critère n'est pas suffisant puisque la tétracycline est très bien adsorbée.

La valeur de LogKow représente les interactions hydrophobiques : les composés hydrophobes ont tendance à vouloir quitter la solution et s'attachent plus facilement aux sites d'adsorption (Yu et al., 1996). Le matériau catalytique à support silice est hydrophile et de ce fait l'adsorption devrait être privilégiée pour les composés à faible valeur de LogKow. C'est le cas de la tétracycline.

Au global, les interactions électrostatiques sont représentées par la polarisabilité qui contient l'information de la distribution des charges dans les molécules (Magnuson et Speth, 2005). Les liaisons hydrogène entre l'eau et l'adsorbat peuvent décroître l'affinité de l'adsorbat pour le matériau adsorbant, et les liaisons hydrogène accepteur ou donneur d'électrons sont importantes. Le transfert de matière de l'adsorbat jusqu'au site d'adsorption est un autre facteur important. Le transfert de composés en concentrations de l'ordre du  $\text{ng.L}^{-1}$  est dominé par la diffusion dans le film liquide autour du solide. Le caractère hydrophile et acide du matériau support de catalyseur est capable de faciliter ce transfert en établissant des liaisons électrostatiques faibles.

Concernant le système d'oxydation catalytique, les descripteurs spécifiques ont trait à l'affinité des composés avec le site actif cobalt du catalyseur. Le site cobalt se comporte comme un attracteur d'électrons d'autant plus qu'il est oxydé. La présence de sites donneurs d'électrons dans les molécules est donc favorable pour la réaction catalytique. Les composés aromatiques et insaturés sont des donneurs d'électrons ainsi que les composés qui contiennent des amines primaire et secondaire (bases de Lewis). Cette définition correspond à beaucoup de composés présents dans l'effluent secondaire initial : l'aténolol, le bézafibrate, la dicyclanile, le furosémide, le paracétamol, le sulfathiazole, le sulfaméthoxazole, la tétracycline, et le triméthoprim. Ces composés sont quasi-totalement éliminés par ozonation catalytique. Leur affinité pour l'adsorption simple facilite vraisemblablement le transfert à la surface du catalyseur.

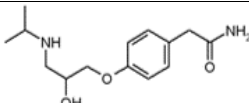
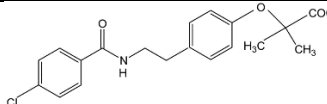
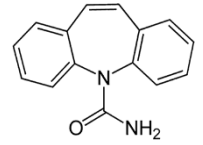
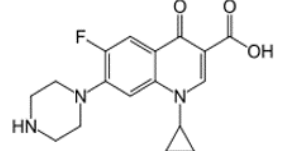
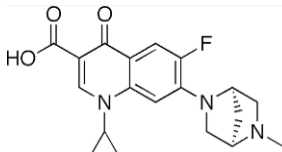
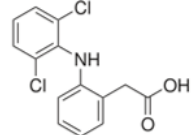
C'est ainsi que l'on observe aussi une nette amélioration du taux d'élimination pour la carbamazépine, le métrodinazole, le bézafibrate qui comportent des motifs aromatiques et une fonction amine dans l'ozonation catalytique par rapport à l'ozonation simple. A contrario, la présence de substituants attracteurs d'électrons sur les motifs insaturés des substances peut être inhibitrice. C'est le cas du PFOA et PFOS qui requièrent un temps de contact élevé en ozonation catalytique et pour lesquels l'adsorption est de plus difficile.

Les résultats concernant le PFOA et le PFOS doivent être manipulés avec précaution car la présence de ces composés lors de l'ozonation catalytique pourrait être due au passage dans les tuyaux en téflon du pilote expérimental.

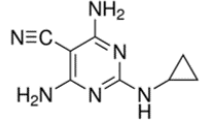
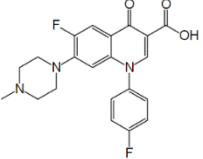
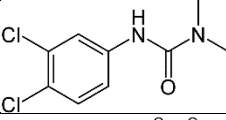
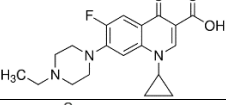
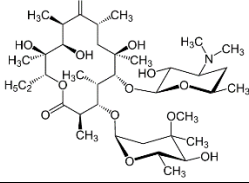
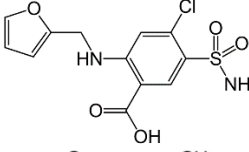
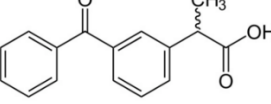
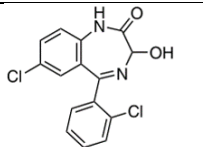
La conjugaison de tous ces phénomènes rend bien compte que, parmi les composés considérés, il n'apparaît pas de composé réellement réfractaire à l'ozonation catalytique.



**Tableau V.22.** Caractéristiques physico-chimiques des molécules détectées dans l'effluent secondaire (<http://www.drugbank.ca>; INERIS)

Structure	LogKow	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité eau (mg.L <sup>-1</sup> )	pKa	Surface polaire (Å <sup>2</sup> )	H donneur e-	H accepteur e-	Polarisabilité (Å <sup>3</sup> )	Charge	Groupe Halogéné	Amine
 <b>Aténolol</b> C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	266,34	1,33.10 <sup>4</sup> (25 °C)	9,6 Pka2 : 14,08 pka1 : 9,67	84,58	3	4	29,58	1	non	1 <sup>aire</sup> 2 <sup>aire</sup>
 <b>bezafibrate</b> C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>4</sub>	4,25	361,82	1,22 (25 °C)	3,61 Pka2 : 3,83 Pka1 : 0,84	75,63	2	4	37,53	-1	oui	2 <sup>aire</sup>
 <b>Carbamazépine</b> C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	2,45	236,27	17,7 (25 °C)	13,9	46,33	1	1	25	0	non	aromatique
 <b>Ciprofloxacine</b> C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,28	331,34	3,10 <sup>4</sup> (20 °C)	pKa <sub>1</sub> : 5,9 pKa <sub>2</sub> : 8,89	72,88	2	6	33,12	0	oui	aromatique
 <b>Danofloxacine</b> C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,44	357,37	172-205 g.L <sup>-1</sup> (25 °C)	pKa <sub>1</sub> : 6,07 pKa <sub>2</sub> : 8,56	-	-	-	-	-	oui	aromatique
 <b>Diclofénac</b> C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4,51	296,15	2,37 (25 °C) Diclofénac de sodium 50 mg/mL(25 °C)	4,16 pKa <sub>1</sub> : 4 pKa <sub>2</sub> : 2,1	49,33	2	3	27,93	-1		2 <sup>aire</sup>

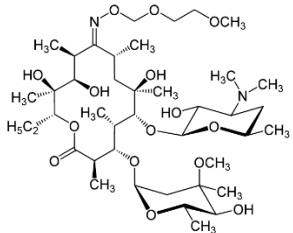
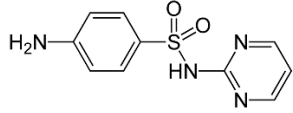
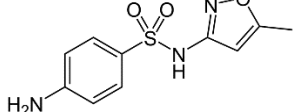
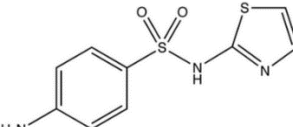
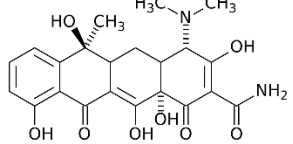
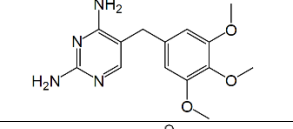
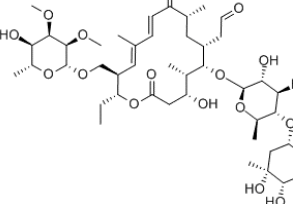
Chapitre V – Application aux ERUs pour l'élimination des micropolluants persistants

<b>Dicyclanile</b> <b>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub></b>		2,9	190,2	50000 (20°C)	4,58	114	3	6	19,67		Non	1 <sup>aire</sup> 2 <sup>aire</sup> 3 <sup>aire</sup> aromatique
<b>Difloxacine</b> <b>C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>		0,89	399,39	1330 (25°C)	pKa1 4,33 pKa2 9,05	64,09	-	-	-	-	oui	aromatique
<b>Diuron</b> <b>C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O</b>		2,87	233,09	42 (25°C)	13,55	32,34	1	1	-	-	oui	2 <sup>aire</sup>
<b>Enrofloxacin</b> <b>C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>		1,88	359,4	3400 (20°C)	pKa1 6,27 pKa2 8,3	64,09	-	-	-	-	oui	3 <sup>aire</sup> aromatique
<b>Erythromycine</b> <b>C<sub>37</sub>H<sub>67</sub>NO<sub>13</sub></b>		3,06	733,93	1,44 (25°C)	8,80	193,91	1	13	78,21	5	non	3 <sup>aire</sup>
<b>Furosémide</b> <b>C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S</b>		2,03	330,74	73,1 (30 °C)	4,25 – 1,5	122,63	3	5	30,55	-1	non	1 <sup>aire</sup> 2 <sup>aire</sup>
<b>Kétoprofène</b> <b>C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub></b>		3,12	254,28	52 (20 °C)	4,45 3,88 – 7,5	54,37	1	3	26,56	-1	Non	Non
<b>Lorazépam</b> <b>C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>		2,39	321,16	80	pKa 13 pK1 -2,2 pK2 10,61	61,69	2	3	30,33	0	oui	Aromatique

Chapitre V – Application aux ERUs pour l'élimination des micropolluants persistants

<b>Marbofloxacine</b> <b>C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>FN<sub>4</sub>O<sub>4</sub></b>		-1,11	362,36	7,5.10 <sup>3</sup> (25°C)	Pka1 : 5,77 Pka2 : 8,33	76,56	-	-	-	-	oui	Aromatique
<b>Métronidazole</b> <b>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>		-0,02	171,15	9,5.10 <sup>3</sup> 25 °	2,62	83,87	1	4	15,82	0	Non	Aromatique
<b>Naproxène</b> <b>C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub></b>		3,18	230,26	15,9 (25 °C)	4,15 4,19 – 4,8	46,53	1	3	24,81	-1	non	Non
<b>Norfloxacine</b> <b>C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>		-1,03	319,33	1,78.10 <sup>5</sup>	Pka1 : 6,23 Pka2 : 8,55	72,88	2	6	32,26	0	oui	Aromatique
<b>Oxazépam</b> <b>C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>		2,24	286,71	179	10,61 -1,5	61,69	2	3	28,38	0	oui	Aromatique
<b>Paracétamol</b> <b>C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub></b>		0,46	151,16	1,4.10 <sup>4</sup> 25 °C	9,38 9,46 - 4,4	49,33	2	2	15,52	0	non	2 <sup>aire</sup>
<b>PFOA</b> <b>C<sub>8</sub>HF<sub>15</sub>O<sub>2</sub></b>		6,44	414,07	136	0,5	37,3	-	-	-	-	oui	Non
<b>PFOS</b> <b>C<sub>8</sub>HF<sub>17</sub>O<sub>3</sub>S</b>		4,51	500,13	7,5	3,3	54,37	-	-	-	-	oui	non
<b>Propranolol</b> <b>C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub></b>		3,48	259,34	61,7 (25 °C)	9,42 14,09 9,67	41,49	2	3	29,96	1	non	2 <sup>aire</sup>

Chapitre V – Application aux ERUs pour l'élimination des micropolluants persistants

<b>Roxithromycine</b> <b>C<sub>41</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub></b>		1,7	837,05	0,02 (25 °C)	9,17	216,89	5	16	91,84	1	non	3 <sup>aire</sup>
<b>Sulfadiazine</b> <b>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S</b>		-0,09	250,28	77 (25 °C)	pKa1 : 2,00 pKa2 : 6,50	97,97	2	5	24,39	-1	non	aromati que
<b>Sulfaméthoxazole</b> <b>C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S</b>		0,89	253,28	610 (30 °C)	pKa1 : 1,90 pKa2 : 6,00	98,22	2	4	24,99	-1	non	2 <sup>aire</sup> 1 <sup>aire</sup> aromati que
<b>Sulfathiazole</b> <b>C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub></b>		0,05	255,32	373 (25 °C)	pKa1 : 2,4 pKa2 : 7,1	85,08	2	4	23,96	-1	non	2 <sup>aire</sup> 1 <sup>aire</sup> aromati que
<b>Tetracycline</b> <b>C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>		-1,30	444,43	231 (25 °C)	pKa1 : 3,3 pKa2 : 7,68 pKa3 : 9,3	181,62	6	9	43,03	-1	non	3 <sup>aire</sup> 1 <sup>aire</sup>
<b>Triméthoprime</b> <b>C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub></b>		0,91	290,32	400 25 °C	pKa1 : 1,32 pKa2 : 7,45	105,51	2	7	29,71	1	non	1 <sup>aire</sup> aromati que
<b>Tylosine</b> <b>C<sub>46</sub>H<sub>77</sub>NO<sub>17</sub></b>		1,63	916,12	5 25 °C	7,73	238,67	3	4	18,01	0	non	3 <sup>aire</sup>

Dans le paragraphe suivant, l'étude se focalise sur la détermination de l'influence de la dose d'ozone en vue d'optimisation.

#### **V.4. Application aux micropolluants en effluents dopés**

Une série d'expériences a été menée sur des effluents dopés avec de plus faibles doses d'ozone afin de se placer dans des conditions réelles comparées à la bibliographie. Elles sont décrites Tableau V.23. Les expériences ont été menées sur des ERUs, des ERUs dopées en micropolluants (95% ERU, 5% solution concentrée en micropolluants : CBZ, DCF, DIU, KTF) et de l'eau ultrapure dopée avec les mêmes micropolluants.

Chaque expérience est suivie de lavages du catalyseur avec de l'eau ultrapure.

Les variations en COD, du CID, du pH, de la DCO, de la conductivité, de l'ozone gazeux et dissous ainsi que les concentrations en micropolluants pour les effluents dopés ont été suivies au cours du temps. Les évolutions des principaux paramètres à l'étude sont détaillées Figure V.30, Figure V.31, Figure V.32, et Figure V.33.

Pour les essais sur effluents réels seuls, une diminution de la valeur du COD et du CID est observée : 43% et 44% d'élimination du COD, et 31% et 40% d'élimination du CID en 3 minutes et 5 minutes de temps de contact respectivement. Une légère baisse de conductivité (9,1% et 21,2%) et une augmentation de pH accompagnent ces évolutions. La DCO est totalement éliminée dans les deux cas (17 à 3 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>).

Pour les essais sur eau ultrapure dopée, le COD observe une diminution de la valeur de 11% et de 20% pour 3 minutes et 5 minutes de temps de contact. Le CID augmente légèrement. Le pH reste stable au cours des expériences et la conductivité est quasi nulle.

Les essais sur effluents réels dopées mènent à une diminution de la valeur du COD et du CID : 39% et 44% d'élimination du COD, et 36% et 44% d'élimination du CID pour 3 minutes et 5 minutes de temps de contact respectivement. Une légère baisse de conductivité (8% et 11%) et un pH stable accompagnent ces évolutions. La DCO est totalement éliminée dans les deux cas (15 à 6 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>).

Il y a donc peu d'influence du dopage sur l'évolution des paramètres globaux des ERUs au cours du traitement.

L'évolution des concentrations en micropolluants au cours des expériences de solutions dopées est détaillée Figure V.34, Figure V.35, Figure V.36, et Figure V.37. Les résultats sont à nuancer avec les valeurs assez élevées de limite de détection et quantification (cf. Chapitre II Matériel et Méthodes).

**Tableau V.23.** Conditions opératoires des expériences avec effluents dopés

		t réaction	V <sub>solution</sub>	Q <sub>L</sub>	Q <sub>G</sub>	[O <sub>3</sub> ] <sub>G,IN</sub>	Dose O <sub>3</sub> Appliqué	Dose O <sub>3</sub> Transferé	COD <sub>ini</sub>	CID <sub>ini</sub>	pH <sub>ini</sub>	Cond <sub>ini</sub>	DCO <sub>ini</sub>	C <sub>micropolluants</sub>					
		(min)	L	L.h <sup>-1</sup>	L.h <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>		µS.cm <sup>-1</sup>	mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>					
<b>ERU seule</b>	<b>OCD_µ1</b>	10,5	1,5	40	5	40,7	24,9	20,9	5,23	46,65	7,6	548	17	-					
	<b>OCD_µ2</b>	5,5				40,5	12,4	10,4	5,05	51,70	7,6	548	17						
<b>Eau ultrapu re + microp olluants</b>	<b>OCD_µ3</b>	10,5			1,5	40	5,5	35,7	24	20,2	1,71	0,63	7,8	2	0	CBZ 0,30 DIU 0,34 KTF 0,26 DCF 0,13			
	<b>OCD_µ4</b>	5,5						37,7	12,8	10,6	1,59	0,46	7,5	1	0	CBZ 0,37 DIU 0,37 KTF 0,25 DCF 0,16			
<b>ERU + microp olluants</b>	<b>OCD_µ5</b>	10,5						1,5	40	5,5	36,1	24,3	20,4	5,04	45,10	8,2	549	15	CBZ 0,37 DIU 0,37 KTF 0,27 DCF 0,00
	<b>OCD_µ6</b>	5,5									36,0	12,1	10,2	5,87	48,52	8,3	556	15	CBZ 0,33 DIU 0,34 KTF 0,25 DCF 0,00

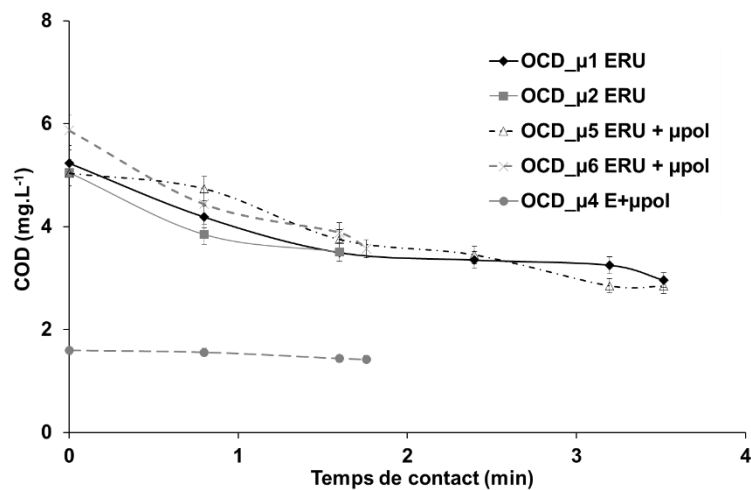


Figure V.30. Evolution du COD en fonction de  $t_c$

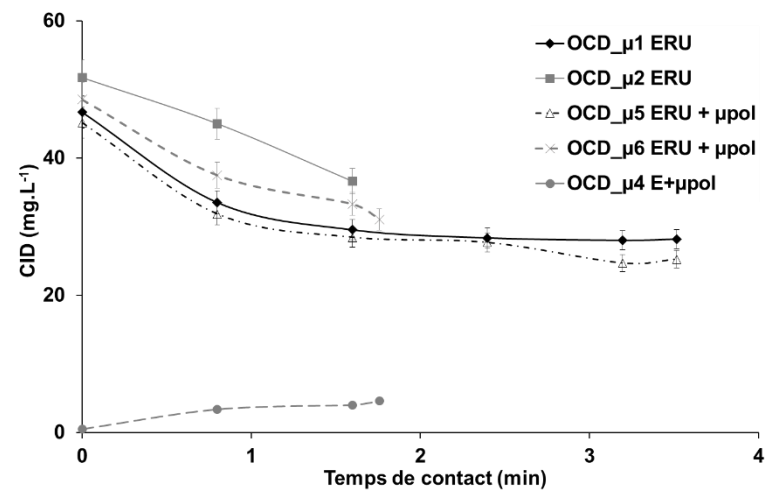


Figure V.31. Evolution du CID en fonction de  $t_c$

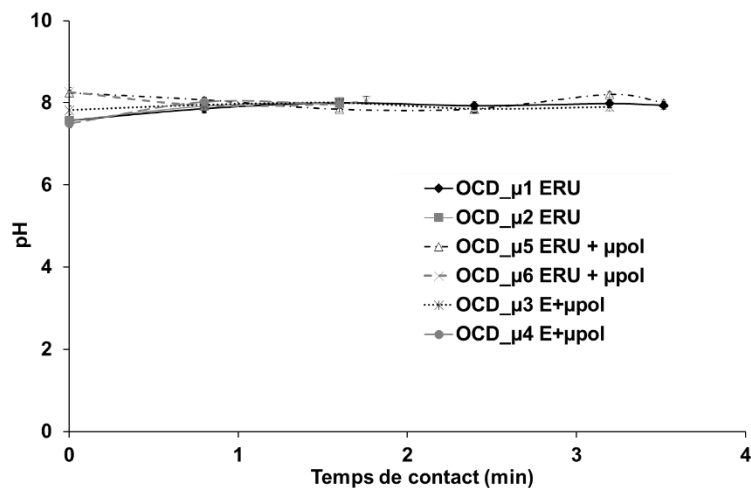


Figure V.32. Evolution du pH en fonction de  $t_c$

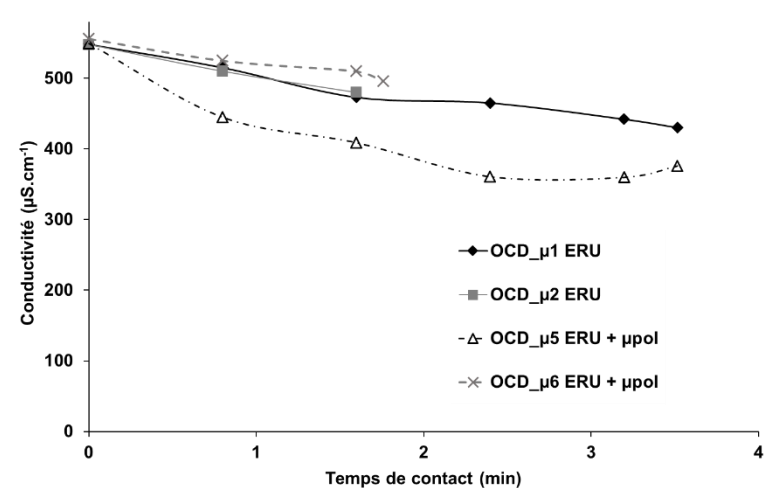


Figure V.33. Evolution de la conductivité en fonction de  $t_c$

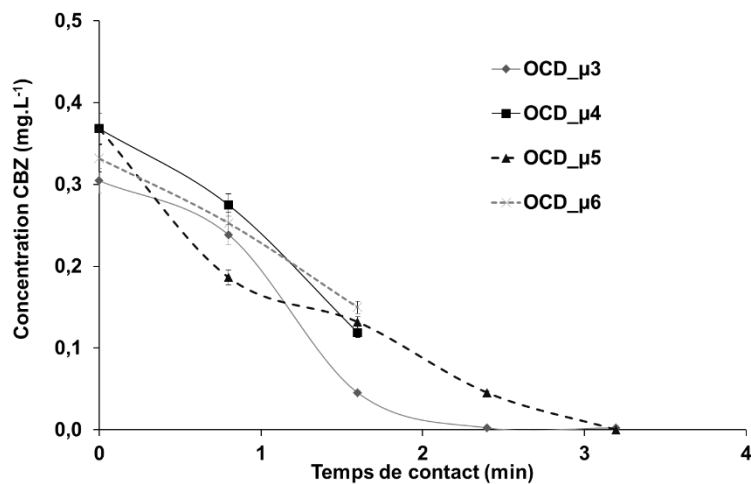


Figure V.34. Evolution de la concentration en CBZ en fonction de  $t_c$  pour la série d'expériences sur eau ultrapure et effluents dopés

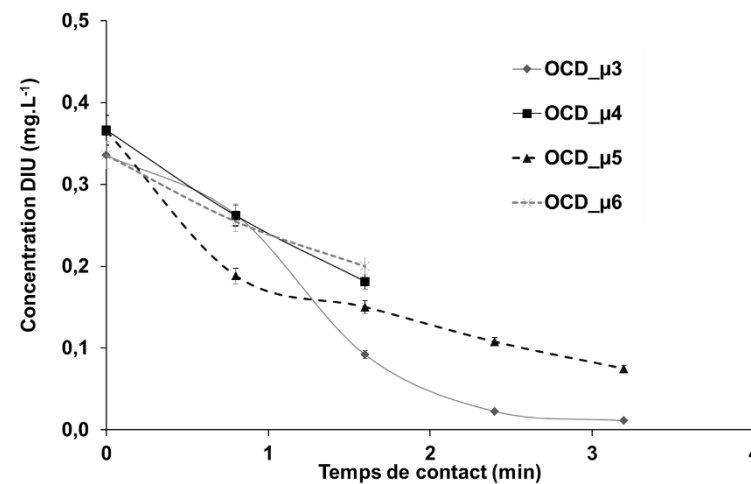


Figure V.35. Evolution de la concentration en DIU en fonction de  $t_c$  pour la série d'expériences sur eau ultrapure et effluents dopés

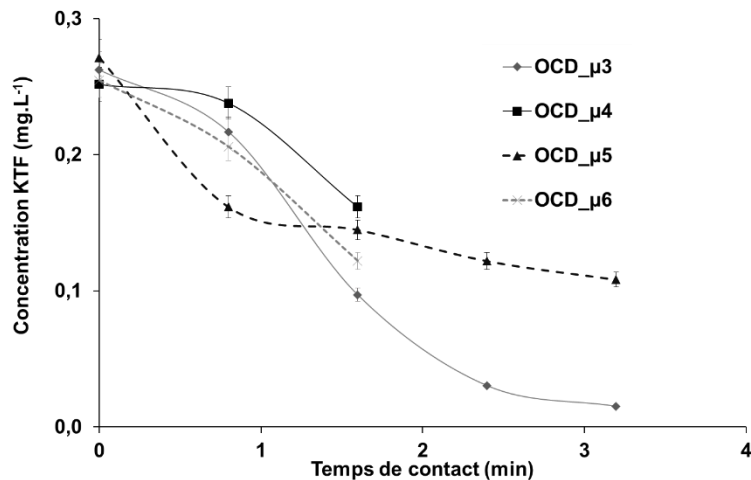


Figure V.36. Evolution de la concentration en KTF en fonction de  $t_c$  pour la série d'expériences sur eau ultrapure et effluents dopés

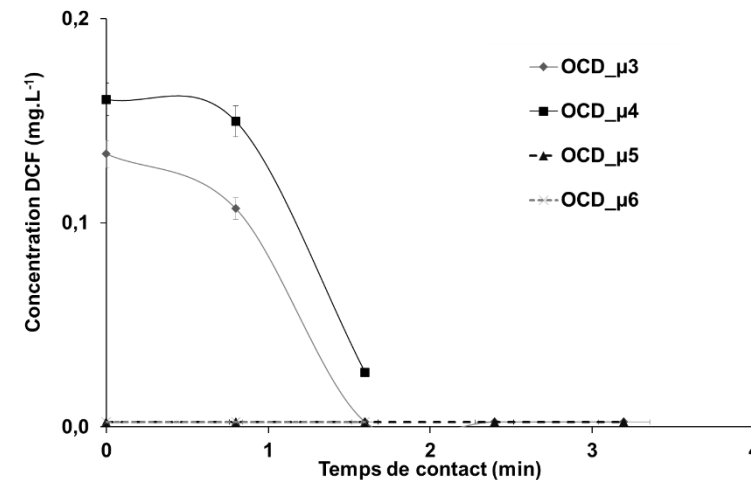


Figure V.37. Evolution de la concentration en DCF en fonction de  $t_c$  pour la série d'expériences sur eau ultrapure et effluents dopés



Le DCF semble totalement éliminé par l'ozonation catalytique et ce rapidement au bout de 1,7 minute de temps de contact dans le réacteur. Les cinétiques impliquées sont donc très rapides. Il est cependant important de noter que dans le cas des expériences sur ERUs dopées, il n'y a pas de détection initiale de DCF.

Le KTF subit une forte élimination au cours des quatre expériences, et les vitesses de réaction semblent proches dans l'eau pure et dans l'ERU. Il n'y a pas donc peu d'effet de matrice significatif. Au bout de 1,7' de temps de contact, le KTF est éliminé à 70% et il est presque totalement éliminé au bout de 3 minutes de temps de contact (98% pour eau ultrapure dopée et 94% pour ERU dopée).

Le DIU subit une forte élimination au cours des quatre expériences, et les vitesses semblent proches dans l'eau pure et dans l'ERU. Il y donc encore peu d'effet de matrice. Au bout de 1,7 minute de temps de contact, le DIU est éliminé à 75% et à 79% (ERU dopée et eau ultrapure dopée respectivement). Il n'est pas totalement éliminé au bout de 3 minutes de temps de contact (91% pour ERU dopée et 98% dans le cas de l'eau ultrapure dopée).

La CBZ subit une forte élimination au cours des quatre expériences. Là aussi, la vitesse est peu affectée par la qualité de l'eau. Au bout de 1,7 minute de temps de contact, la CBZ est éliminée à 91% et est totalement éliminée au bout de 3 minutes de temps de contact (99%).

Il est toutefois important de noter l'apparition de pics à des faibles temps de rétention correspondant vraisemblablement aux produits formés lors de l'ozonation catalytique des composés, notamment du kétoprofène,

Le Tableau V.24 détaille les constantes de vitesse obtenues pour les différents micropolluants excepté pour le diclofénac qui disparaît très rapidement.

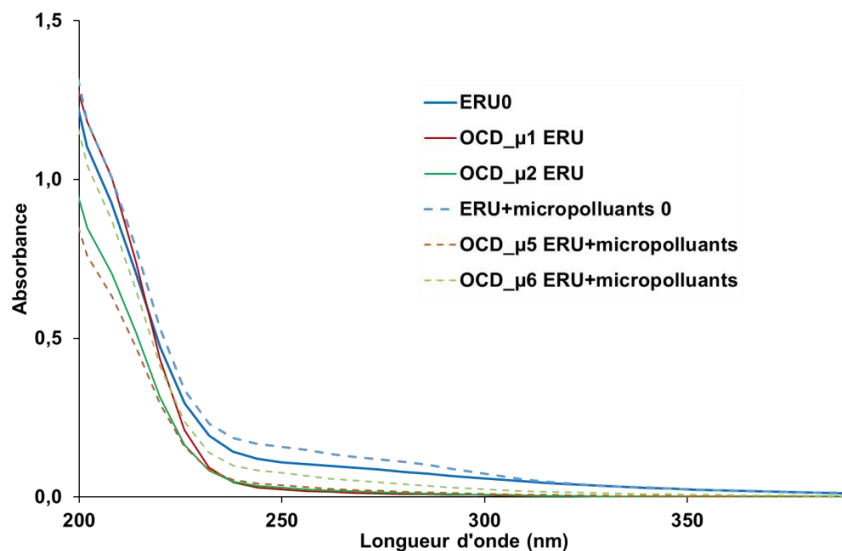
**Tableau V.24.** Constantes de vitesse globales du premier ordre pour l'ozonation catalytique des différents micropolluants (concentrations en mgC.L<sup>-1</sup>) pour 3 minutes de temps de contact

	<b>Diuron</b>	<b>CBZ</b>	<b>KTF</b>
<b>OCD_μ3 E<sub>up</sub> + μpol</b>	k <sub>DIU</sub> =1,02 min <sup>-1</sup> R <sup>2</sup> =0,9	k <sub>CBZ</sub> =1,01 min <sup>-1</sup> R <sup>2</sup> =0,8	k <sub>KTF</sub> =0,84 min <sup>-1</sup> R <sup>2</sup> =0,94
<b>OCD_μ5 ERU + μpol</b>	k <sub>DIU</sub> =0,52 min <sup>-1</sup> R <sup>2</sup> =0,95	k <sub>CBZ</sub> =0,81 min <sup>-1</sup> R <sup>2</sup> =0,9	k <sub>KTF</sub> =0,33 min <sup>-1</sup> R <sup>2</sup> =0,81

Le diuron et la carbamazépine semblent globalement avoir des vitesses d'élimination plus rapides que le kétoprofène. La carbamazépine semble s'éliminer le plus rapidement après le diclofénac.

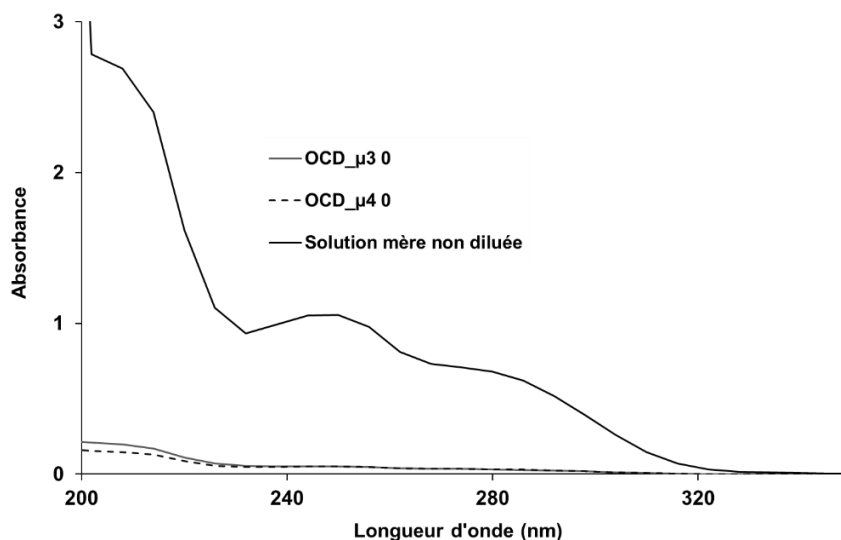
L'influence de la matrice des ERUs se révèle significative, provoquant le ralentissement des vitesses de conversion en jeu, notamment dans le cas du kétoprofène et du diuron. Il est toutefois à noter que les constantes de vitesses favorisent l'élimination des micropolluants devant celle du COD si l'on se réfère aux travaux Chapitre IV.

L'absorbance UV a été étudiée, la Figure V.38 décrit l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les différentes expériences en présence d'ERU. L'absorbance UV diminue de manière globale sur tout le spectre, notamment aux longueurs d'onde caractéristiques des aromatiques (280 nm) et des protéines (254 nm).

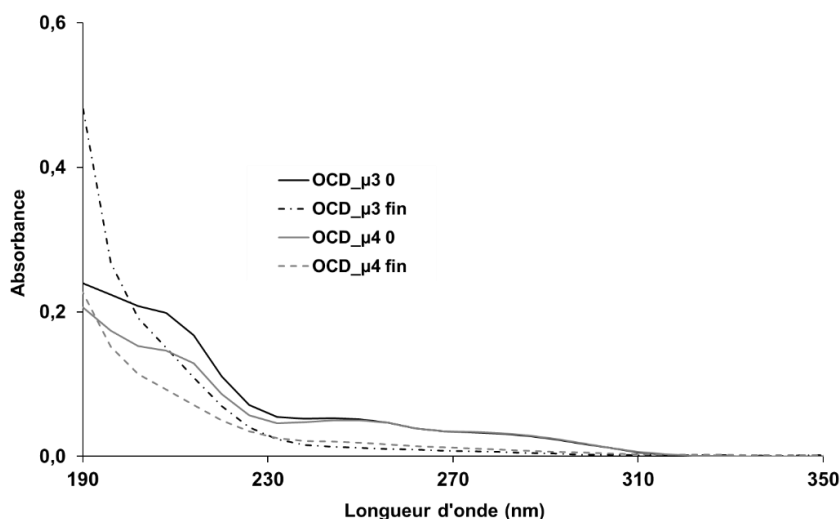


**Figure V.38.** Evolution de l'absorbance UV au cours des différentes expériences en présence d'ERU ou d'ERU dopée en micropolluants

Le spectre des effluents contenant de l'eau ultrapure avec des micropolluants (Figure V.40) a été comparé à un spectre de la solution mère 20 fois plus concentrée avec les mêmes polluants (Figure V.40 et Figure V.39).



**Figure V.39.** Spectres d'absorbance UV des solutions d'eau ultrapure dopée initiales comparées à la solution mère en fonction de la longueur d'onde



**Figure V.40.** Spectres d'absorbance UV des solutions d'eau ultrapure dopées en fonction de la longueur d'onde

La solution mère montre deux pics à 254 nm et 280 nm ainsi qu'un pic élevé à 210 nm pour les différents constituants. D'après les spectres des micropolluants obtenus au Chapitre IV, le pic de 254 nm correspond principalement au KTF et au DIU, et le pic à 280 nm correspond à la présence de CBZ et du DCF. Le pic à 210 nm est trouvé pour tous les polluants à l'étude. Ces pics sont présents dans les solutions diluées pour les expériences OCD\_μ3 et OCD\_μ4 (Figure V.40), et disparaissent lors des ozonations catalytiques, le pic principal restant étant celui à 210 nm.

En conclusion de cette partie, le Tableau V.25 détaille la consommation d'ozone enregistrée pour l'élimination de la matière organique et des micropolluants.

**Tableau V.25.** Consommation d'ozone lors de l'ozonation catalytique de polluants modèles

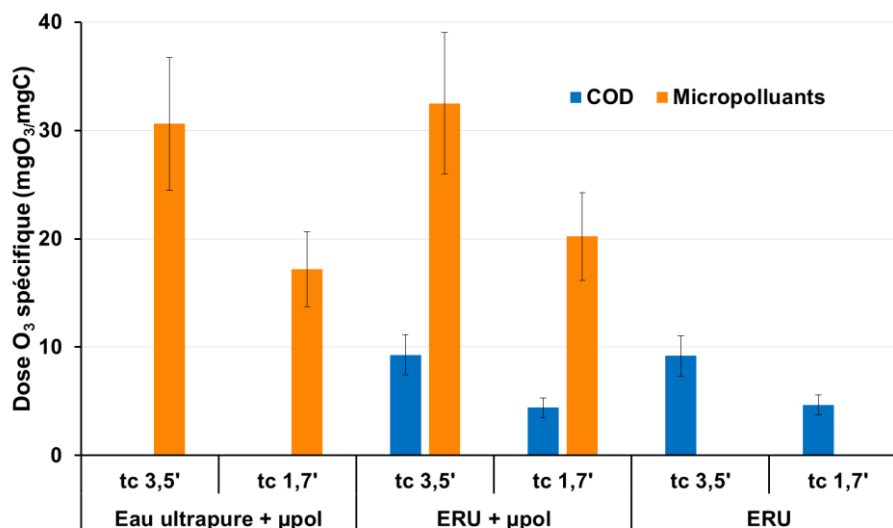
	OCD_μ1	OCD_μ2	OCD_μ3	OCD_μ4	OCD_μ5	OCD_μ6
$O_{3\text{transféré}}/C_{\text{consommé}} (gO_3 \cdot gC^{-1})$	9,19	4,66	57,6	60,48	9,28	4,41
$O_{3\text{appliqué}}/C_{\text{consommé}} (gO_3 \cdot gC^{-1})$	10,94	5,55	68,57	72	11,05	5,25
$O_{3\text{transféré}}/C_{\text{micropolluants}} (gO_3 \cdot gC^{-1})$	-	-	30,59	17,18	32,49	20,17
$O_{3\text{appliqué}}/C_{\text{micropolluants}} (gO_3 \cdot gC^{-1})$	-	-	36,42	20,45	38,68	24,02

Le paramètre de dose d'ozone spécifique est adapté pour décrire cette quantité, défini tel que :

$$Dose\ O_3\ spécifique\ (gO_3 \cdot gC^{-1}) = \frac{O_3\ transféré}{COD\ consommé} \quad \text{Equation 66}$$

La Figure V.41 présente la dose d'ozone spécifique pour l'élimination du COD global et des concentrations en micropolluants.

La dose d'ozone spécifique par rapport à la diminution globale de COD augmente dans le cas de l'expérience sur eau pure dopée en micropolluants car simultanément moins de carbone organique est éliminé alors que la consommation d'ozone peut être assurée par le catalyseur seul. La valeur –non représentative- n'est donc pas tracée.



**Figure V.41.** Dose spécifique d'ozone appliquée à l'élimination du COD et des micropolluants

Le comportement de la dose d'ozone spécifique dans le cas de l'élimination du COD global est similaire qu'il y ait dopage ou non en micropolluants lors des expériences sur effluents réels.

La dose d'ozone spécifique ramenée à l'élimination des micropolluants pour les expériences avec dopage augmente légèrement lors de la présence de la matrice des ERUs (OCD\_μ5 et OCD\_μ6) comparée aux expériences en eau ultrapure dopée (OCD\_μ3 et OCD\_μ4) pour un même temps de contact. Ceci est en corrélation avec l'étude cinétique précédemment effectuée. Compte-tenu de l'incertitude de mesure, l'effet de matrice est donc faible.

L'ensemble illustre que les réactions de la macropollution organique exprimée en COD et des micropolluants se produisent simultanément. Les aspects cinétiques privilégient la disparition des micropolluants qui contribuent aux besoins en ozone à la mesure des concentrations.

## V.5. Etude de la stabilité des catalyseurs

La stabilité des catalyseurs est un paramètre primordial pour juger de la stabilité et de l'efficacité du procédé. Il est donc indispensable d'évaluer le vieillissement du matériau catalytique au travers de la surveillance des paramètres caractéristiques de l'activité (cf. réutilisation) ainsi que des caractéristiques de l'adéquation du procédé pour un fonctionnement à l'échelle industrielle lors des expériences et des lavages/passages de gaz intermédiaires.

En effet, si un catalyseur reste théoriquement inaltéré lors d'une réaction chimique, des phénomènes variés peuvent cependant dégrader l'activité, la sélectivité ou la solidité du matériau lors de l'application pratique (Moulijn, 2001).

Les sources potentielles d'altération d'un catalyseur sont résumées Figure V.42 : Empoisonnement, poisons sélectifs, encrassement, croissance cristalline du support ou de l'espèce active, lixiviation et désactivation mécanique.

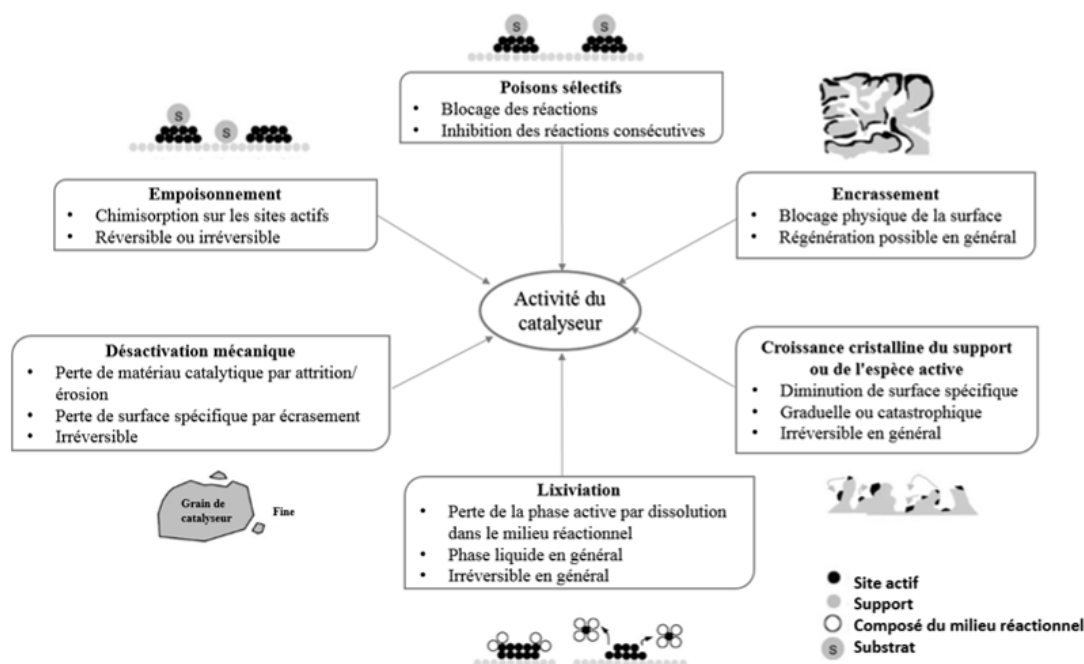


Figure V.42. Phénomènes de désactivation de catalyseurs solides, causes et effets (Moulijn, 2001)

Le suivi des signes d'altération avant mise en œuvre en conditions de réaction est détaillé dans les paragraphes suivants grâce aux paramètres du Tableau V.26 (Fontanier, 2003). Les mêmes paramètres caractéristiques des catalyseurs ont ainsi fait l'objet d'une surveillance au travers des étapes de conditionnement précédemment décrites (Chapitre III) et lors des diverses expériences.

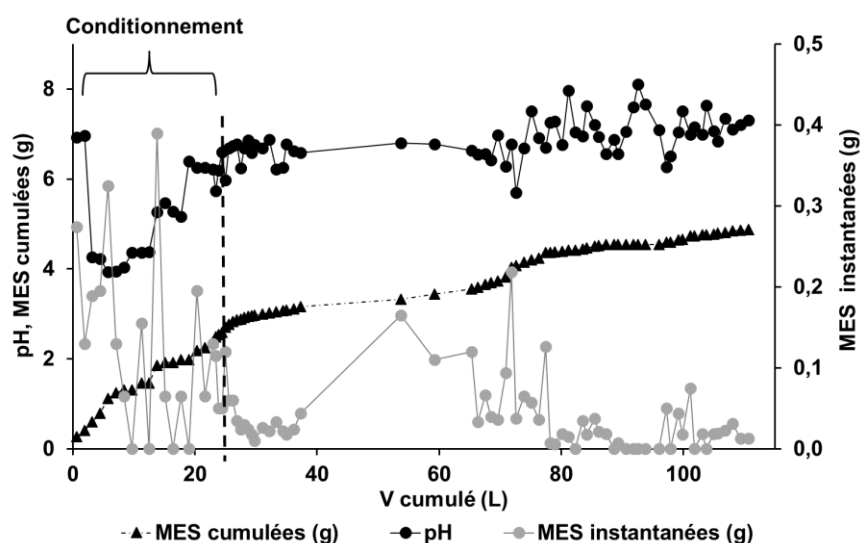
Tableau V.26. Signes d'altération du catalyseur et leurs causes

Signe d'altération	Cause
Pertes en cobalt dissous	Lixiviation
Pertes en COD, CID	Lixiviation
Pertes en MES	Attrition, érosion
Evolution de la granulométrie, densité, friabilité	Attrition, érosion
Evolution de la surface spécifique, volume poreux	Collapse des pores, dépôt, encrassement

### V.5.1. Catalyseur non-calciné

#### V.5.1.1. Evolution des MES, du Co, et du pH

L'évolution des MES et du pH a été suivie tout au long des expériences conformément aux remarques du Chapitre III. En effet, les pertes en MES étaient apparues problématiques lors du conditionnement du catalyseur. La Figure V.43 présente l'évolution des pertes en MES, instantanées et cumulées et du pH au cours des différentes expériences effectuées sur le catalyseur.



*Figure V.43. Evolution des MES et du pH au cours des différentes expériences sur le catalyseur non-calciné*

Les pertes en MES se produisent au début de chaque expérience lors des étapes de conditionnement du catalyseur comme vu précédemment. Cependant, elles continuent plus doucement lors de la mise en œuvre des expériences d'ozonation catalytiques sur le catalyseur. Cela peut alors être problématique pour une application aux STEPs réelles. La valeur des pertes en MES cumulées est de 4,87 g à la fin de la série d'expériences sur le catalyseur non-calciné soit 0,7% de la masse de catalyseur pour un volume d'eau traversant cumulé de environ 100 L. Une baisse en pH est observée au début du conditionnement réalisé en eau ultrapure suivie d'une stabilisation au cours des expériences, avec pH final autour de 7,1, i.e. la valeur de l'eau introduite (ERU1 ou ERU2).

Il est aussi important de vérifier l'intégrité du catalyseur en cobalt (Figure V.44). En effet, si le catalyseur observe trop de pertes en cobalt dissous, cela est susceptible d'influencer son activité dans l'ozonation catalytique de la matière organique.

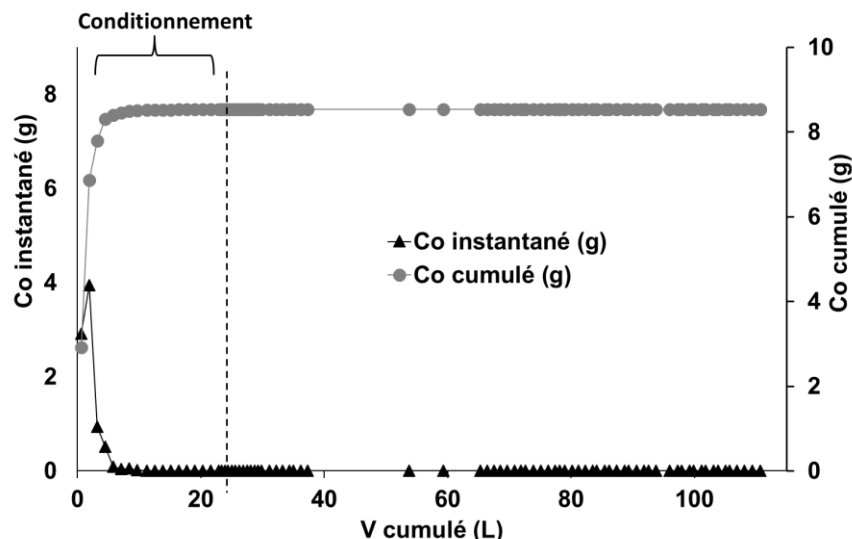


Figure V.44. Evolution de cobalt au cours des différentes expériences sur le catalyseur non-calciné.

Les pertes en cobalt deviennent nulles après les 23 litres de lavages ( $LOD = 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) lors du conditionnement du catalyseur. La valeur des pertes en cobalt cumulées est de 8,54 g, soit 35% de la valeur initiale. Le cobalt restant est bien adsorbé à la surface du catalyseur lors de la mise en œuvre de l'ozonation catalytique et n'est pas sujet à la lixiviation.

### V.5.1.2. Evolution de l'activité

Une expérience test a été répétée au cours de cette étude, et permet de vérifier si l'efficacité du catalyseur sur la décomposition de l'ozone est altérée au cours du temps et de son utilisation. Les conditions opératoires sont  $Q_G = 20 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 40 \text{ L.h}^{-1}$  et  $[O_3]_{G,IN} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cet expérience a été répétée sur différentes matrices : ERU, Eau ultrapure, ERU et eau ultrapure dopées en micropolluants (diuron et CBZ). La Figure V.45 présente ainsi l'évolution du taux d'ozone transféré dans ces conditions opératoires, à différents temps d'utilisation du catalyseur.

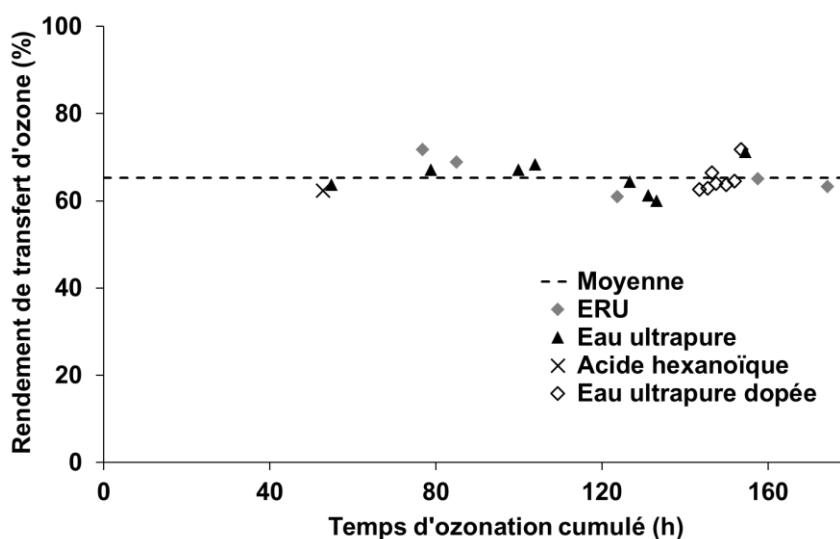


Figure V.45. Evolution du rendement de transfert en fonction du temps d'ozonation cumulé lors de d'expériences similaires sur le catalyseur NC

Les valeurs obtenues oscillent autour de 65% (à +/-3%) de transfert et le taux de transfert peut être considéré constant au cours de l'utilisation du catalyseur non-calciné. L'influence des matrices expérimentales (ERU, eau ultrapure, eau ultrapure dopée) n'a pas de grand impact sur le transfert de l'ozone qui est gouverné par le catalyseur.

La Figure V.46 montre le suivi des bilans carbone au cours des expériences avec ERU sur le catalyseur NC en vue de détecter un éventuel encrassement par adsorption irréversible, pour des expériences effectuées dans les mêmes conditions, i.e.  $U_L=40 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $U_G=40 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $[\text{O}_3]_{\text{G,IN}}=100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

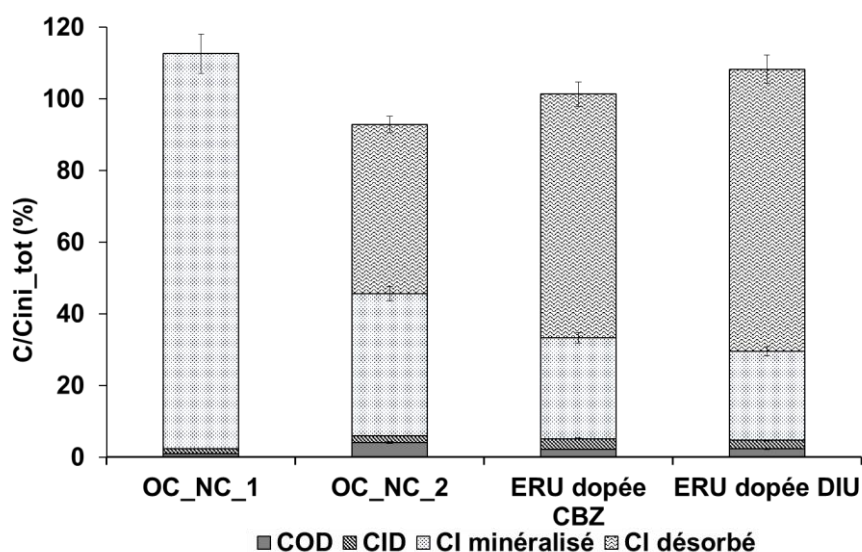


Figure V.46. Suivi des bilans carbone au cours du temps pour le catalyseur NC

L'évolution des bilans carbone au cours des différentes expériences montre que tout le carbone introduit est récupéré au cours des expériences, mais que la part de carbone recouvert directement après expérience diminue sensiblement au cours du temps. Cela signifie que le catalyseur désorbe moins bien le CI au cours du temps. Des étapes supplémentaires de lavages et de d'oxydation permettent alors de récupérer tout le carbone initialement introduit. Tout le carbone initial est ainsi retrouvé après ces étapes.

Au global, aucune perte d'activité n'est observée au cours du temps : le taux d'élimination du COD reste constant aux variations de conditions et de caractérisation près.

Le manque au bilan diminue ce qui montre qu'il n'y a pas d'adsorption irréversible.

La mise en œuvre du catalyseur non-calciné conditionné pour des expériences d'ozonation catalytique n'observe pas de pertes supplémentaires en cobalt ni d'influence sur le pH. Cependant, les valeurs de concentrations en MES dans les eaux traitées suivent une faible mais constante augmentation, témoignant vraisemblablement l'attrition du catalyseur au cours du temps.



## V.5.2. Catalyseur calciné

### V.5.2.1. Evolution des MES, du Co, du pH

De même que pour le catalyseur non-calciné, le suivi des MES est représenté Figure V.47. Il est important de noter que le catalyseur calciné n'avait pas été préalablement tamisé contrairement au catalyseur non-calciné. Une étape supplémentaire de « chassage » de particules fines a donc été mise en œuvre, permettant alors une bonne circulation de flux et des conditions opératoires similaires à précédemment. La valeur de cette étape en MES est de 6,17 mg.

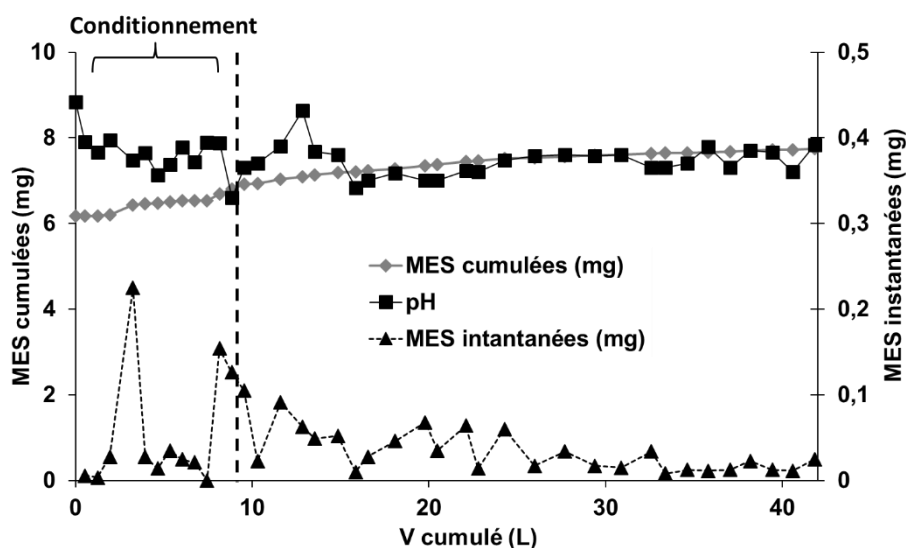


Figure V.47. Evolution des MES et du pH au cours des différentes expériences sur le catalyseur calciné

Les pertes en MES sont importantes au départ mais diminuent au cours du temps jusqu'à une concentration de  $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ . Le catalyseur semble donc atteindre une limite dans les pertes en MES contrairement au catalyseur non-calciné. Les MES cumulées atteignent une valeur finale de 7,94 g, i.e. 1,4% de la masse initiale en catalyseur. Une légère baisse en pH est notée, avec ensuite une stabilisation au cours des expériences autour d'un pH de 7,7.

La Figure V.48 représente l'évolution des pertes en cobalt en fonction du volume de lavages/d'expériences cumulé.

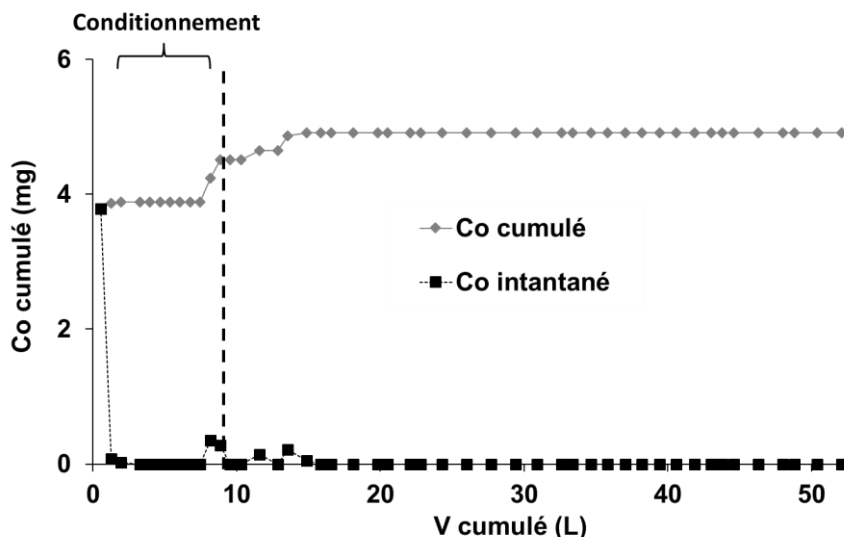


Figure V.48. Evolution de cobalt au cours des différentes expériences sur le catalyseur non-calciné

Les pertes en cobalt sont très faibles et n'ont lieu que lors des premières étapes de conditionnement du catalyseur. La valeur finale en cobalt cumulé atteint 4,92 mg soit 0,02% de la quantité initiale de cobalt.

#### V.5.2.2. Evolution de l'activité

Deux expériences test à débit gazeux spécifique ont été particulièrement répétées au cours de cette étude, et permettent de vérifier si l'efficacité du catalyseur calciné est altérée au cours du temps de de son utilisation. Les conditions opératoires sont :  $Q_G = 20 \text{ L.h}^{-1}$  ou  $Q_G = 6 \text{ L.h}^{-1}$  et  $[\text{O}_3]_{G,IN} = 100 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

La Figure V.49 présente ainsi l'évolution de l'ozone transféré dans ces conditions opératoires, sur différentes matrices (ERU, Eau ultrapure et acide hexanoïque), à différents temps d'utilisation du catalyseur calciné.

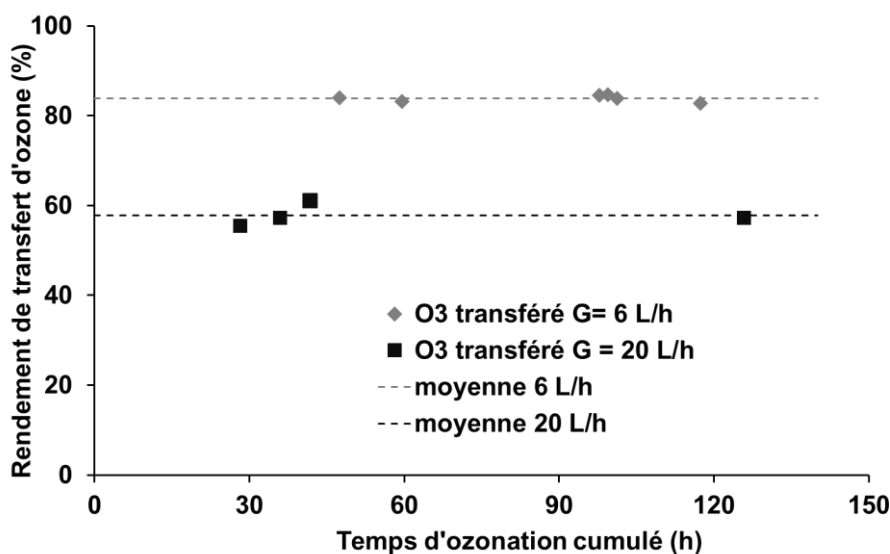


Figure V.49. Evolution de l'ozone transféré en fonction du temps d'ozonation cumulé lors de d'expériences similaires sur le catalyseur NC

Les valeurs obtenues oscillent peu autour de  $\eta_{O_3}=60\%$  pour  $Q_G = 20 \text{ L.h}^{-1}$  et  $\eta_{O_3}=85\%$  pour  $Q_G = 6 \text{ L.h}^{-1}$  et semblent relativement constantes au cours de l'utilisation du catalyseur calciné. L'efficacité du catalyseur pour la décomposition de l'ozone est donc peu altérée par l'utilisation du catalyseur calciné. L'influence de la matrice expérimentale n'a pas de grand impact sur le transfert de l'ozone qui est gouverné par le catalyseur.

La Figure V.50 montre le suivi des bilans carbone au cours des expériences avec ERU sur le catalyseur NC.

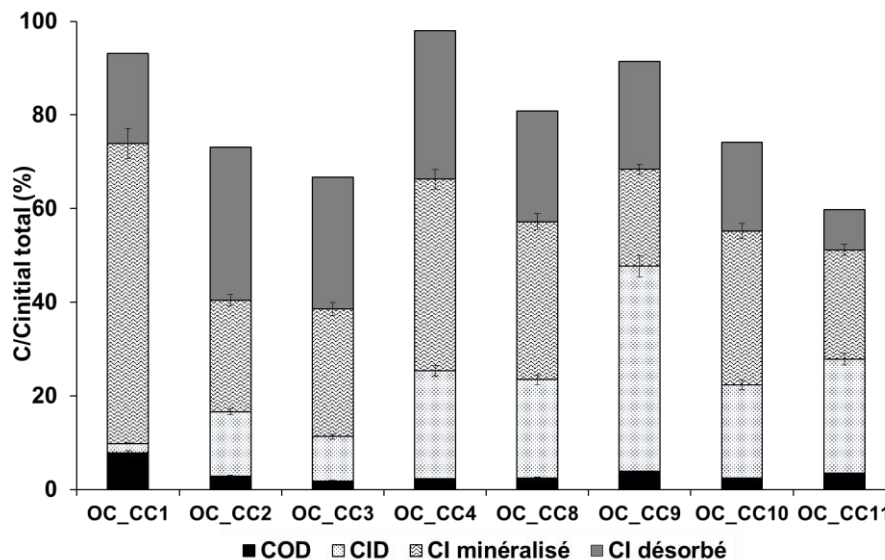


Figure V.50. Suivi des bilans carbone au cours du temps pour le catalyseur CC

L'évolution des bilans carbone au cours des différentes expériences montre que tout le carbone introduit n'est pas récupéré au cours des expériences, et que la part de carbone recouvert directement après expérience sous forme inorganique diminue après plusieurs expériences. Cela signifie que le catalyseur désorbe moins bien le CI au cours du temps. Une part du carbone reste donc adsorbée sur le catalyseur. En comparaison avec les expériences précédentes avec le catalyseur NC, les étapes supplémentaires de lavages et de d'oxydation ne suffisent pas à récupérer tout le carbone initialement introduit.

Il est néanmoins important de noter que l'expérience d'adsorption seule suivie d'ozonation mène à une récupération totale du carbone total introduit. L'hypothèse de chimisorption irréversible n'a donc pas été vérifiée dans ces conditions.

En conclusion, l'utilisation des deux catalyseurs lors des différentes expériences montre que le Co et le pH sont stabilisés. Cependant, les pertes en MES continuent d'augmenter légèrement, particulièrement pour le catalyseur non-calciné. Le transfert en ozone ne change pas au cours du vieillissement du catalyseur mais la capacité du catalyseur à désorber la matière carbonée diminue. Pour une mise en œuvre du procédé dans une STEP, il faudra donc surtout être vigilant quant à l'attrition du catalyseur au cours du temps. Les caractéristiques finales des catalyseurs

sont présentées Tableau V.29. Il est notable que le catalyseur CC après utilisation paraît plus friable.

### V.5.3. Résistances intrinsèque des matériaux

Finalement, les pertes totales en MES et cobalt, ainsi que le volume cumulé de solution admise, sont présentés dans le Tableau V.27.

**Tableau V.27.** Récapitulatif des volumes de solution et pertes en MES et cobalt

Catalyseur	NC			CC		
Stade	Volume solution (L)	Perte Co (mg.g <sup>-1</sup> catalyseur)	Pertes MES (mg.g <sup>-1</sup> catalyseur)	Volume solution (L)	Perte Co (mg.g <sup>-1</sup> catalyseur)	Pertes MES (mg.g <sup>-1</sup> catalyseur)
Conditionnement	23,9	12,65	3,7	10,3	0,07	1,4
Etude complète	110,7	12,65	7,2	41,7	0,07	14,2
Stabilité atteinte	-	Atteinte	Non atteinte	-	Atteinte	Non atteinte
Concentration résiduelle	-	0	3,5	-	0	12,8

L'adéquation de l'intégration des pertes en cobalt dissous par rapport au volume d'eau est avérée par l'analyse de la teneur en cobalt avant et après utilisation. Le Tableau V.28 présente les pourcentages massiques en cobalt obtenus par analyse et par bilan par rapport aux pertes en cobalt dissous lors des essais. La différence observée peut être imputable en partie à l'erreur sur le pourcentage déterminé par analyse des catalyseurs qui donne des valeurs initiales et finales à  $\pm 0,3$  % près mais aussi à l'hétérogénéité éventuelle de la composition du catalyseur

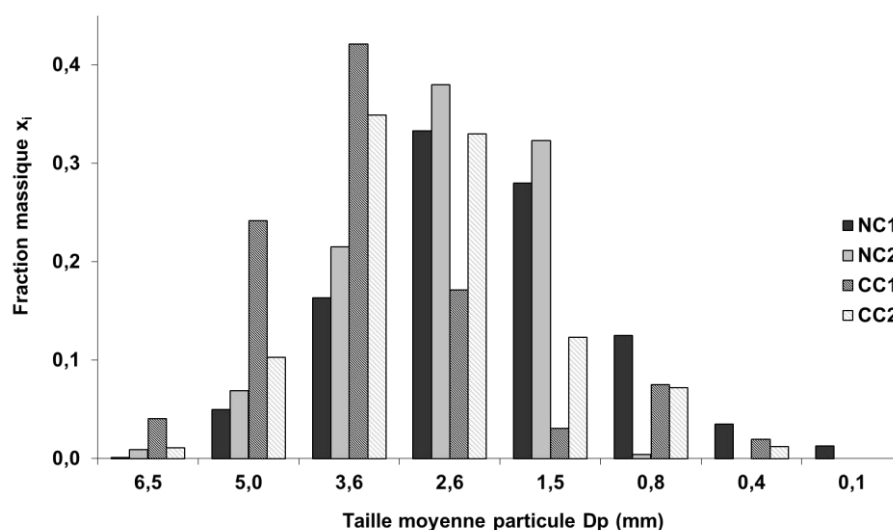
La valeur des pertes totales en MES est en faveur de l'application de la calcination.

**Tableau V.28.** Détermination du pourcentage du cobalt du catalyseur avant et après utilisation

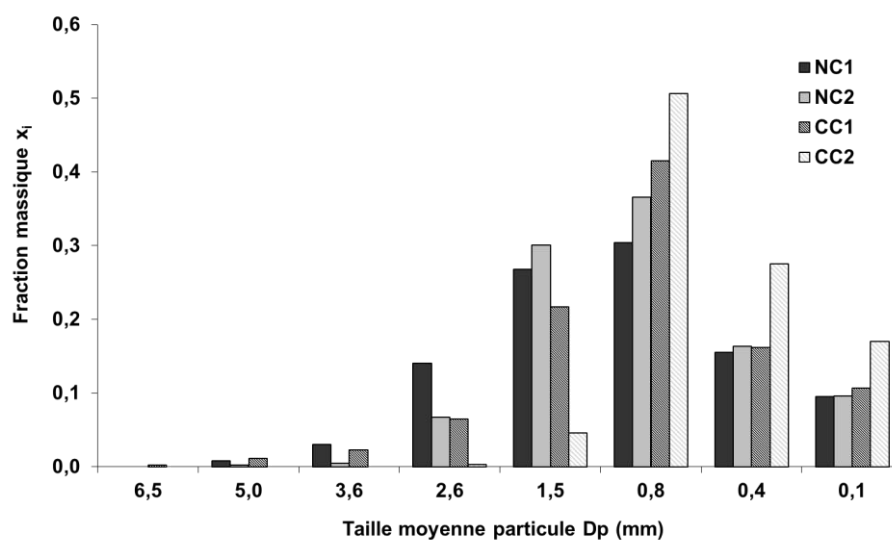
	% Cobalt (selon analyse du catalyseur)	% Cobalt (selon analyse des solutions)
Catalyseur NC initial	3,4	-
Catalyseur NC final	2,1	2,1
Catalyseur CC initial	4,4	-
Catalyseur CC final	4,3	4,4

#### V.5.4. Evolution des caractéristiques physiques du catalyseur

L'analyse finale des matériaux montre une variation de la taille des particules, dans une proportion non négligeable (Figure V.51). L'analyse granulométrique fait également apparaître la présence de particules de taille inférieures à 1 mm dans les matériaux finaux (Figure V.51 et Figure V.52). De fait la distribution se déplace globalement vers les tailles plus petites et la fraction prédominante a une taille comprise entre 1,5 et 0,4 mm (tamis). Une diminution sensible de la taille moyenne des particules survient pour le catalyseur calciné de 3 à 2,3 mm alors que celle du catalyseur non calciné augmente de 1,8 à 2 mm. Les pertes en MES proviennent au moins en partie des particules fines initialement contenues dans le lot de catalyseur et pouvant rester accrochées à la surface des grains les plus gros par interaction électrostatique. La taille moyenne finale des particules des deux matériaux est très proche suggérant que l'évolution dépend véritablement des caractéristiques du support silice. Le test de friabilité montre que la stabilité mécanique n'est vraisemblablement pas atteinte pour le catalyseur calciné qui a servi moins longtemps que le catalyseur non calciné. Malgré les pertes et la variation de taille des particules, aucune diminution de la hauteur des lits de catalyseur n'est observée au cours du temps. De plus, les autres caractéristiques varient peu avant et après utilisation.



**Figure V.51.** Analyse granulométrique des catalyseurs avant et après utilisation pratiquée sur deux échantillons par catalyseur



*Figure V.52. Courbe de distribution granulométrique des différents catalyseurs après test de friabilité*

En conclusion, les matériaux se montrent stables au cours du temps du point de vue activité. Ils subissent cependant une forte modification de morphologie assorties de perte en matériau persistante quoique faible pour le catalyseur calciné en particulier. Ce phénomène est à contrôler pour une application industrielle.

*Tableau V.29. Caractéristiques des catalyseurs avant et après utilisation comparés au catalyseur de référence VF*

	<b>NCi</b>	<b>NCf</b>	<b>CCi</b>	<b>CCf</b>	<b>VF<sub>NCi</sub></b>	<b>VF<sub>NCf</sub></b>
<b>Cobalt (%)</b>	3,45	2,11	4,36	4,31	4,9	4
<b>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	270,17	301,63	264,05	246,40	334	284
<b>Volume poreux (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	1,06	1,14	1,11	1,10	1,11	1,20
<b>Aire des pores (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	371	402	359	311	-	-
<b>Masse volumique réelle sous dépression (kg.dm<sup>-3</sup>)</b>	2,153	2,176	2,246	2,259	1,93	1,67
<b>Masse volumique apparente (kg.dm<sup>-3</sup>)</b>	0,468	0,429	0,396	0,525	0,35	0,45
<b>Diamètre moyen (mm)</b>	1,74	2,08	2,91	2,39	2,37	1,20
<b>Taille effective (mm)</b>	0,5	0,9	0,92	0,82	2,22	0,90
<b>Taille moyenne pondérée (mm)</b>	1,8	2	3	2,3	3,18	1,55
<b>Coefficient uniformité</b>	4	2,3	3,4	3,5	1,52	1,91
<b>Perte friabilité (%)</b>	16,7	17,7	18,7	38,3	-	-

## V.6. Conclusion

Le modèle de Freundlich semble le plus adapté pour représenter l'équilibre d'adsorption pour la plupart des micropolluants de l'étude et semble être défavorable au vu des constantes d'équilibre calculées. L'hétérogénéité de la surface du catalyseur et les faibles concentrations impliquées pour le traitement des ERUs corroborent les hypothèses du modèle de Freundlich. L'énergie d'adsorption est donc exponentiellement décroissante avec la croissance du taux de recouvrement des sites d'adsorption. Le diuron et le diclofénac semblent cependant observer une adsorption favorable sur le catalyseur, de type Langmuir, qui s'explique par les propriétés intrinsèques des molécules.

Les principaux modèles de cinétique d'adsorption ont été testés et le modèle mathématique de Ho et McKay du pseudo-second ordre semble le plus adapté pour tous les composés en jeu lors de cette étude. Ce modèle suppose à la fois une fixation rapide des polluants sur les sites actifs les plus réactifs du catalyseur et une fixation lente sur les sites possédant l'énergie la plus faible. L'étude de solutions dopées montre que les micropolluants semblent avoir un comportement différent pour leur adsorption sur le catalyseur et leur réactivité est telle que  $k_{ADCF} > k_{ADIU} > k_{ACBZ} > k_{AKTF} > k_{ANPHT}$ .

L'influence de la matrice des ERUs a été étudiée au niveau des cinétiques et des équilibres d'adsorption de solutions dopées en micropolluants. Les effets de matrice semblent avoir un impact mineur sur l'adsorption de la carbamazépine et du diuron.

L'influence de la forme du catalyseur, broyé ou sous forme de grains semble de même avoir peu d'influence sur les isothermes d'adsorption donc le volume de pores accessibles utilise totalement la capacité d'adsorption du catalyseur.

La deuxième étape a consisté en l'application du procédé à des ERUs et l'analyse spécifique des micropolluants impliqués. L'ozonation catalytique se montre très efficace pour la dégradation de la plupart des micropolluants analysés mais certains polluants, comme les antibiotiques fluoroquinolones, se montrent réfractaires. Les polluants réglementés par le DCE sont totalement dégradés par le procédé.

Le dopage en micropolluants de certains effluents et leur suivi cinétique a montré que l'influence de la matrice des ERUs existe dans la vitesse d'élimination des polluants à l'étude, provoquant un ralentissement de leur élimination. Les propriétés de ces polluants ont été analysées afin de comprendre leur affinité avec le catalyseur et le procédé catalytique.

Le suivi de plusieurs paramètres (MES, Co, ..) tout au long des expériences a permis d'évaluer la stabilité des catalyseurs lors de leur usage. Après les étapes de conditionnements respectifs,



les catalyseurs ne semblent plus perdre de Co et de matière organique de leur surface. L'efficacité du transfert d'ozone est similaire et les bilans carbone montrent une légère baisse dans l'efficacité de la désorption des espèces adsorbées. Les pertes en MES restent cependant présentes tout au long de ces expériences, ce qui signifie que les deux catalyseurs sont sujets à l'attrition, ce qui peut être problématique pour une application future au traitement en STEP. Les caractéristiques structurelles des catalyseurs semblent peu impactées par leur utilisation.



## **Conclusion**

---

## Conclusion

## Conclusion

L'élimination des micropolluants organiques persistants est un des enjeux majeurs dans le traitement des eaux résiduaires urbaines :

- Ces molécules déversées dans le milieu naturel peuvent être toxiques vis-à-vis de l'environnement aquatique et éventuellement la santé humaine, même à concentrations infimes. Elles sont de plus sujettes à bioaccumulation.
- Elles sont nombreuses et d'origines variées car elles reflètent tous les usages de l'eau et leur diffusion dans l'environnement : produits chimiques domestiques et industriels, pesticides, produits pharmaceutiques et d'hygiène et leurs sous-produits.
- Les réglementations nationales et européennes spécifient des objectifs de réduction et des normes de qualité environnementale correspondant à des concentrations limites à ne pas dépasser dans les eaux naturelles dans lesquelles ont lieu les rejets de stations d'épuration. Dans l'attente de l'adoption de limites d'émission, elles impliquent une surveillance accrue des rejets d'eaux résiduaires.
- La conception et l'exploitation usuelles des installations de traitement des eaux usées permettent seulement une réduction limitée du flux global en micropolluants. Le flux des substances d'intérêt peut diminuer d'environ 80% dans un traitement conventionnel. Cependant, jusqu'à 80% du flux de produits pharmaceutiques provenant des émissions domestiques ou d'hôpitaux traversent les STEP sans être éliminé. Dans ce cadre, les procédés d'oxydation avancés semblent être une alternative prometteuse car ils permettent d'obtenir des rendements d'oxydation et de minéralisation plus poussés. L'ozonation catalytique, qui fait partie de ces procédés, utilise un catalyseur qui permet l'activation de l'ozone et/ou de la matière organique.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude du procédé d'ozonation catalytique hétérogène TOCCATA<sup>®</sup> appliqué au traitement des eaux usées résiduaires urbaines dans l'objectif d'abattre les micropolluants organiques persistants. Ce procédé est mis en œuvre dans un réacteur triphasique en lit de catalyseur fixe, à co-courant ascendant. La problématique des micropolluants organiques persistants dans les ERUs constitue un nouveau champ d'investigations par rapport au domaine précédemment étudié relatif à la macropollution organique des eaux industrielles.

L'étude est développée selon quatre axes qui ont orienté les travaux de recherche présentés dans ce mémoire :

- Une étude bibliographique permet de situer le contexte d'application et le champ des connaissances relatives aux techniques de traitement avancé des micropolluants et aux performances du procédé.
- Le travail couvre la détermination des propriétés physico-chimiques, structurales et de réactivité de deux catalyseurs et l'optimisation de leur conditionnement pour le procédé

## Conclusion

d'ozonation catalytique. La caractérisation hydrodynamique du réacteur et les performances transfert d'ozone sont alors approfondies.

- Le procédé est ensuite appliqué aux eaux résiduaires urbaines après traitement secondaire pour évaluer les performances vis-à-vis de l'élimination de la macropollution organique. Les phénomènes unitaires adsorption, ozonation sont découplés afin de comprendre les mécanismes impliqués dans l'ozonation catalytique et l'influence des conditions opératoires.
- Enfin, l'étude de l'applicabilité du procédé se focalise sur l'élimination de micropolluants spécifiques. Ces derniers sont soit des composés modèles utilisés en dopage (carbamazépine, diuron, kétoprofène, diclofénac, naphthalène) ou naturellement présents dans les eaux résiduaires. La compréhension des mécanismes impliqués s'est faite au travers de l'étude du procédé d'adsorption simple et d'ozonation catalytique. L'étude des propriétés des micropolluants et de leur affinité avec le système d'ozonation catalytique permet d'expliquer leurs comportements.

### Les catalyseurs

Le catalyseur a pour éléments le cobalt comme espèce active et la silice comme support. Pour accompagner la démarche d'optimisation de la synthèse, deux types de catalyseurs, calciné et non calciné, ont ainsi été étudiés pour l'application du procédé TOCCATA<sup>®</sup> dans le traitement des ERUs.

Un conditionnement préalable à l'utilisation s'avère nécessaire pour produire un matériau stabilisé en termes de qualité du greffage du cobalt et de pertes en particules fines. Le conditionnement développé allie oxydation à l'ozone et lavage à l'eau. Les catalyseurs ne montrent aucune perte d'activité au cours du conditionnement pour la réaction avec l'ozone. Leurs caractéristiques structurelles et physiques restent similaires avant et après utilisation. Moyennant l'ajustement de la procédure de conditionnement, le catalyseur calciné est plus stable concernant les pertes en matériau solide et en cobalt. L'étape de calcination permet donc bien de décomposer le carbone organique présent sur le catalyseur à l'issue de l'étape d'imprégnation du précurseur de l'agent actif. Elle simplifie ainsi le conditionnement et la mise en service du catalyseur. Les pertes en solide correspondant aux particules fines initialement présentes sur le catalyseur reprennent à chaque nouvelle étape de conditionnement pour les deux catalyseurs. Même si leur émission diminue dans le temps et devient très faible, ce phénomène appelle un meilleur contrôle au travers d'une optimisation en amont. Les deux catalyseurs (NC et CC) montrent de plus des activités similaires par rapport à la minéralisation de l'acide hexanoïque comme composé modèle, et comparables à celles du catalyseur étudié dans les travaux de thèses antérieurs.

L'utilisation du catalyseur calciné est au final privilégiée du fait de son intégrité de composition en cobalt et de la facilité de conditionnement et de mise en service.

### Etude hydrodynamique et du transfert d'ozone

Les processus élémentaires impliqués dans le procédé comprennent le transfert gaz-liquide de l'ozone, l'adsorption des composés dissous sur le matériau catalytique et l'interaction ozone/matériau en catalyse de surface.

Côté hydrodynamique :

- Le régime d'écoulement à co-courant ascendant est du type régime à bulles dispersées sur une large gamme de conditions opératoires.
- L'augmentation des pertes de charge est une fonction croissante du débit liquide et suit la loi d'Ergun dans le cas monophasique. A débit de gaz élevé ( $Q_G > 60 \text{ L.h}^{-1}$ ), les variations de pressions augmentent fortement en fonction du débit liquide. Il est donc favorable d'opérer à faible débit de gaz.
- La rétention de gaz est une fonction croissante du débit gazeux. Une loi empirique décrit correctement sa variation. En considérant le modèle à glissement, deux valeurs de vitesses de glissement sont déduites selon le régime observé,  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$  pour les vitesses de gaz, inférieures à  $7 \text{ m.h}^{-1}$  et  $0,16 \text{ m.s}^{-1}$  pour les vitesses plus élevées.

L'étude du transfert d'ozone met en évidence que :

- Par rapport au catalyseur sec, la présence d'un film de liquide à la surface des grains du catalyseur crée une résistance au transfert global gaz-solide. Cet effet gagne en importance lorsque le catalyseur est immergé.
- Le taux de transfert en ozone décroît lorsque la vitesse superficielle gazeuse augmente. Une consommation optimale de l'ozone introduit s'obtient donc pour de faibles vitesses superficielles du gaz en fût vide ( $U_G < 10,6 \text{ m.h}^{-1}$ ). Dans le même temps, à flux d'ozone donné, la variation de la concentration du gaz en ozone n'a pas d'effet significatif.
- Une expression semi-empirique du coefficient volumique de transfert  $k_{LA}$  est proposée en fonction de la vitesse de gaz en fût vide  $U_G$ .
- L'interaction ozone/catalyseur apparaît rapide. Un facteur d'accélération du transfert  $E$  dû à cette réaction est déterminé à la valeur 2,2. La constante de décomposition de l'ozone dissous est établie à partir des bilans matière et par solveur numérique selon une expression semi-empirique fonction croissante de la vitesse superficielle du gaz  $U_G$ .

### Application aux eaux résiduaires urbaines

La matrice de pollution organique des ERUs est globalement exprimée en Carbone Organique Dissous. Elle est principalement composée d'acides fulviques et humiques.

## Conclusion

L'application de l'ozonation simple (hors catalyseur) produit des performances d'élimination de la matière organique limitées, la réaction de l'ozone seule étant sélective. Comme attendu, sa vitesse est décrite par une loi cinétique apparente du second ordre.

L'adsorption est la première étape de l'ozonation catalytique. L'adsorption simple (hors ozone) est efficace pour l'élimination du carbone organique global de l'ERU. Un modèle cinétique du pseudo-second ordre semble le plus acceptable. Ce modèle suppose à la fois une fixation rapide des polluants sur les sites actifs les plus réactifs du catalyseur et une fixation lente sur les sites à faible énergie. L'équilibre d'adsorption du COD est correctement décrit selon le modèle de Freundlich ce qui est corroboré par le caractère hétérogène de la surface du catalyseur et les faibles concentrations impliquées. L'adsorption de la matière organique sur le catalyseur apparaît défavorisée au vu des constantes d'équilibre calculées.

Le procédé d'ozonation catalytique TOCCATA<sup>®</sup> appliqué à la matrice organique des ERUs se montre plus efficace que l'ozonation simple en termes de vitesse et d'étendue des consommations d'ozone et dégradation de la matière organique. De fait, les très faibles concentrations en ozone dissous positionnent le régime de fonctionnement côté diffusionnel pour la consommation d'ozone dans les conditions appliquées. Une loi cinétique apparente globale du premier ordre est proposée. L'établissement de bilan carbone confirme que l'oxydation catalytique procède par conversion du carbone organique en carbone inorganique.

Concernant l'influence des conditions opératoires :

- Des ERUs différentes en qualité et origine procurent des résultats similaires, de même qu'un débit liquide variable.
- L'efficacité des deux catalyseurs semble comparable.
- Comme hors matrice ERU, le débit de gaz influence le taux de transfert en ozone : un débit faible implique un meilleur taux alors qu'à même flux d'ozone, la variation de la concentration du gaz en ozone n'a pas d'impact.
- Les performances dans l'abattement du COD sont conditionnées par le couple débit de gaz - concentration en ozone qui fixe la dose d'ozone appliquée. Une dose fixe d'ozone appliquée conduit à la même efficacité quels que soient les concentrations et débits.

Le catalyseur peut être réutilisé sans régénération particulière car il conserve la même efficacité.

Sur la totalité des travaux, les catalyseurs semblent stables tout au long des expériences après le conditionnement initial. Leur activité vis-à-vis du transfert d'ozone et de la réduction du COD se maintient. Les faibles pertes résiduelles en MES constituent néanmoins un sujet de vigilance par rapport à l'industrialisation du catalyseur.



### **Vers l'application en traitement d'eaux résiduaire pour contrôler les émissions de micropolluants**

Un panel de cinq micropolluants a été choisi pour l'étude : la carbamazépine, le diuron, le kétoprofène, le diclofénac, et le naphtalène.

Reproduisant la décomposition des phénomènes, l'étude des équilibres d'adsorption met en avant le modèle de Freundlich comme le plus adapté pour la plupart des micropolluants. Comme pour la macropollution organique, l'adsorption des micropolluants se situe dans le domaine d'adsorption plutôt défavorable sauf pour le diuron et le diclofénac pour lesquels une adsorption favorable de type Langmuir s'explique par les propriétés ioniques des molécules. Encore comme pour le COD, le modèle cinétique du pseudo-second ordre semble adapté pour décrire l'adsorption des composés.

L'étude de solutions dopées montre que les micropolluants semblent avoir un comportement différent pour leur adsorption sur le catalyseur tel que  $a_{DCF} > a_{DIU} > a_{CBZ} > a_{KTF} > a_{NPHT}$ . Les matrices de pollution des ERUs affectent peu les vitesses et les équilibres d'adsorption de la carbamazépine et du diuron. L'influence de la forme du catalyseur, broyé ou en grains semble de même avoir peu d'influence sur les isothermes d'adsorption.

L'ozonation catalytique en ERUs réelles contenant de nombreux micropolluants se montre très efficace pour la dégradation de la plupart des micropolluants analysés. En particulier, les polluants mentionnés dans les réglementations disparaissent à plus de 80 % dès trois minutes de temps de contact.

L'ozonation catalytique semble donc être une solution adaptée pour ces polluants. Par rapport à l'adsorption pratiquée avec le même temps de contact, l'ozonation catalytique améliore grandement les rendements d'élimination. L'amélioration concerne toute la gamme des composés. Le comportement des composés vis-à-vis de l'adsorption simple ou vis-à-vis de l'ozonation catalytique peut s'analyser en fonction des propriétés des substances. Sont notamment mis en évidence l'effet de la masse molaire, du caractère hydrophile, du degré de polarisabilité.

Le dopage en micropolluants des effluents illustre l'influence de la matrice de pollution dans la vitesse d'élimination des polluants. Le ralentissement observé concerne notamment le kétoprofène et le diuron. L'ensemble des résultats du point de vue cinétique et dose d'ozone spécifique, illustre que les réactions de la macropollution organique exprimée en COD et des micropolluants se produisent simultanément. Il est toutefois à noter que les constantes de vitesses plus élevées traduisent une élimination favorable des micropolluants devant celle du COD.

L'objectif relatif aux performances étant atteint, l'application du système catalytique à pleine échelle est conditionnée par la tenue du catalyseur au cours du fonctionnement. L'évaluation est réalisée d'après la surveillance de la composition, des propriétés de structure et

## Conclusion

morphologiques ainsi que de l'activité des catalyseurs sur la période des travaux. Il en ressort que les matériaux apparaissent stables au cours du temps du point de vue activité. Ils subissent cependant une forte modification de morphologie assortie de perte en matériau persistante quoique faible pour le catalyseur calciné en particulier. Ce phénomène est à contrôler pour une application industrielle.

En conclusion, le système d'ozonation catalytique original étudié ici peut fournir une solution intéressante pour la réduction des rejets en micropolluants organiques persistants dans les effluents de STEP.

## Conclusion

### Perspectives

En l'état des investigations, le champ des recherches futures reste large. Il comprend :

- L'élargissement du panel des micropolluants
- La recherche des meilleures conditions opératoires pour optimiser les besoins en ozone du procédé
- L'évaluation de la toxicité éventuellement induite
- La synthèse d'un matériau catalytique encore plus fiable du point de vue résistance mécanique

Les perspectives ouvertes par ce travail s'orientent vers la compréhension plus approfondie ainsi que le découplage des mécanismes impliqués dans les procédés, afin d'essayer de trouver les processus limitants. L'interprétation des résultats des expériences est difficile en ce sens, et la modélisation paraît prometteuse.

L'étape suivante de ce travail consiste ainsi en la modélisation du procédé pour la matrice globale des ERUs ainsi que les micropolluants. Les différents paramètres hydrodynamiques, de transfert, cinétiques et d'équilibre déduits de cette thèse ont été intégrés à un modèle développé pour ce procédé. Ce modèle intègrera des considérations de transfert gaz/liquide et liquide solide en prenant en compte l'adsorption.

Enfin, ce procédé s'oriente vers une application *in situ* en continu à l'échelle de la STEP.

## Conclusion

# Annexes

## Annexe n°1:

### *Comparaison du conditionnement du catalyseur NC avec des expériences préliminaires*

Le conditionnement du catalyseur NC été initialisé avec deux expériences préliminaires en présence d'une quantité plus faible en catalyseur fourni par le fabricant (respectivement 132 g = 10 cm de hauteur et 40 g = 3 cm de hauteur), au sein d'un réacteur plus petit (20 cm de haut et 6 cm de diamètre), le principal réacteur expérimental étant alors en cours de montage.

La comparaison des résultats de conditionnement est décrite Tableau V.30 :

**Tableau V.30.** *Comparaison des évolutions de carbone, Co, O<sub>3</sub> consommé/introduit entre différentes expériences de conditionnement*

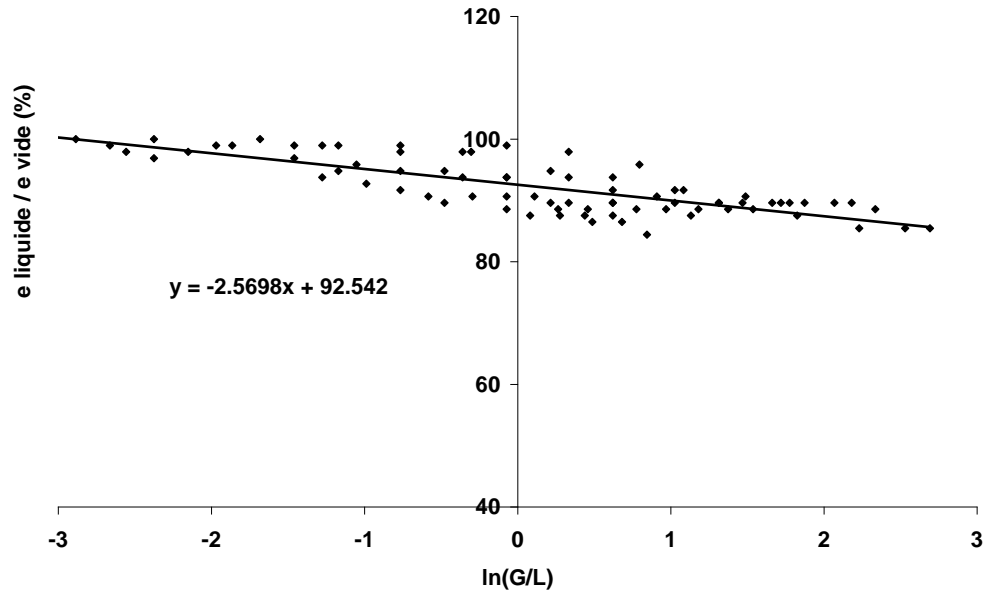
		<b>Exp 1</b>	<b>Exp 2</b>	<b>Conditionnement</b>
		<b>132 g</b>	<b>40 g</b>	<b>NC (674,5 g)</b>
<b>C rejeté</b>	g	2,6	0,8	10,9
	%	47,6	54,45	57,7
	g.gcata <sup>-1</sup>	0,02	0,02	0,016
<b>Co rejeté</b>	g	1,5	0,2	8,5
	%	23,3	13,85	36,7
	g.gcata <sup>-1</sup>	0,011	0,006	0,013
<b>O<sub>3</sub> consommé</b>	g	11,2	27,6	377,3
	mg.gcata <sup>-1</sup>	85,2	689,4	559
<b>O<sub>3</sub> introduit</b>	g	32	45,5	484,8
	mg.gcata <sup>-1</sup>	242,7	1138,1	718,4

L'expérience de conditionnement du catalyseur semble ainsi assez reproductible au niveau des pertes en cobalt et en COD par gramme de catalyseur. La quantité d'ozone introduite et consommée est plus grande lors des expériences 2 et du conditionnement étudié car il a été décidé de commencer par des ozonations plutôt que par des lavages comme c'était le cas au cours de l'expérience 1. En effet, le cobalt semble plus stabilisé sur le catalyseur en opérant de cette manière-là et la qualité du catalyseur alors moins altérée. Lors de l'expérience 1, les premiers lavages étaient couplés à l'ozonation et ont montré l'apparition d'une mousse verte, due au nouveau mode de fabrication du catalyseur et au rejet d'acide acétique. Cette étape a été évitée lors des conditionnements suivants car la mise en œuvre s'est avérée beaucoup plus complexe lors de la présence de mousse (circuit gaz impliqué).

**Annexe 2 :**

***Etablissement d'une expression semi-expérimentale pour la rétention liquide***

Une expression semi-expérimentale est établie pour la rétention liquide ramenée au volume de vide avec les données expérimentales, en vue de l'établissement d'un futur modèle.



**Figure V.53.** *Loi semi-empirique de l'évolution de la rétention de liquide (exprimée en % de vide) en fonction du rapport logarithmique vitesses gazeuse/liquide*

En découle l'expression suivante

$$\varepsilon_L' = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_p} = -2.698 \cdot \ln\left(\frac{U_G}{U_L}\right) + 92.5412 \quad \text{Equation 68}$$

## Références

### Lois :

Convention de Stockholm sur les micropolluants organiques persistants, Stockholm, 22 mai 2001, entrée en vigueur 17 mai 2004

Federal Water Pollution Control Act Amendments (Clean water Act), 92ème congrès des US, 18 octobre 1972

Directive 91/271/CEE du conseil du 21 mai 1991, relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, adoptée le 21 mai 1991, JO des communautés européennes L 135 du 30 mai 1991, p. 40

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, 32000L0060, adoptée le 23 octobre 2000, JO du 22 décembre 2000 L327, p. 1-73

Décision 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE), 32001D2455, adoptée le 20 novembre 2001, JO du 15 décembre 2001, p. 1-5, entrée en vigueur le 16 décembre 2001

Directive 2006/7/CE du 15/02/06 concernant la gestion de la qualité des eaux de baignade et abrogeant la directive 76/160/CEE

Directive 2006/118/CE du Parlement européen et du Conseil sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration, 32006L0118, adoptée le 12 décembre 2006, JO du 27 décembre 2006, p. 19-31

Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE, 32008L0105, adoptée le 16 décembre 2008, JO du 24 décembre 2008, p. 84-97 L348, entrée en vigueur le 13 janvier 2009

Proposition de directive du Parlement européen et du conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, Bruxelles, 31.1.2012

Directive 2013/39/EU du Parlement Européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/EC and 2008/105/EC sur les substances prioritaires dangereuses dans le domaine de l'eau JO L226, p. 1–17.

Directive n° 2014/101/UE du 30/10/14 modifiant la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau (JOUE n° 311 du 31 octobre 2014)

Décision d'exécution (UE) n° 2015/495 du 20/03/15 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil

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 n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau, parue au JORF le 04/01/1992

Décret n°94-469 du 3 juin 1994 relatif à la collecte et au traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes

Loi n°2004-338 du 21 avril 2004 portant transposition de la 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, journal officiel de la république, 22 avril 2004, p.7327-7329

Loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques, JORF n°303 du 31 décembre 2006 page 20285 texte n° 3

Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation

Circulaire ministérielle du 29/09/2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées, non parue dans le journal officiel (BO du MEEDDM n° 2010/21 du 25 novembre 2010)

Décision d'exécution (UE) n° 2015/495 du 20/03/15 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil

Plan national micropolluants 2010-2013, 13 Octobre 2010, Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer

Plan national sur les résidus de médicaments dans les Eaux 2010-2015, 30 mai 2011, Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des transports et du logement ; Ministère de l'emploi et de la santé

## Ouvrages

- Abegglen, C., Siegrist, H., 2012. Micropolluants dans les eaux usées urbaines : Etape de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration. Office fédéral de l'environnement, Berne. *Connaiss. Environ.* 87.
- Aboussaoud, W., 2014. Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes (Thèse de doctorat en génie des procédés de l'environnement). INPT, Toulouse.
- Akhtar, J., Amin, N.S., Aris, A., 2011. Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> loaded activated carbon. *Chem. Eng. J.* 170, 136–144. doi:10.1016/j.cej.2011.03.043
- Al-Hayek, N., Legube, B., Doré, M., 1989. Catalytic ozonation (Fe III/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) of phenol and its ozonation by-products. *Environ. Technol. Lett.* 10, 415–426. doi:10.1080/09593338909384757
- Allemane, H., Delouane, B., Paillard, H., Legube, B., 1993. Comparative Efficiency Of Three Systems (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) For The Oxidation Of Natural Organic Matter In Water. *Ozone Sci. Eng.* 15, 419–432. doi:10.1080/01919512.1993.10555733
- Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Pocostales, J.P., Masa, F.J., 2007. Preparation and structural characterization of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the ozonation of pyruvic acid. *Appl. Catal. B Environ.* 72, 322–330. doi:10.1016/j.apcatb.2006.11.009
- Alvárez, P.M., García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., Giráldez, I., Jaramillo, J., Gómez-Serrano, V., 2006. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. *Carbon* 44, 3102–3112. doi:10.1016/j.carbon.2006.03.016
- Andreozzi, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51–59. doi:10.1016/S0920-5861(99)00102-9
- Andreozzi, R., 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Res.* 36, 2869–2877. doi:10.1016/S0043-1354(01)00500-0
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Tufano, V., 1998. The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese. *Water Res.* 32, 1492–1496. doi:10.1016/S0043-1354(97)00367-9
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Tufano, V., 2001. Kinetic modeling of pyruvic acid ozonation in aqueous solutions catalyzed by Mn(II) and Mn(IV) ions. *Water Res.* 35, 109–120. doi:10.1016/S0043-1354(00)00237-2
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D., 2003. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water Res.* 37, 993–1004. doi:10.1016/S0043-1354(02)00460-8
- Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., D'Amore, M.G., 1992. The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution. *Water Res.* 26, 917–921. doi:10.1016/0043-1354(92)90197-C
- Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., Marotta, R., Tufano, V., 1996. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. *Appl. Catal. Gen.* 138, 75–81. doi:10.1016/0926-860X(95)00247-2



- Andreozzi, R., Marotta, R., Sanchirico, R., 2000. Manganese-catalysed ozonation of glyoxalic acid in aqueous solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, 59–65. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(200001)75:1<59::AID-JCTB175>3.0.CO;2-X
- Baig, S., Legay, C., Molinier, J., Escude, S., Lucchese, Y., Dartiguenave, M., 1999. Procédé de minéralisation des polluants organiques de l'eau par l'ozonation catalytique. WO 9965828.
- Baig, S., Mouchet, P., 2010. Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau : Oxygène, chlore et dérivés. *Tech. Ing.* W2.
- Bailey, P.S., 1982. *Ozonation in Organic Chemistry. Vol.2 : nonolefinic compounds.* Academic Press, New York.
- Bailey, P.S., 1978. *Ozonation in Organic Chemistry, Volume 1, Olefinic Compounds.* Academic Press, New-York.
- Barrat, P., Xiong, F., Armor, J., Magnotta, V., 1997. Advanced oxidation of water using catalytic ozonation. *Brevet International* WO 97/17657.
- Belaid, K.D., Kacha, S., 2011. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Rev. Sci. Eau* 24, 131. doi:10.7202/1006107ar
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Álvarez, P., Montero-de-Espinosa, R., 2002. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Ozone Decomposition in Water on an Activated Carbon. *Ozone Sci. Eng.* 24, 227–237. doi:10.1080/01919510208901614
- Beltrán, F.J., 2004. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems.* Lewis Publishers, Boca Raton, Fla.
- Beltrán, F.J., Aguinaco, A., García-Araya, J.F., 2009a. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Res.* 43, 1359–1369. doi:10.1016/j.watres.2008.12.015
- Beltrán, F.J., Pocostales, P., Alvarez, P., Oropesa, A., 2009b. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 163, 768–776. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.033
- Beltrán, F.J., Pocostales, P., Álvarez, P.M., López-Piñeiro, F., 2009c. Catalysts to improve the abatement of sulfamethoxazole and the resulting organic carbon in water during ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* 92, 262–270. doi:10.1016/j.apcatb.2009.08.001
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero-de-Espinosa, R., 2005. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Res.* 39, 3553–3564. doi:10.1016/j.watres.2005.06.018
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero-de-Espinosa, R., 2003a. Ozone-Enhanced Oxidation of Oxalic Acid in Water with Cobalt Catalysts. 1. Homogeneous Catalytic Ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3210–3217. doi:10.1021/ie0209982
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero-de-Espinosa, R., 2003b. Ozone-Enhanced Oxidation of Oxalic Acid in Water with Cobalt Catalysts. 2. Heterogeneous Catalytic Ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3218–3224. doi:10.1021/ie020999u
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero-de-Espinosa, R., 2002. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *Appl. Catal. B Environ.* 39, 221–231. doi:10.1016/S0926-3373(02)00102-9
- Benitez, F.J., Real, F.J., Acero, J.L., Garcia, C., 2007. Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions. *Water Research* 41, 4073–4084. doi:10.1016/j.watres.2007.05.041
- Besnault, S., Martin-Ruel, S., Baig, S., Budzinski, H., Le Menach, K., Esperanza, M., Noyon, N., Gogot, C., Miège, C., Dherret, L., Roussel-Galle, A., Coquery, M., 2014. Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif ARMISTIQ – Action A.
- Besnault, S., Martin, S., 2011. Etat de l'art sur les procédés avancés intensifs pour la réduction de micropolluants dans les eaux usées traitées, projet ARMISTIQ, Rapport bibliographique.
- Bin, A.K., Roustan, M., 2000. Mass transfer in ozone reactor, in: *Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design.* Presented at the International specialised symposium IOA, Toulouse
- Bisson, M., Del Gratta, F., Hulot, C., Joachim, S., Lefèvre, J.-P., 2011. Fiche de données toxicologiques et environnementales de l'ozone.
- Boehler, M., Zwicklenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H., 2012. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Sci. Technol.* 66, 2115. doi:10.2166/wst.2012.353
- Bradley, J.P., Mva Inc., 1998. Oxydation d'hydrocarbures aromatiques. WO 1998054098 A1.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. doi:10.1021/ja01269a023

- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, W.P., 1988. Critical reviews of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513–866.
- Campen, J.P., Moser, J.A., Eco Purification Systems B.V., 2002. Process and apparatus for the purification of contaminated water by activated ozone. WO 90/14312.
- Casellas, C., Carre, J., Duchemin, J., Levi, Y., Mazellier, P., Montiel, A., Vo Van-Regnault, G., 2010. Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine ». AFSSA.
- Chen, W.R., Elovitz, M., Linden, K.G., Suffet, I.H., 2008. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA contaminant candidate list with ozone and with hydroxyl radical.
- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38, 947–954. doi:10.1016/j.watres.2003.10.058
- Clara, M., Windhofer, G., Weilgony, P., Gans, O., Denner, M., Chovanec, A., Zessner, M., 2012. Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment. *Chemosphere* 87, 1265–1272. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.01.033
- Coquery, M., Morin, A., Bécue, A., Lepot, B., 2005. Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. *TrAC Trends Anal. Chem.* 24, 117–127. doi:10.1016/j.trac.2004.11.004
- Coquery, M., Pomies, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Choubert, J.M., 2011. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *TSM n°1/2, Janvier/Février*, 25–43.
- Cortés, S., Sarasa, J., Ormad, P., Gracia, R., Ovelleiro, J.L., 2000. Comparative Efficiency of the Systems O3/High pH And O3/catalyst for the Oxidation of Chlorobenzenes in Water. *Ozone Sci. Eng.* 22, 415–426. doi:10.1080/01919510009408784
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085. doi:10.1016/j.biortech.2005.05.001
- Crini, G., Badot, P.-M., 2010. Sorption processes and pollution, conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters, Presses universitaires de Franche-Comté. ed.
- De Laat, J., Maouala-Makata, P., Dore, M., 1996. Constantes Cinétiques de Réaction de L'Ozone Moléculaire et des Radicaux Hydroxyles Sur Quelques Phenyl-Urees et Acetamides Rate Constants for Reactions of Ozone and Hydroxyl Radicals with Several Phenyl-Ureas and Acetamides. *Environ. Technol.* 17, 707–716. doi:10.1080/09593330.1996.9618396
- De Wit, J.C.M., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1993. Proton binding to humic substances. 1. Electrostatic effects. *Environmental Science & Technology* 27, 2005–2014. doi:10.1021/es00047a004
- Decoret, C., Royer, J., Legube, B., Dore, M., 1984. Experimental and theoretical studies of the mechanism of the initial attack of ozone on some aromatics in aqueous medium. *Environmental Technology Letters* 5, 207–218. doi:10.1080/09593338409384269
- Degrémont, 2005. *Mémento technique sur l'eau*, 2 tomes, Tec. & Doc., Lavoisier. ed, 10ème édition. Cachan, Paris.
- Delanoë, F., Acedo, B., Karpel Vel Leitner, N., Legube, B., 2001. Relationship between the structure of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions. *Appl. Catal. B Environ.* 315–325.
- Derrouiche, S., Bourdin, D., Roche, P., Houssais, B., Machinal, C., Coste, M., Restivo, J., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Marco, Y., Garcia-Bordeje, E., 2013. Process design for wastewater treatment: catalytic ozonation of organic pollutants. *Water Sci. Technol.* 68, 1377. doi:10.2166/wst.2013.384
- Djafer, M., Karpel Vel Leitner, N., Legube, B., Luck, F., Marella, M., Tomaselli, M., 2000. Procédé et installation pour abattre la teneur en composés organiques indésirables des eaux de rinçage industrielles en vue de leur recyclage. W02000040514 A1.
- Driedger, A., Staub, E., Pinkernell, U., Mariñas, B., Köster, W., von Gunten, U., 2001. Inactivation of bacillus subtilis spores and formation of bromate during ozonation. *Water Res.* 35, 2950–2960. doi:10.1016/S0043-1354(00)00577-7

- Duguet, J.-P., 1981. Contribution à l'étude du traitement par l'ozone des eaux résiduaires industrielles (Thèse de 3ème cycle). INSA Toulouse, Toulouse.
- Dulio, V., Morin, A., 2008. Action INERIS 2008 n°29 ; Les substances émergentes dans l'environnement : note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle.
- Elovich, S., Zhabrova, G.M., 1939. Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Ethylene on Nickel. I. Kinetics of the Process. *The Journal of Physical Chemistry (U.S.S.R.)* 13, 1761–1764.
- Escudé, S., 1999. Catalyse d'ozonation pour le traitement de l'eau. Thèse. Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Everett, D.H., 1971. IUPAC manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units Appendix ii Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Presented at the IUPAC Council at Washington DC, USA.
- Fan, X., Restivo, J., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Lapkin, A.A., 2014. The role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in the catalytic ozonation of atrazine. *Chem. Eng. J.* 241, 66–76. doi:10.1016/j.cej.2013.12.023
- Faria, P.C.C., Monteiro, D.C.M., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., 2009. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. *Chemosphere* 74, 818–824. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.10.016
- Farines, V., 2001. Mise en œuvre d'un procédé d'ozonation catalytique pour l'élimination des polluants organiques dans l'eau. INP Toulouse, Toulouse.
- Flyborg, L., Björnlén, B., Persson, K.M., 2010. Can treated municipal wastewater be reused after ozonation and nanofiltration? Results from a pilot study of pharmaceutical removal in Henriksdal WWTP, Sweden. *Water Sci. Technol.* 61, 1113. doi:10.2166/wst.2010.029
- Fontanier, V., 2003. Mise au point d'un procédé d'ozonation catalytique pour le traitement des effluents aqueux – Application à l'industrie papetière. INP Toulouse, Toulouse.
- Fontanier, V., Farines, V., Albet, J., Baig, S., Molinier, J., 2006. Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. *Water Res.* 40, 303–310. doi:10.1016/j.watres.2005.11.007
- Fontanier, V., Farines, V., Albet, J., Baig, S., Molinier, J., 2005. Oxidation of Organic Pollutants of Water to Mineralization by Catalytic Ozonation. *Ozone Sci. Eng.* 27, 115–128. doi:10.1080/01919510590925239
- Foussard, J.-N., Debellefontaine, H., 2000. Thermodynamics basis for the solubility and diffusivity of ozone in water. Presented at the International specialised symposium, IOA European, African, Asian, Australasian group, Toulouse (France).
- Freundlich, H.M.F., 1906. Concerning adsorption in solutions. Über die adsorption in lösungen. *Z. Für Phys. Chem.* 57, 385–470.
- Fujita, H., Izumi, J., Sagehashi, M., Fujii, T., Sakoda, A., 2004. Decomposition of trichloroethene on ozone-adsorbed high silica zeolites. *Water Res.* 38, 166–172. doi:10.1016/S0043-1354(03)00392-0
- Garcia-Maldonado, J.G., 2005. Effet des caractéristiques physiques des matériaux sur l'hydrodynamique et le transfert de matière des lits fixes fonctionnant à co-courant ascendant de gaz et de liquide. Toulouse.
- Garrison, A.W., Pope, J.D., Allen F.R., 1976. GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In: Keith, C.H. (Ed.), *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. pp. 517 – 556, Chapitre 30.
- Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G.V., Lee, Y., Pisarenko, A., Trenholm, R.A., von Gunten, U., Wert, E.C., Snyder, S.A., 2012. Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water Res.* 46, 6257–6272. doi:10.1016/j.watres.2012.08.037
- Gerrity, D., Gamage, S., Holady, J.C., Mawhinney, D.B., Quiñones, O., Trenholm, R.A., Snyder, S.A., 2011. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. *Water Res.* 45, 2155–2165. doi:10.1016/j.watres.2010.12.031
- Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9, 335–352. doi:10.1080/01919518708552148
- Gonçalves, A.G., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., 2012. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways. *J. Hazard. Mater.* 239-240, 167–174. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.08.057

- Gracia, R., 2000. TiO<sub>2</sub>-catalysed ozonation of raw Ebro river water. *Water Res.* 34, 1525–1532. doi:10.1016/S0043-1354(99)00297-3
- Gracia, R., Aragües, J.L., Ovelleiro, J.L., 1996. Study of the Catalytic Ozonation of Humic Substances in Water and Their Ozonation Byproducts. *Ozone Sci. Eng.* 18, 195–208. doi:10.1080/01919519608547326
- Gracia, R., Aragües, J.L., Ovelleiro, J.L., 1998. Mn(II)-catalysed ozonation of raw Ebro river water and its ozonation by-products. *Water Res.* 32, 57–62. doi:10.1016/S0043-1354(97)00188-7
- Guzman-Perez, C.A., Soltan, J., Robertson, J., 2011. Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* 79, 8–14. doi:10.1016/j.seppur.2011.02.035
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36, 357–393. doi:10.1016/S0045-6535(97)00354-8
- Hill, G.R., 1948. Kinetics, Mechanism, and Activation Energy of the Cobaltous Ion Catalyzed Decomposition of Ozone. *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1306–1307. doi:10.1021/ja01184a003
- Ho, Y., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.* 76, 332–340. doi:10.1205/095758298529696
- Hoigné, J., Bader, H., 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research* 10, 377–386. doi:10.1016/0043-1354(76)90055-5
- Hoigné, J., Bader, H., 1978. Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater : a reaction kinetic approach. *Progress in Water Technology* 10, 657–671.
- Hoigné, J., Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water— I. *Water Res.* 17, 173–183. doi:10.1016/0043-1354(83)90098-2
- Hoigné, J., Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water— II. *Water Research* 17, 185–194. doi:10.1016/0043-1354(83)90099-4
- Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C.S., Ort, C., Singer, H., von Gunten, U., Siegrist, H., 2009. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7862–7869. doi:10.1021/es9014629
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.-Y., von Gunten, U., 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1016–1024. doi:10.1021/es025896h
- Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U., 2005. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4290–4299. doi:10.1021/es048396s
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., Gamal El-Din, M., 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone Sci. Eng.* 28, 353–414. doi:10.1080/01919510600985937
- Ikhlaq, A., Brown, D.R., Kasprzyk-Hordern, B., 2014. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* 154-155, 110–122. doi:10.1016/j.apcatb.2014.02.010
- Jin, X., 2012. Quantitative Structure-Property Relationships Modeling of Rate Constant of Selectec Micropollutants in Drinking Water Treatment Using Ozonation and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Université de Waterloo, Canada.
- Jjemba, P.K., 2002. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review. *Agric. Ecosyst. Environ.* 93, 267–278. doi:10.1016/S0167-8809(01)00350-4
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T., Siegrist, H., 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.* 39, 3139–3152. doi:10.1016/j.watres.2005.05.031
- Kababji, A.H., Joseph, B., Wolan, J.T., 2009. Silica-Supported Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Effects of Calcination Temperature and Support Surface Area on Cobalt Silicate Formation. *Catal. Lett.* 130, 72–78. doi:10.1007/s10562-009-9903-4

- Karpel Vel Leitner, N., Delouane, B., Legube, B., Luck, F., 1999. Effects Of Catalysts During Ozonation Of Salicylic Acid, Peptides And Humic Substances In Aqueous Solution. *Ozone Sci. Eng.* 21, 261–276. doi:10.1080/01919519908547240
- Kasprzyk-Hordern, B., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B Environ.* 46, 639–669. doi:10.1016/S0926-3373(03)00326-6
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment – Forensic applications of environmental data. Part 1: Estimation of the usage of drugs in local communities. *Environ. Pollut.* 157, 1773–1777. doi:10.1016/j.envpol.2009.03.017
- Kasprzyk-Hordern, B., Raczyk-Stanisławiak, U., Świetlik, J., Nawrocki, J., 2006. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. *Appl. Catal. B Environ.* 62, 345–358. doi:10.1016/j.apcatb.2005.09.002
- Lagergren, S., 1898. About Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.* 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002
- Larachi, L., 1991. Les réacteurs triphasiques à lit fixe à co-courant vers le bas et vers le haut de gaz et de liquide. Etude de l'influence de la pression sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide (Thèse de doctorat INPL). Nancy, France.
- Larsen, T.A., Lienert, J., Joss, A., Siegrist, H., 2004. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Biotechnol.* 113, 295–304. doi:10.1016/j.jbiotec.2004.03.033
- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A.E., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R.A., Wert, E.C., Snyder, S.A., von Gunten, U., 2013. Prediction of Micropollutant Elimination during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: Use of Kinetic and Water Specific Information. *Environ. Sci. Technol.* 47, 5872–5881. doi:10.1021/es400781r
- Legay, C., 1998. Ozonation catalytique des polluants organiques pour le traitement de l'eau. INPT, Toulouse.
- Legube, B., 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal. Today* 53, 61–72. doi:10.1016/S0920-5861(99)00103-0
- Legube, B., Guyon, S., Sugimitsu, H., Dore, M., 1986. Ozonation du naphtalene en milieu aqueux—I. Consommation d'ozone et produits de réaction. *Water Res.* 20, 197–208. doi:10.1016/0043-1354(86)90009-6
- Lewis, W.K., Whitman, W.G., 1924. Principles of Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.* 16, 1215–1220. doi:10.1021/ie50180a002
- Li, H., Huang, Y., Cui, S., 2013. Removal of alachlor from water by catalyzed ozonation on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> honeycomb. *Chem. Cent. J.* 7, 143. doi:10.1186/1752-153X-7-143
- Li, W., Qiang, Z., Zhang, T., Cao, F., 2012. Kinetics and mechanism of pyruvic acid degradation by ozone in the presence of PdO/CeO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* 113–114, 290–295. doi:10.1016/j.apcatb.2011.11.049
- Lin, J., Kawai, A., Nakajima, T., 2002. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone. *Appl. Catal. B Environ.* 39, 157–165. doi:10.1016/S0926-3373(02)00081-4
- Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M., Andersson, B.A.V., 2005. Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden. *Environmental Science & Technology* 39, 3421–3429. doi:10.1021/es048143z
- López-López, A., Pic, J.-S., Benbelkacem, H., Debellefontaine, H., 2007. Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46, 649–655. doi:10.1016/j.cep.2006.08.010
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.065
- Lv, A., Hu, C., Nie, Y., Qu, J., 2010. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* 100, 62–67. doi:10.1016/j.apcatb.2010.07.011
- Lynch, J. (Ed.), 2001. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Publications de l'Institut français du pétrole. Technip, Paris, France.

- Ma, J., Graham, N.J.D., 1999. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances. *Water Res.* 33, 785–793. doi:10.1016/S0043-1354(98)00266-8
- Ma, J., Graham, N.J.D., 1997. Preliminary Investigation of Manganese-Catalyzed Ozonation for the Destruction of Atrazine. *Ozone Sci. Eng.* 19, 227–240. doi:10.1080/01919519708547303
- Magnuson, M.L., Speth, T.F., 2005. Quantitative Structure–Property Relationships for Enhancing Predictions of Synthetic Organic Chemical Removal from Drinking Water by Granular Activated Carbon. *Environmental Science & Technology* 39, 7706–7711. doi:10.1021/es0508018
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461-462, 480–498. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.034
- Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chevre, N., De Alencastro, F., Rossi, L., 2011. Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne).
- Martin-Ruel, S., Choubert, J.-M., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Coquery, M., 2012. Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Sci. Technol.* 65, 1179. doi:10.2166/wst.2012.943
- Martin-Ruel, S., Esperanza, M., Choubert, J.-M., Valor, I., Budzinski, H., Coquery, M., 2010. On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. *Water Sci. Technol.* 62, 2970. doi:10.2166/wst.2010.989
- Martin-Ruel, S., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miège, C., Madrigal, P.N., Budzinski, H., Le Ménach, K., Lazarova, V., Coquery, M., 2011. On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Sci. Technol.* 63, 2486. doi:10.2166/wst.2011.470
- Masschelein, W.J., 1991. *Ozone et ozonation des eaux*, Tec&Doc. ed.
- Matsuzaki, T., Takeuchi, K., Hanaoka, T., Arakawa, H., Sugi, Y., 1996. Hydrogenation of carbon monoxide over highly dispersed cobalt catalysts derived from cobalt(II) acetate. *Catal. Today* 28, 251–259. doi:10.1016/0920-5861(95)00245-6
- McKay, G. (Ed.), 1996. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. CRC Press, Boca Raton.
- Merle, T., 2009. *Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes* (Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement). Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse.
- Merle, T., Pic, J.S., Manero, M.H., Debellefontaine, H., 2009. Enhanced bio-recalcitrant organics removal by combined adsorption and ozonation. *Water Sci. Technol.* 60, 2921. doi:10.2166/wst.2009.711
- Merle, T., Pic, J.S., Manero, M.H., Mathé, S., Debellefontaine, H., 2010. Influence of activated carbons on the kinetics and mechanisms of aromatic molecules ozonation. *Catal. Today* 151, 166–172. doi:10.1016/j.cattod.2010.03.044
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ. Pollut.* 157, 1721–1726. doi:10.1016/j.envpol.2008.11.045
- Moulijn, J.A., Vav Diepen, A.E., Kapteijn, F., 2001. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? *Appl. Catal. A-Gen.* 3–16
- Muñoz, I., Martínez Bueno, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2010. Environmental and human health risk assessment of organic micro-pollutants occurring in a Spanish marine fish farm. *Environ. Pollut.* 158, 1809–1816. doi:10.1016/j.envpol.2009.11.006
- Myers, A.L., Prausnitz, J.M., 1965. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* 11, 121–127. doi:10.1002/aic.690110125
- Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H., 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Res.* 41, 4373–4382. doi:10.1016/j.watres.2007.06.038
- Nam, S.-W., Choi, D.-J., Kim, S.-K., Her, N., Zoh, K.-D., 2014. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 270, 144–152. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.01.037

- Nawrocki, J., Kasprzyk-Hordern, B., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* 99, 27–42. doi:10.1016/j.apcatb.2010.06.033
- Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., Ovelleiro, J.L., 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere* 71, 97–106. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.10.006
- Ormad, M.P., Miguel, N., Lanao, M., Mosteo, R., Ovelleiro, J.L., 2010. Effect of Application of Ozone and Ozone Combined with Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide in the Removal of Pesticides From Water. *Ozone Sci. Eng.* 32, 25–32. doi:10.1080/01919510903482764
- Paillard, H., Bigot, V., 1994. Procédé et installation d'épuration d'un effluent aqueux par oxydation sur support adsorbant. EP0625482 A1.
- Pak, D., Chang, W., Uhm, S., Han, S., JUNG, K., Cho, S., 1997. Wastewater treatment by catalytic oxydation. Brevet International WO 97/08101.
- Pan, G.Y., Chen, C.-L., Chang, H.-M., Gratzl, J.S., 1984. Studies on Ozone Bleaching. I. The Effect of pH, Temperature, Buffer Systems and Heavy Metal-Ions on Stability of Ozone in Aqueous Solution. *J. Wood Chem. Technol.* 4, 367–387. doi:10.1080/02773818408070655
- Piera, E., Calpe, J.C., Brillas, E., Domènech, X., Peral, J., 2000. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> and Fe(II)/UVA/O<sub>3</sub> systems. *Appl. Catal. B Environ.* 27, 169–177. doi:10.1016/S0926-3373(00)00149-1
- Pocostales, J.P., Álvarez, P., Beltrán, F.J., 2012. Kinetic modeling of granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent. *Chem. Eng. J.* 183, 395–401. doi:10.1016/j.cej.2011.12.020
- Pocostales, J.P., Alvarez, P.M., Beltrán, F.J., 2010. Kinetic modeling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water. *Chem. Eng. J.* 164, 70–76. doi:10.1016/j.cej.2010.08.025
- Pocostales, P., Álvarez, P., Beltrán, F.J., 2011. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chem. Eng. J.* 168, 1289–1295. doi:10.1016/j.cej.2011.02.042
- Pontlevoy, F., A. Audirac, N. Karpel Vel Leitner, Vasse, J.-C., Deliane, F., 2014. Catalyseur solide pour ozonation catalytique de composés organiques en milieu aqueux. WO 2014023922 A1.
- Prados, M., Paillard, H., Roche, P., 1995. Hydroxyl Radical Oxidation Processes For The Removal Of Triazine From Natural Water. *Ozone Sci. Eng.* 17, 183–194. doi:10.1080/01919519508547545
- Qu, J., Li, H., Liu, H., He, H., 2004. Ozonation of alachlor catalyzed by Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in water. *Catal. Today* 90, 291–296. doi:10.1016/j.cattod.2004.04.032
- Quinones, I., Guichon, G., 1996. Derivation and application of a Jovanovic-Freunlich isotherm model for single component-adsorption on heterogeneous surface. *J. Colloid Interface Sci.* 62, 206–216.
- Real, F.J., Benitez, F.J., Acero, J.L., Sagasti, J.J.P., Casas, F., 2009. Kinetics of the Chemical Oxidation of the Pharmaceuticals Primidone, Ketoprofen, and Diatrizoate in Ultrapure and Natural Waters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 3380–3388. doi:10.1021/ie801762p
- Renault, F., Morin-Crini, N., Gimbert, F., Badot, P.-M., Crini, G., 2008. Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 99, 7573–7586. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.011
- Reungoat, J., 2007. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels (Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement). Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse.
- Rhouma, M., 2013. Procédé et réacteur de mise en contact gaz/liquide par dispersion, et applications. FR2965805.
- Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* 75, 33–51. doi:10.1016/j.envint.2014.10.027
- Rischbieter, E., Stein, H., Schumpe, A., 2000. Ozone Solubilities in Water and Aqueous Salt Solutions. *J. Chem. Eng. Data* 45, 338–340. doi:10.1021/je990263c
- Rivas, F.J., Sagasti, J., Encinas, A., Gimeno, O., 2011. Contaminants abatement by ozone in secondary effluents. Evaluation of second-order rate constants. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86, 1058–1066. doi:10.1002/jctb.2609
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2002. Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Appl. Catal. B Environ.* 39, 319–329. doi:10.1016/S0926-3373(02)00117-0

- Rogers, H.R., 1996. Sources, behaviour, and fate of organic contaminants during sewage treatment. *Sci. Total Environ.* 185, 3–26.
- Rosal, R., Gonzalo, M.S., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., García-Calvo, E., 2010. Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnOx/SBA-15 in a fixed bed reactor. *Chem. Eng. J.* 165, 806–812. doi:10.1016/j.cej.2010.10.020
- Rosal, R., Rodríguez, A., Gonzalo, M.S., García-Calvo, E., 2008. Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide. *Appl. Catal. B Environ.* 84, 48–57. doi:10.1016/j.apcatb.2008.03.003
- Roth, J.A., Sullivan, D.E., 1981. Solubility of ozone in water. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 20, p.137–140.
- Rousselot, O., Rocher, V., 2012. Le SIAAP face à la problématique micropolluants, présentation journée OIE. Presented at the Journée OIE, p. 29 p.
- Roustan, M., 2003, Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, Tec. et Doc. ed. Paris.
- Sacher, F., Lange, F., Brauch, H., 2001. Pharmaceuticals in groundwaters. Analytical methods of a monitoring program in Baden-Württemberg. *J. Chromatogr. A* 938, 199–210.
- Sagehashi, M., Shiraishi, K., Fujita, H., Fujii, T., Sakoda, A., 2005. Ozone decomposition of 2-methylisoborneol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation. *Water Res.* 39, 2926–2934. doi:10.1016/j.watres.2005.04.039
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A., 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 65, 725–759. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.026
- Schröder, H.F., José, H.J., Gebhardt, W., Moreira, R.F.P.M., Pinnekamp, J., 2010. Biological wastewater treatment followed by physicochemical treatment for the removal of fluorinated surfactants. *Water Sci. Technol.* 61, 3208. doi:10.2166/wst.2010.917
- Sein, M.M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T.C., Golloch, A., Sonntag, C. von, 2008. Oxidation of Diclofenac with Ozone in Aqueous Solution. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6656–6662. doi:10.1021/es8008612
- Sekiguchi, K., Sanada, A., Sakamoto, K., 2003. Degradation of toluene with an ozone-decomposition catalyst in the presence of ozone, and the combined effect of TiO<sub>2</sub> addition. *Catal. Commun.* 4, 247–252. doi:10.1016/S1566-7367(03)00047-5
- Silverstein, R.M., Basler, G.C., Morill, T.C., 1998. *Identification Spectrométrie de Composés Organiques*, De Boeck University. ed. Paris.
- Sing, K., 1985. Reporting physisorption data for gas-solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem* 54:2201-2218.
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202, 156–181. doi:10.1016/j.desal.2005.12.052
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M., Martin, S., Bruchet, A., Coquery, M., Budzinski, H., 2011. Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Tech. Sci. Méthodes* 63–77. doi:10.1051/tsm/201101063
- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Sci. Total Environ.* 329, 99–113. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.03.015
- Stamm, C., Alder, A.C., Fenner, K., Hollender, J., Krauss, M., McArdell, C.S., Ort, C., Schneider, M.K., 2008. Spatial and Temporal Patterns of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review. *Geogr. Compass* 2, 920–955. doi:10.1111/j.1749-8198.2008.00104.x
- Sui, M., Xing, S., Sheng, L., Huang, S., Guo, H., 2012. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *J. Hazard. Mater.* 227-228, 227–236. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.039
- Sun, C., Berg, J.C., 2003. A review of the different techniques for solid surface acid–base characterization. *Adv. Colloid Interface Sci.* 105, 151–175. doi:10.1016/S0001-8686(03)00066-6
- Sun, L.M., Meunier, F., 2003. Adsorption : aspects théoriques. *Tech. Ing. J* 2730.
- Tamtam, F., Lebot, B., Eurin, J., Mercier, F., Tiphagne-Larcher, K., Desportes, A., Chevreuil, M., 2007. Étude des sources et du devenir de deux antibiotiques dans les eaux de la Seine : l'acide oxolinique et le sulfaméthoxazole. *European journal of water quality* 38, 155–168. doi:10.1051/wqual/2007005



- Tan, I.A.W., Hameed, B.H., 2010. Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Desorption Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *J. Appl. Sci.* 10, 2565–2571. doi:10.3923/jas.2010.2565.2571
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., Metcalf & Eddy (Eds.), 2003. *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 4th ed. ed, McGraw-Hill series in civil and environmental engineering. McGraw-Hill, Boston.
- Ternes, T., Bonerz, M., Schmidt, T., 2001. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 938, 175–185. doi:10.1016/S0021-9673(01)01205-5
- Ternes, T.A., 2001. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* 20, 419–434. doi:10.1016/S0165-9936(01)00078-4
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the occasion of his 70th birthday.1. *Water Res.* 32, 3245–3260. doi:10.1016/S0043-1354(98)00099-2
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855–3863. doi:10.1021/es015757k
- Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.* 37, 1976–1982. doi:10.1016/S0043-1354(02)00570-5
- Tong, S., Liu, W., Leng, W., Zhang, Q., 2003. Characteristics of MnO<sub>2</sub> catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. *Chemosphere* 50, 1359–1364. doi:10.1016/S0045-6535(02)00761-0
- Turpin, J.L., Huntington, R.L., 1967. Prediction of pressure drop for two-phase, two-component concurrent flow in packed beds. *AIChE Journal* 13, 1196–1202. doi:10.1002/aic.690130630
- Vallejo, M., Fresnedo San Román, M., Ortiz, I., Irabien, A., 2015. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. *Chemosphere* 118, 44–56. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.05.077
- Vieno, N., 2007. Occurrence of pharmaceuticals in Finnish Sewage treatment plants, surface waters and their elimination in drinking water treatment processes. *Tampereen Tek. Yliopisto* 666.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., D' Ischia, M., 2004. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Water Res.* 38, 414–422. doi:10.1016/j.watres.2003.09.028
- Volk, C., Roche, P., Joret, J.-C., Paillard, H., 1997. Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution. *Water Res.* 31, 650–656. doi:10.1016/S0043-1354(96)00302-8
- von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467. doi:10.1016/S0043-1354(02)00457-8
- von Gunten, U., Laplanche, A., 2000. Oxidation and disinfection with ozone, an overview., in: *Fundamentals and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design*. Presented at the International Specialized Symposium IOA 2000, Toulouse (France).
- von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment, from basic principles to application*. IWA publishing.
- Wallis, G.B., 1969. *One-dimensional two-phase flow*. Stanford University.
- Wang, S.-J., Ma, J., Yang, Y.-X., Zhang, J., Liang, T., 2011. Degradation and Transformation of Organic Compounds in Songhua River Water by Catalytic Ozonation in the Presence of TiO<sub>2</sub>/Zeolite. *Ozone Sci. Eng.* 33, 236–242. doi:10.1080/01919512.2011.560561
- Webb, S., Ternes, T., Gibert, M., Olejniczak, K., 2003. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. *Toxicol. Lett.* 142, 157–167. doi:10.1016/S0378-4274(03)00071-7
- Weber, W., Morris, J.C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–60.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6649–6663. doi:10.1021/es0484799

- Wick, A., 2011. Occurrence and fate of emerging organic micropollutants in biological wastewater treatment. Université Koblenz-Landau.
- Xiao, H., Liu, R., Zhao, X., Qu, J., 2008a. Enhanced degradation of 2,4-dinitrotoluene by ozonation in the presence of manganese(II) and oxalic acid. *J. Mol. Catal. Chem.* 286, 149–155. doi:10.1016/j.molcata.2008.02.013
- Xiao, H., Liu, R., Zhao, X., Qu, J., 2008b. Effect of manganese ion on the mineralization of 2,4-dichlorophenol by ozone. *Chemosphere* 72, 1006–1012. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.04.030
- Yang, S., Cheng, J., Sun, J., Hu, Y., Liang, X., 2013. Defluorination of Aqueous Perfluorooctanesulfonate by Activated Persulfate Oxidation. *PLoS ONE* 8, e74877. doi:10.1371/journal.pone.0074877
- Yang, X., 1990. Etude de la rétention liquide dans les réacteur à lit fixe avec écoulement ascendant de gaz et de liquide. *Entropie* 35–44.
- Yang, X.L., Euzen, J.P., Wild, G., 1990. Etude de la perte de pression dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement à co-courant ascendant de gaz et de liquide. *Entropie* 35–44.
- Yang, Y., Cao, H., Peng, P., Bo, H., 2014. Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO<sub>2</sub> as catalyst. *J. Hazard. Mater.* 279, 444–451. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.07.035
- Yu, Y., Monera, O.D., Hodges, R.S., and Privalov, P.L. 1996. Investigation of electrostatic interactions in two-stranded coiled-coils through residue shuffling. *Biophys. Chem.* 59 299–314.
- Yunrui, Z., Wanpeng, Z., Fudong, L., Jianbing, W., Shaoxia, Y., 2007. Catalytic activity of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution. *Chemosphere* 66, 145–150. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.04.087
- Zgheib, S., 2009. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l’usage du territoire (Docteur de l’école nationale des ponts et chaussées).
- Zhang, T., Li, W., Croué, J.-P., 2012. A non-acid-assisted and non-hydroxyl-radical-related catalytic ozonation with ceria supported copper oxide in efficient oxalate degradation in water. *Appl. Catal. B Environ.* 121–122, 88–94. doi:10.1016/j.apcatb.2012.03.021
- Zietzschmann, F., Altmann, J., Hannemann, C., Jekel, M., 2015. Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Res.* 83, 52–60. doi:10.1016/j.watres.2015.06.017
- Zimmermann, S.G., Wittenwiler, M., Hollender, J., Krauss, M., Ort, C., Siegrist, H., von Gunten, U., 2011. Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. *Water Res.* 45, 605–617. doi:10.1016/j.watres.2010.07.080

## **Résumé**

Les micropolluants peuvent engendrer des effets néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine, même à des concentrations infimes. Les procédés conventionnels de traitement des eaux résiduaires urbaines ne sont pas suffisamment efficaces pour l'élimination de l'ensemble de ces composés. L'utilisation de procédés tertiaires s'avère nécessaire et les procédés d'oxydation avancée semblent constituer une alternative prometteuse. Les travaux menés au cours de cette thèse ont pour objectif d'étudier l'applicabilité du procédé d'ozonation catalytique TOCCATA® au traitement avancé d'eaux résiduaires urbaines pour le contrôle des émissions en micropolluants. Ce travail couvre en premier lieu la détermination des propriétés physico-chimiques, structurales et de réactivité de deux catalyseurs et l'optimisation de leur conditionnement pour le procédé d'ozonation catalytique. La caractérisation hydrodynamique du réacteur à co-courant ascendant triphasique en lit fixe utilisé pour la mise en œuvre du procédé a été également réalisée. Les processus élémentaires impliqués dans le procédé ont ensuite été étudiés séparément : transfert gaz-liquide, adsorption, ozonation simple et interaction ozone/matériau. Enfin l'ozonation catalytique a été étudiée vis-à-vis de l'élimination de la matière organique des eaux usées réelles. L'ozonation catalytique se montre moins sélective que l'ozonation simple et améliore le procédé en termes de transfert d'ozone et d'élimination du carbone organique. Des mécanismes et des lois cinétiques pour chacun des processus élémentaires ont été déterminés et une loi de vitesse globale de premier ordre pour le procédé d'ozonation catalytique est proposée. L'étude de l'influence de différentes variables opératoires (débits liquides et gazeux, dose d'ozone...) a été effectuée en vue de l'optimisation du procédé. L'investigation a ensuite été élargie à l'élimination de micropolluants spécifiques (carbamazépine, diuron, kétoprofène, diclofenac, naphthalène) appliquée à des eaux synthétiques, ainsi qu'à des eaux résiduaires urbaines réelles. La plupart des composés sont dégradés après application d'une faible dose d'ozone par le procédé d'ozonation catalytique TOCCATA®. L'étude des propriétés des micropolluants et de leur affinité avec le système d'ozonation catalytique a permis d'expliquer leurs comportements.

## **Mots clés**

Ozone, oxydation, adsorption, procédé d'oxydation avancée, ozonation catalytique, catalyse hétérogène, eaux usées urbaines, micropolluants, traitement de l'eau

## **Abstract**

Micropollutants can cause negative effects on the environment and on human health, even at low concentrations. Conventional urban wastewater treatment plants are not efficient enough to eliminate all of these compounds. The use of tertiary processes such as advanced oxidation processes seems therefore to be a promising alternative. This thesis aimed to study the application of the TOCCATA® catalytic process to urban wastewaters treatment in order to control micropollutant emissions. This work first focused on physico-chemical, structural and reactional properties of two catalysts and on the optimization of their conditioning for the use in the catalytic process. The hydrodynamic characterisation of the fixed bed triphasic co-current upflow reactor used for this study was realized. Elementary processes involved in the process were studied separately: gas-liquid transfer, adsorption, single ozonation, ozone/catalyst interactions. Catalytic ozonation was then investigated for the elimination of organic matter contained in real urban wastewaters. Catalytic ozonation appeared to be less selective than single ozonation and to improve the process in terms of ozone transfer and organic carbon removal efficiency. Mechanisms and kinetic laws were determined for each elementary process and a global first order kinetic law was proposed for catalytic ozonation. The study of various operating conditions (liquid and gas flows, ozone dose ...) was conducted in order to optimize the process efficiency.

Investigations were then extended towards specific micropollutants elimination (carbamazepine, diuron, ketoprofen, diclofenac, naphthalene) onto synthetic waters as well as real urban wastewaters. Most of the compounds were eliminated with low dose ozonation by the TOCCATA® catalytic ozonation process. The properties of the micropollutants and their affinities with the catalytic ozonation system were studied in order to explain their behaviours.

## **Keywords**

Ozone, oxidation, adsorption, advanced oxidation processes, catalytic ozonation, heterogeneous catalysis, urban wastewaters, micropollutants, wastewater treatment